

УДК 544
ББК 24.72
Ж 33

Ош мамлекеттик университетинин Окумуштуулар Кеңешинин
2007-жылдын 28-ноябрындагы №3-жыйынынын
чечими менен басмага сунушталган.

Рецензент: химия илимдердин доктору, профессор Алтыбаева Д.Т.

Жапаров Т.Ж., Жапаров Ө.Т.
Ж 33 Жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясы: Жогорку
окуу жайларынын студенттери үчүн окуу китеби.
– Ош: ОшМУ, 2008. - 258 б.

ISBN 978-9967-03-441-9

Жогорку окуу жайлардын студенттери үчүн даярдалган бул китеп университеттердин химия, биология, экология, медицина жана технология багытындагы адистиктердин программасына ылайык түзүлгөн. Ошондой эле полимерлер химиясы боюнча жалпы түшүнүк алуучу окурмандар үчүн да абдан керектүү. Бул окуу китеби бүгүнкү күндөгү химия илимине коюлган бардык талаптарга жооп берет.

Ж 1708000000-08

УДК 544
ББК 24.72

ISBN 978-9967-03-441-9

© Жапаров Т.Ж., Жапаров Ө.Т., 2008

Авторлордон сөз башы

Жогорку молекулалуу кошулмалар химиясы илимдин башка тармактарына салыштырмалуу абдан тез өнүгө баштаган бөлүктөрүнөн болуп саналат. XIX кылымдын 30-жылдарынан баштап полимерлер химиясы химия илиминин бир бөлүгү болуп эсептелип, азыркы кезде өсүүнүн эң жогорку деңгеелине жетти. Заман талабына жараша, азыркы кезде эл чарбасын полимерсиз элестетүү кыйын. Андыктан химия предмети окутулуучу бардык жогорку окуу жайларынан окуу программаларына полимерлер химиясын киргизүү зарылчылыгы келип чыкты. Тилеке каршы жогорку окуу жайларынын көпчүлүгүндө полимерлер химиясы окутулбагандыгы өкүнүчтүү. Окутулса дагы үстүртөн, кыскартылган түрдө, жалпы жана органикалык химия курстарында берилет. Полимерлер химиясын тереңиреек окутуу үчүн, кыскартылып, түшүнүктүү жазылган «Жогоркуу молекулалуу кошулмалар химиясы» окуу китеби болсо жакшы болор эле. Ушул ой толгоолордун натыйжасында полимерлер химиясы боюнча окуу китебин жазууну автор алдына максат кылып койду. Бул окуу китеп педагогикалык институттардын жана университеттердин химико-биологиялык факультеттери жана башка окуу жайлардын студентдери үчүн пайдалуу болот деген ишенимдебиз. Себеби, жогорку молекулалуу кошулмалар химиясы боюнча кыргыз тилинде жазылган окуу китеби жок болгондуктан, айыл-кыштактардан келген студенттерге орус тилиндеги китептерди өздөштүрүү кыйынчылыкты туудурат. Мына ушул жактарды эске алып, автор аракетинин жетишинче кыргыз тилинде ушул окуу китепди даярдады. Окуу китептин мазмунунун негизин Ош

мамлекеттик университетинде көп жылдар бою окулган жогорку молекулалуу кошулмалар химиясы боюнча лекциялар курсу түздү. Бул окуу китеп келечектеги мугалимдердин полимерлер дүйнөсү жана алардын өнөр жайларда колдонуулары, полимерлердин пайда болуусундагы негизги химиялык схемалар менен терең таанышуусунда пайдасы бар деп ойлойбуз. Сунуш кылынып жаткан жогорку молекулалуу кошулмалар химиясы – окуу китеби азыркы жогорку окуу жайлардын студентдери үчүн кыргыз тилинде жетишбей жаткан окуу адабияттарын толуктайт жана жогорку квалификациялуу адистерди даярдоодо чоң көмөк көрсөтөт деп эсептейбиз.

Бул окуу китебинин түзүлүшүндө, андагы айрым кубулуштарды талкуулоодо, химиялык терминдерди колдонууда кемчилдиктер жок деген ойдон алыспыз. Ошондуктан окуучулардын бул китеп жөнүндөгү ой-пикирлерин авторлор тарабынан алкыш менен кабыл алышат.

Т. Жапаров

О. Жапаров

Кириш сөз

Жогорку молекулалуу кошулмалар химиясы эң тез өнүккөн илимдин тармактарынын бир бөлүгүнө кирет. Жогорку молекулалар химиясы өз алдынча илим катарында XIX кылымдын 30-жылдарында пайда болуп, азыркы убакта өнүгүүнүн эң жогорку деңгелине жетти.

Негизги өнөр жай тармактары болгон резинаны иштеп чыгаруу, пластмасса, химиялык булалар жана пленкаларды алуу, лактарды, клейлерди, электроизоляциялык материалдарды, кагаздарды өндүрүү - булардын бардыгы жогорку молекулалуу кошулмалар экендиги белгилүү. Азыркы кезде жогорку молекулалуу кошулмалардын материалдары эл чарбасынын бардык тармактарында колдонулууда. Ушуга байланыштуу, барган сайын химияга жана жогорку молекулалуу кошулмалардын технологиясынын химиясына коюлган талаптар да өсүүдө. Жогорку молекулалуу кошулмалар химиясы жана алардын технологиясы жалпы жана органикалык эмес, органикалык, физикалык жана коллоидик химия сыяктуу эле өнөр жайлардын бардык тармактарында: целлюлозанын, пластмассалардын, каучуктун, резинанын, булалардын химиясы жана технологиясы пайда болду. Жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясынын бул тармактары боюнча негиздөөчү окумуштуулар: - Г. Штаудингер, В. А. Каргин, Г. Марк, П. П. Шорыгин, В.В. Коршак, В. Коррозерс, А.П. Александров, П. Флори, С. С Медведьев, Е. Гута, В. Кун, П.П Кобеко ж.б.

Глава 1. Жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясына жалпы түшүнүк

Жогорку молекулалуу кошулмалар деп, заттын молекулалык салмагы 5000-ден жогору болгон кошулмалар аталат. Ал эми заттын молекулалык салмагы 500-дөн төмөн болсо, төмөнкү молекулалуу кошулмалар деп аталат. Заттын молекулалык салмагы 500-дон 5000ге чейинкилерин аралык заттарга кээде төмөнкү кичине молекулалуу заттарга кошулат. Жогорку молекулалуу кошулмалардын молекулалык массалары миллионго жеткендиктен, кээде андан да көп болгондуктан мындай кошулмаларды - макромолекулалык кошулмалар - алардын химиясы макромолекулалык кошулмалар химиясы деп аталат. Жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясынын негизги мааниси - төмөнкү молекулалуу кошулмалардан айырмачылыгы, закон ченемдүүлүгү, жогорку молекулалуу кошулмаларды пайда кылуусундагы химиялык методдор жана көп сандагы молекулалардагы атомдордун кошулуу тартиби болуп саналат.

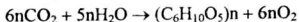
Табигый полимерлер, б.а. жогорку молекулалуу кошулмалар органикалык эмес жана органикалык болуп экиге бөлүнөт.

1. Табигый органикалык полимерлер.

Жогорку молекулалуу табигый полимерлер жаратылыштын негизин түзүшөт. Аларга өсүмдүктөр дүйнөсүнүн составындагы целлюлоза, крахмал, лигнин, пектиндик заттары таандык. Пахтанын, жыгачтын, кендирдин эң сонун механикалык касиеттерин берүүчүлөр болуп алардын составындагы жогорку молекулалуу полисахариддер - целлюлозалар болушат. Ал эми буудайдын, кара буудайдын, арпанын, сулунун, күрүчтүн,

жүгөрүнүн жана картошканын негизги составдык бөлүгү крахмалдан турат.

Чым көң, күрөң көмүр, таш көмүр өсүмдүктөрдүн ткандарынын геологиялык айланууларынын продуктысы болгон жогорку молекулалуу кошулмалар целлюлоза жана лигнинден турат. Өсүмдүктөр дүйнөсү жогорку молекулалуу кошулмалар - полисахариддерди жана лигниндерди биологиялык жактан синтездөөчү фабрика сыяктуу сезилет. Бул процесстин башталышындагы баштапкы сырьё болуп, составында углероду бар кошулмалардын кычкылдануусунун продуктысы болгон углероддун кош оксиди болуп саналат. Өсүмдүктөрдүн ассимиляция процесинин натыйжасында углерод кош оксиди жогорку молекулалуу кошулма - полисахарид-целлюлозага айланат. Бул айлануунун натыйжасында жер шарында углероддун балансы сакталып турат.



Жаныбарлар дүйнөсүнүн негизи да жогорку молекулалуу кошулмалардан - белоктук заттардан турат. Аларга: булчуң эт, бириктирүүчү ткандар, мээ, кан, тери, чач, жүн, мүйүз жана туяктар мисал болот. Алар негизинен жогорку молекулалуу кошулмалар - белоктук заттардан турары төмөнкү 1.1. таблицада берилген.

Адам өзүнүн керектөөсүндө жаныбарлардан алынган материалдарды кеңири керектейт. Аларга, тамак - азыктары болгон - этти, сүттү, кийим-кече үчүн жүндү, терини жана булардын барысынын негизи болгон белоктук заттарды пайдаланышат. Белоктук заттардын негизги мааниси адам баласынын жашоо процессиндеги манилүү ролду аткарат. Ошондуктан да, Ф. Энгельс тиричилик - бул белоктук денечелердин жашоо жолу деп, өтө так жана даана формулировкалаган.

Таблица 1.1.

Жаныбарлардын организмдеги белоктук заттардын саны.

Заттар	Белоктук заттар	Кургак заттагы белоктун (%)сан мааниси
Адамдын булчун ткандары	Миоген, миозин, глобулин.	70-80
Мээ	Альбумин, глобулин, нейроглобулин	31-51
Кан	Альбумин, глобулин, лецитин	45
Тери	Коллаген, эластин, альбумин	93- 98
Жүн	Кератин	86-88
Сүт	Казеин, альбумин	24

Демек, өсүмдүктөрдүн жана жаныбарлардын организмдеринин жашоосу - бул жогорку молекулалуу углеводдордун же белоктук заттардын пайда болуусу, айлануусу жана ажырашына негизделген.

Жандуу организмдер же жаныбарлар дүйнөсүнүн өнүгүшү жогорку молекулалуу кошулмалардын өзгөрүшү менен тыгыз байланыштагы процесс болот. Жаныбарлар жана өсүмдүк организмдери үчүн фосфор кислотасынын татаал эфирлери болгон канттардан турган жогорку молекулалуу кошулма нуклеин кислотасы чоң мааниге ээ. Нуклеин кислотасы белокту биологиялык жактан синтездөө процессинде катышат. Дезоксирибонуклеин кислотасы белок менен бирдикте клеткада узак убакыт тукум куучулук белгилерди сактайт. Органикалык табигый полимерлердин дагы бир түрү - натуралдык каучукту техникалык жактан колдонуу менен гана чектелет. Бирок техниканын бардык тармактарын резинасыз элестетүү кыйын, мурда жалан гана натуралдык каучукту колдонуп келишсе, XX - кылымдын башталышынан дүйнө жүзү боюнча каучукка болгон

талап абдан жогору болгондуктан, каучуктун ар кандай түрлөрү синтез жолу менен алына баштады.

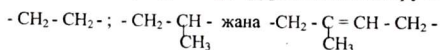
2. Органикалык эмес жогорку молекулалуу кошулмалар да жаратылышта кеңири таралып органикалык полимерлер сыяктуу эле кеңири колдонулууга ээ болууда. Жер кыртышынын составы кремний, алюминий жана жогорку валенттүүлүккө ээ болгон элементтер оксиддеринен туруп, бул кошулмалар макромолекулаларды түзүшөт. Жер кыртышында эң кеңири таралган бул оксиддердин ичинен кремний оксиди (SiO_2) жер шарынын 50% - ин түзсө, калган 60% -и граниттик катмарга ээ болот. Тоо хрусталы: аметист жана таза кремний ангидридинен турат. Полимердик алюминий оксиди $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ жаратылышта корунд минералы деп аталып, ал баалуу минералдар рубин жана сапфир сыяктуу заттар түрүндө кездешет. Слюда, асбест минералдары составы татаал болгон макромолекулалуу кошулмалар.

Элементардык углероддук ар кандай модификациялары – алмаз, графит, карбин, табиятта жогорку молекулалуу кошулмалар түрүндө кездешет. Азыркы кезде жогорку молекулалуу кошулмаларды синтездөөдө алардын жаратылышына карабастан алар органикалыкпы же органикалык эмес кошулмабы алардын түзүлүшүн, касиеттерине карап синтездөө аркылуу закон ченемдүүлүктөрүн үйрөнүшөт.

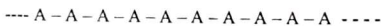
Жогорку молекулалуу кошулмалардын материалдары азыркы кезде автомобиль, авиа, пароход, машина куруу, радиоэлектроника, электроника, курулуш, айыл-чарбасында, медицинада, тамак жана женил өнөр жай тармактарында кеңири колдонууда. Азыркы убактагы синтетикалык жана жаратылыш полимерлеринен даярдалган материалдардын дүйнөлүк чыгарылышы 150 млн.

тоннаны түзүп, кара металлургиянын жалпы өндүрүшүнүн көлөмүнөн да ашып кетти.

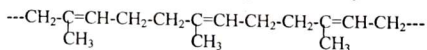
Полимерлер синтездеде турган төмөнкү молекулалуу заттар мономерлер деп аталат. Мисалы: этилен жана пропилен, изопрен мономерлер болуп саналат. Жогорку молекулалуу заттардын (полимерлердин) молекулаларын макромолекулалар (грекче-«макрос» -чоң, узун дегенди билдирет) деп да аташат. Макромолекулаларга мономердин канча молекулалары кошуларын көрсөтүүчү n-саны полимерлешүүнүн даражасы деп аталат. Макромолекулада көп жолу кайталануучу атомдордун группасы структуралык звенолорго кирет. Полиэтилендин, полипропилендин жана полиизопрендин структуралык звенолору төмөнкүдөй болот:



Макромолекуладагы бир нече жолу кайталануучу молекулалардын саны элементардык звено деп аталт. Элементардык звенолрдун жалпы схемасы төмөндөгүдөй:



Мындай түзүлүштөгү жогорку молекулалуу кошулмалар полимерлер деп аталат. Мисалы, табигый каучуктун макромолекуласынын элементардык звеносу төмөнкүдөй болот:



Жогоруда каралган полимерлер өзүнүн геометриялык формасы боюнча сызыктуу полимерлерге кирет, анткени алардын макромолекулаларында звенолору биринин артынан бири ырааттуу тизмек болуп кошулушкан. Сызыктуу молекуланын узундугу анын туурасынан (жоондугунан) миң эсе ашыктык кылат. Мындай молекуланы чоңойтулган түрүндө диаметри 1 мм жана узундугу бир нече метр келген жип катарында элестетүүгө болот. Сызыктуу

структуранын молекулалары түз сызыктуу болбой тургандыгын эске алуу керек. Молекуланын углероддук скелети ийри-буйру түзүлүштө болорун биз билебиз. Мындан сырткары молекулалар ар кандай багыттарда абдан ийилген абалда болот. Ал тургай кээде түйдөк болуп түрүлүп калат.

Полимерлер үчүн молекулалык масса (салмак) жөнүндөгү түшүнүктүн кээ бир өзгөчүлүктөрү болот. Полимерлешүү процессинде макромолекулага мономердин молекулаларынын анчалык туруктуу эмес саны кошулат: бир тизмекке мындай молекулалардан көп, экинчи тизмекке аз кошулат. Ар кандай чоңдуктагы, ар кандай салмактагы макромолекулалар пайда болот. Мына ошондуктан мындай заттар үчүн адатта көрсөтүлүүчү молекулалык салмак - орточо молекулалык салмак гана болуп саналат. Ушул орточо молекулалык салмактан айрым молекулалар салмагы боюнча олуттуу түрдө бу же тигил жакка жылышат. Мисалы, эгерде полимердин молекулалык салмагы 28000 болсо, мында молекулалык салмагы 26000, 28000, 30000 ж.б. болгон молекулалар болушу мүмкүн.

Полимерлердин молекулалык салмагы (M) полимердин даражасы (n) жана элементардык звенонун (мономердин) массасы (m) менен томонкү формула аркылуу байланышкан:

$$M = m \cdot n$$
$$n = M / m$$

Демек, полимердин молекулалык салмагы (M) элементардык звенонун массасы менен полимердин даражасынын көбөйтүндүсүнө барабар болот. Мисалы табигый каучуктун полимерлешүүсүнүн даражасы $n=2500$ элементардык звеносунун массасы $m=68$ болсо, анда табигый каучуктун молекулалык салмагы:

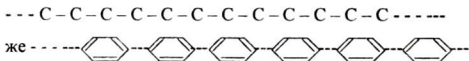
$$M=2500 \cdot 68=170.000$$

$$n=M / m. \quad n=170.000 / 68=2500.$$

1.1. Жогорку молекулалуу кошулмалардын классификациясы

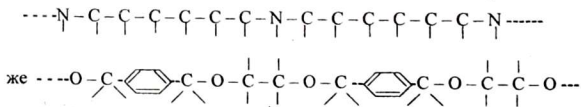
Бардык жогорку молекулалуу кошулмалар негизги чынжырдын түзүлүшү боюнча эки класска бөлүнөт:

1. Жогорку молекулалуу кошулмалардын негизги чынжыры бирдей атомдордон мисалы, углерод атомдорунан турса карбоцептик полимерлер деп аталат.



Молекуладагы негизги чынжырдын углерод атомдору водород атомдору же башка атомдор группасы менен байланышы мүмкүн. Табигый органикалык полимерлерден: карбоцептик полимерлерге табигый каучук, ал эми органикалык эмес полимерлерге элементардык углероддун бардык модификациялары - аморфтук углерод алмаз, графит жана карбин кирет. Синтетикалык карбоцептик полимерлерге бардык чектүү, чексиз жана ароматтык жогорку молекулалуу углеводороддор кирет.

2. Эгерде жогорку молекулалуу кошулмалардын негизги чынжырынын составына эки же андан көп ар түрдүү элементтер, мисалы; углерод жана кислород, углерод жана азот, углерод жана күкүрт, кремний жана кислород кирсе - бул полимерлер гетероцептик полимерлер классына кирет. Мисалы аларга:

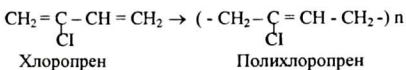
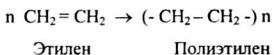
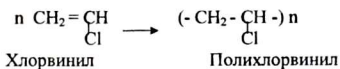


Гетероцептик органикалык полимерлерге: табигый жогорку молекулалуу кошулмалар - белоктор, нуклеин кислоталары, целлюлоза, лигнин ж.б кирет. Ал эми синтетикалык гетероцептик

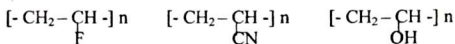
полимерлерге - полиамиддер жөнөкөй жана татаал полиэфирлер, полиуретандар полиалкиленсульфиддер жана башкалар кирет.

Карбоцептик полимерлердин классификациясы

Карбоцептик полимерлердин атын атоодо макромолекуланын составына кирген элементардык звенонун - мономердин атынын алдына «поли» деген мүчөнү кошуп аташат. Мисалы: баштапкы зат винилхлоридден алынган полимерди поливинилхлорид; этиленден алынган полимер полиэтилен деп аташат.

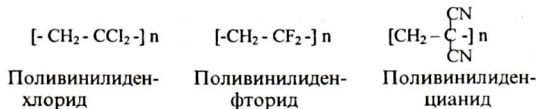


Молекуласынын составында винил $-\text{CH}_2=\text{CH}-$ группасы бар полимерлер винилдик полимерлер деп аталат. Аларга:



Поливинилфторид Поливинилцианид Поливинилспирт

Этилендин молекуласында 1,1-абалында эки орун алмашкан винилиден $\text{CH}_2=\text{C} \lt$ радикалы бар полимерлер винилидендик полимерлер деп аталат. Мисалы:



Углеводороддордун жана алардын туундуларынын полимерлери органикалык химияда туура келген классификациясы жана

номенклатурасы менен кошулмалар класстарына төмөнкүчө бөлүнүшөт (таблица 1.2.)

Таблица 1.2.

Карбоцептик полимерлердин классификациясы

Аттары	Формуласы
Чектүү углеводороддор жана алардын туундулары	
<i>Чектүү углеводороддор:</i>	
Полиэтилен	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$
Полипропилен	$[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-]_n$
Полиизобутилен	$[\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-]_n$
Поливинилбензол (полистирол)	$[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-]_n$
<i>Чектүү углеводороддордун галогендүү туундулары:</i>	
Поливинилхлорид	$[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-]_n$
Поливинилиденхлорид	$[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_n$
Политетрафторэтилен	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$
Спирттер, алардын жөнөкөй жана татаал эфирлери:	
Поливинил спирт	$[-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-]_n$
Полиаллиловый спирт	$[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\text{CH}}-]_n$

Поливинил спиртинин жөнөкөй эфири	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{O-R} \end{array} \right]_n$
Поливинил ацетат	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$
<i>Ацеталдар:</i>	
Поливинилформаль	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \quad \text{CH}- \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$
Альдегиддер жана кетондор:	
Полиакролеин	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_n$
Полиметилакролеин	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CHO} \end{array} \right]_n$
Поливинилметилкетон	
Аминдер жана нитрокошулмалар:	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array} \right]_n$
Поливиниламин	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$
Поливинилметиламин	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$
Полинитроэтилен	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]_n$
<i>Кислоталар жана алардын туундулары:</i>	
Полиакрил кислота	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$

Поли α-метакрил кислота	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$
Полиметилакрилат	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
Полиметил-α-метакрилат	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
Полиакриламид	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$
Полиакрилонитрил	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$
Полivinилиденцианид	$\left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$
Чексиз каныкпаган углеводороддор жана алардын туундулары	
Полибутадиен	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$
Полиизопрен (табигий каучук, гуттаперча)	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Чексиз каныкпаган углеводороддордун галогендүү туундулары	
Полихлорпрен	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
Жыпар жыгттуу углеводороддор	
<i>Полиметиленоксифенилендер</i>	
Полиметиленфенилен	$[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-]_n$
Полифенилен	$[-\text{C}_6\text{H}_4-]_n$

Гетероцептик полимерлердин классификациясы

Гетероцептик жогорку молекулалуу кошулмалар негизги чынжырдын составына кирген гетероатомдорго карата кислород кармоочу, азот кармоочу, күкүрт кармоочу жана элемент органикалык полимерлер болуп бөлүнүшөт. Гетероцептик полимерлердин атын атоодо кошулманын классынын атынын алдына – «поли» деген сөздү кошуп жазышат. Мисалы: полиэфирлер, полиамиддер, полиуретандар ж.б.

Таблица 1.3.

Гетероцептик полимерлердин классификациясы

Аттары	Формуласы
Кислород кармоочу полимерлер	
Жөнөкөй полимерлер	
Полиоксиэтилен жана анын туундулары	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{R}^1 \end{array} \right]_n$
Полиоксипропилен жана анын туундулары	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{R}^1 \end{array} \right]_n$
Полиацеталдар :	$[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$
Полиформальдегид (полиоксиметилен)	$[-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$
Полиалкил формалдар	
Полисахариддер	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{HO} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{HO} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
Полиурон кислоталары	R=H же CH ₂ OH
Татаал эфирлер	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \\ / \quad \backslash \\ \text{COOH} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$

БИБЛИОТЕКА
Ошского государственного
университета

	$R=H$ же CH_2-OH $H-[-O-R-OOC-R^1-CO-]_n$ $R=$ гликал радикалы $R^1=$ чексиз каныкпаган же эки негиздүү жыпар жыттуу кислоталар
Полиангидриддер	$H-[-O-C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-R-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-]_n-OH$ $R=$ эки валентүү радикал $-(CH_2)_x$ -же $-O-(CH_2)_x-O-$

Азот кармоочу полимерлер

Белоктор:	$[-NH-CH(R)-CO-]_n$
Полипептиддер	$H-[-NH-R-NHCO-R^1-CO-]_n-OH$
Полиамиддер	$[-C(=O)-NH-(CH_2)_x-NHCO-(CH_2)_y-O-]_n$
Полиуретандар	$[-C(=O)-NH-(CH_2)_x-NHCNH-(CH_2)_y-NH-]_n$
Полимочевиналар	
Полиаминтриазолдор	$\left[\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ - (CH_2)_n - C \begin{array}{l} \diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C - \end{array} \right]_n$
Жөнөкөй политиоэфирлер	$[-(CH_2)_x-S-S-]_n$
Полиалкилентетрасульфиддер	$[-(CH_2)_x-S(=S)_2-S(=S)_2-]_n$
Полисульфондор	$[-(CH_2)_x-S(=O)_2-]_n$

Элементоорганикалык полимерлер

Кремнийорганикалык
полимерлер



Полимерлердин касиеттери

Полимерлердин түзүлүшүнүн өзгөчөлүктөрүнөн кандай натыйжалар келип чыгарын карап көрөлү. Төмөнкү молекулалуу заттар көбүнчө белгилүү эрүү, кайноо температуралары жана башка константтары менен мүнөздөлөт. Сызыктуу структурадагы бизге белгилүү болгон полимерлердин кандайдыр бирөөн ысытабыз. Анын жумшарып андан кийин гана температураны андан ары жогорулатканда бара-бара эрип илешкек суюктукту пайда кыларын байкайбыз. Андан ары ысытканда полимер ажырап кетет да, аны буулантып айдоого мүмкүнчүлүк болбой калат. Полимерлердин начар эрий тургандыгын тажрыйбанын жардамы менен оной эле билүүгө болот. Алардын эритмелери өтө илешкек келет. Полимерлердин маанилүү касиети, алардын механикалык жактан жогорку бекемдиги болуп саналат. Мындан башка касиеттери: (жеңилдиги, химиялык туруктуулугу ж.б) менен айкалышканда алардын кеңири колдонушуна шарт түзөт. Полимерлердин мындай касиеттерин кандайча түшүндүрүүгө болот?

Затты эритүү, буулантуу же эритмеге айлантуу үчүн ысытуу же эриткичтердин таасири менен анын молекулаларынын ортосундагы өз ара тартылуучу күчтөрүн жеңип чыгуу керек. Жогорку молекулалуу заттардын молекулаларынын ортосундагы күчтөр төмөнкү молекулалуу заттарга караганда алда канча күчтүү болот, анткени алар эбегейсиз көп сандагы звенолор менен бири-

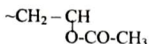
бирине тартылып турат. Биз полимерди ысыткан убагыбызда ал жумшара баштайт. Бул болсо кайсы бир макромолекулалардын ортосундагы өз ара таасир кылуучу күчтөрү өтө начарлагандыктан жылуулук кыймылынын натыйжасында алар бири-бирине карата жылыша тургандыгын билдирет. Бир кыйла ири макромолекулалар бири-бири менен өз ара күчтүүрөөк таасир кылышат. Мындай кыймылдуулука ээ болуу үчүн алар андан ары ысытууну талап кылат. Мунун себеби жогорку молекулалуу заттардын белгилүү эрүү точкасы болбойт. Буулантып айдоону иш жүзүнө ашыруу үчүн затты дагы бир кыйла жогорку температурага чейин ысытуу керек. Полимерлердин чоң молекулалары өтө күчтүү ысытканда гана учма болуп калууга тийиш. Бирок полимердин чоң молекулалары мындай ысытууга туруштук бере алышпайт. Алардын ортосундагы химиялык байланыштар үзүлө баштайт да бууландырып айдоону ишке ашыруудан мурда эле зат ажырай баштайт. Эриткичтердин анчалык чоң эмес молекулаларынын жардамы менен макромолекулаларды ажыратуу кыйын болот. Бул полимерлердин начар эрий тургандыгын көрсөтөт. Акырында, макромолекулалардын молекула аралык күчтөрүнүн чоң болушу жогорку молекулалуу заттардын механикалык бекемдиги менен түшүндүрүлөт. Мейкиндиктеги түзүлүшкө ээ болгон полимерлердин макромолекулаларындагы химиялык байланыштар торчо түрүндө болот. Мындай түзүлүштөгү полимерлердин молекулаларын бөлүкчөлөргө (звенолорго) ажыратуу абдан кыйын. Жылыткан кезде полимердин структурасы ажырап кетет. Андыктан мейкиндиктик түзүлүштөгү полимерлерди балкытып эритүү жолу менен же ысытуу аркылуу эритмеге өткөрүү мүмкүн эмес. Ошондуктан мейкиндиктик түзүлүштөгү макромолекулаларды атаганда полимердин молекуласындагы негизги валенттик

байланыш менен байланышкан молекуланын сызыктуу абалын гана аташат да макромолекуланын калган бөлүгү эске алынбайт.

1.2. Полимерлердин түзүлүштөрү

Макромолекулардын структурасы - химиялык түзүлүшү, чынжырдын узундугу, анын бөлүнүшү жана молекулалык массасы, чынжырдын мейкиндиктеги жайланышы, макромолекуланын формасын камтыган татаал түшүнүк болуп саналат. Кайталануучу составдык звенонун түзүлүшү, макромолекуланын химиялык түзүлүшү болот. Кайталануучу звенолордун химиялык түзүлүшү боюнча полимерлер органикалык, органикалык эмес жана элементоорганикалык болуп бөлүнүшөт. Органикалык полимерлердин негизги чынжырынын составына углерод, кислород, азот жана күкүрт атомдору кирет. Ал эми каптал чынжырынын составына углерод атомдору менен түздөн-түз байланышкан водород, галогендер атомдору, же углерод атомдору менен түздөн түз байланышбаган башка элементтердин атомдорунун болушу да мүмкүн.

Органикалык эмес полимерлердин чынжыры органикалык эмес атомдордон туруп, каптал чынжырында органикалык радикалдар болбойт. Элементоорганикалык полимерлердин составында углерод атомдорунан башка да органикалык эмес фрагменттердин болушу мүмкүн. Макромолекуларлардын бул класстары составы боюнча гомочынжырлуу жана гетерочынжырлуу болуп экиге бөлүнөт. Гомочынжырлуу кошулмалардын чынжыры бир элементтен турса, ал эми гетерочынжырлуу кошулмалардын чынжыры ар түрдүү элементтерден турат. Полимерлердин гомочынжырлуу жана гетерочынжырлуу болуп бөлүнүшүндө молекуладагы каптал чынжырлар эсепке алынбайт. Мисалы, поливинилацетаттын молекуласында – CO - O- группасы негизги чынжырдын каптал жагында турат:



Полимердин макромолекуласынын негизги чынжыры углерод атомунан тургандыктан гомочынжырлуу чектүү углеводороддордун туундусу болот. Ал эми каптал чынжырлары татаал эфирдик группалар болушат.

Полиэтилентерефталат полимеринин составындагы $-COO-$ группасы негизги чынжырдын ичине киргендиктен полимер, кислород кармаган гетерочынжырлуу кошулмаларга кирет.



Органикалык гомоцептик же гомочынжырлуу полимерлер көбүнчө, карбоцептик полимерлер болушуп, негизги чынжыр углерод атомдорунан турат. Гомочынжырлуу полимерлер составы боюнча чектүү, чексиз жана жыпар жыгтуу углеводороддор. Алар -галоген кармоочулар, спирттер, кислоталар, эфирлер ж.б. болуп бөлүнүшөт.

Алифатикалык чектүү полимерлер:

Полиэтилен	$-CH_2-CH_2-$
Полипропилен	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-$
Поливинилхлорид	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ Cl \end{array}}{CH}-$
Поливинилфторид	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ F \end{array}}{CH}-$
Поливинилспирт	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ OH \end{array}}{CH}-$
Поливинилацетат	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ OCO-CH_3 \end{array}}{CH}-$
Полиакролеин	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ C=O \\ \\ H \end{array}}{CH}-$
Поливинилметилкетон	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ O=C-CH_3 \end{array}}{CH}-$
Поливиниламин	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ NH_2 \end{array}}{CH}-$
Полинитрозетилен	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ NO_2 \end{array}}{CH}-$
Полиакриловая кислота	$-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ COOH \end{array}}{CH}-$

Полиметилакрилат	$-\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
Полиакриламид	$-\text{CH}_2-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2}{\text{CH}}-$
Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$

Алифатикалык чексиз полимерлер

Полибутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Полиизопрен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Полихлорпрен	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

Жыпар жыгту полимерлер

Полифенилен	$-\text{C}_6\text{H}_4-$
-------------	--------------------------

Чектүү жыпар жыгту полимерлер

Полиэтиленфенилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$
-------------------	--

Органикалык эмес гомочынкырлуу полимерлер мезгилдик системанын III-VI группаларынын элементтеринен гана алынган. Булардын ичинен практикалык жактан чоң мааниге ээ болгон полимерлерге IV жана VI группанын элементтери кирет. Органикалык эмес полимерлердин чынжырында элементтердин номерлери (атомунун ядросунун заряддары) жогорулаган сайын элементтин электрондору делокализацияланып, атомдор ортосунда жалпыланууга өтүшөт. Бул болсо, атомдор ортосундагы δ-байланышынын бекемделишине алып келет. Органикалык полимерлерде каптал чынжырдагы атомдор группаларынын электрондук орбиталдары, макромолекуладагы негизги чынжырга болгон электрофильдик жана нуклеофильдик агенттердин чабуулунан коргошуп, молекулалар ортосундагы өз ара аракеттенүүлөрдүн

мүнөздөрүн аныктайт. Ал эми органикалык эмес полимерлердин макромолекуласында мындай эффекттер (таасир этүүлөр) жок. Төмөндө гомочынжырлуу органикалык эмес полимерлердин бир нече өкүлдөрүнүн аттары жана формуласы берилген:

Карбин $\sim C \equiv C - C \equiv C \sim$

Кумулен $= C = C = C =$

Полисилан

$$\begin{array}{cccc} H & H & H & H \\ | & | & | & | \\ \sim Si - & Si - & Si - & Si \sim \\ | & | & | & | \\ H & H & H & H \end{array}$$

Полигерман

$$\begin{array}{cccc} H & H & H & \\ | & | & | & \\ \sim Ge - & Ge - & Ge \sim & \\ | & | & | & \\ H & H & H & \end{array}$$

Полисера $\sim S - S - S - S \sim$

Органикалык эмес гомочынжырлуу полимерлер абдан эле аз кездешет. Тескерисинче негизги чынжыр органикалык эмес болуп, каптал чынжырлар органикалык радикалдардан турган, же негизги чынжыр органикалык болуп, каптал чынжырлар органикалык эмес кошулмалардан турган элементоорганикалык полимерлер кеңири таркалган. Мисалы аларга:

Полиорганосиландар

$$\begin{array}{ccc} R & R & R \\ | & | & | \\ \sim Si - & Si - & Si - \\ | & | & | \\ R & R & R \end{array}$$

Поливинилалкилсиландар

$$\sim CH_2 - CH \sim$$

$$|$$

$$Si - R_3$$

Бор кармоочу полимерлер

$$\sim B \sim$$

$$|$$

$$R$$

R = алкил же арил

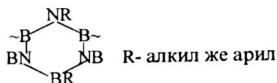
Органикалык гетерочынжырлуу полимерлер, составындагы функционалдык группалардын жаратылышына жана негизги чынжырдын абалына карата кислород, азот, күкүрт кармаган кошулмалар деп класстарга бөлүнөт. (таблица 1.4.). Органикалык эмес гетерочынжырлуу полимерлер

мезгилдик системадагы төмөнкү группанын элементтери менен полимердик кошулмаларды г-йда кылат.

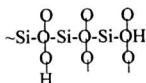
III гр (B, Al); IV (Si, Ge, Te, Pb, Sn), V (P, As, Sb) жана VI (S, Se, Te).

Мисалы аларга:

Полиборазол



Поликремний кислота



Полифосфонитрил хлорид



Гетерочынжырлуу полимерлердин ичинен техникада

элементоорганикалык кошулмалар кенири колдонулат. Бул полимерлердин макромолекуласындагы негизги чынжыр гетероатомдор болуп, ал эми каптал чынжырлар органикалык радикалдар болушат.

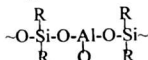
Полиорганосилоксандар



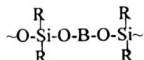
Полиорганосилазандар



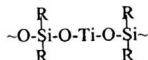
Полиаломоорганосилоксандар



Полиборорганосилоксандар



Полититанорганосилоксандар



Негизги чынжырдын үчүнчү гетероатому-металл болгон полимерлер полиметаллоорганикалык силоксандар деп аталат. Ошондой эле негизги чынжыры органикалык эмес болгон, гетерочынжырлуу элементоорганикалык полимерлер полиорганофосфазендер деп аталат.

Гетероыныкырлуу полимерлердин ар турдуу класстары

Функционалдык группалар	Полимерлер		
	Класстардын аттары	Звонун тузулушу.	Өкүлдөрү
Кычкылтек кармоочулар			
Жөнөкөй эфирдик 	Жөнөкөй полиэфирлер	$\begin{matrix} R \\ \\ >C-O \\ \\ R \end{matrix}$	Полиметиленоксид ~CH ₂ -O~
Татаал эфирдик 	Татаал эфирлер	$\begin{matrix} O \\ \\ R-C-O-R^1 \end{matrix}$	Полиэтилентерефталат ~CH ₂ -CH ₂ -O- -CO--COO
Азот кармоочулар			
Ацеталдык 	Ацеталдар		Целлюлоза
Амиддик 	Полиамиддер	~NH-R-NH-C(=O)-R~	Полигексаметилен Адипамид ~NH(CH ₂) ₆ -NHCO- -(CH ₂) ₄ -CO~
Имиддик 	Полиамиддер		Полипиромеллитимид
Мочевиналык 	Полимочевиналар	-R-NH-C(=O)-NH-	Полианометиленмочевина ~(CH ₂) ₉ -NH-C(=O)-NH~
Уретандык 	Полиуретандар	-NH-O-C(=O)-R-	~(CH ₂) ₄ -O-C(=O)-NH- -(CH ₂) ₆ ~
Күкүрт кармоочулар			
Тиоэфирдик 	Полисульфиддер	~R-S _x ~ x=1,2,3	Полиэтиленсульфид ~CH ₂ -CH ₂ -S~ Полиалкилендисульфид ~(CH ₂) _x -S-S~

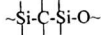


Ошондой эле макромолекуланын негизги чынжырынын составына углерод, кремний жана башка атомдор кириши мүмкүн. Мисалы:

Поликарбосиландар

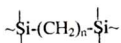


Поликарбосилоксандар



Поликарбосиландардын жана поликарбосилоксандардын

макромолеку- лаларында, кремний атомдорунун ортосунда алифатикалык же ароматикалык звенолор жайланышы мүмкүн.

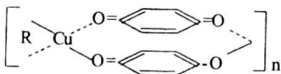


Гетерочынжырлуу полимерлердин ичинен металл иондорунун катышуусунда ички молекулалык шакекчени пайда кылуу менен жүргөн полимерлер да көп кездешет. Бул жерде металл иону комплекс пайда кылуучу болуп, ал эми ички сферадагы орун басарлар лиганда болуп саналат. Металл менен лиганданын ортосундагы химиялык байланыш, донордук-акцептордук аракеттенүүсүнүн натыйжасында координациялык байланышты пайда кылат. Бул жерде электронду кабыл алуучу болуп, (акцептор) мезгилдик системанын V группасынан башка бардык группаларынын металлдары кирет. Ал эми электронду берүүчүлөр (донор) болуп химиялык байланышты пайда кылууда O, N, S, F, Cl. элементтер кирет. Бул полимерлер координациялык ички комплекстик, хелаттык (кене сыяктуу - клешневидный) полимерлер деген аттары менен белгилүү. Бул полимерлер түзүлүшү боюнча гетерочынжырлуу полимерлерге таандык болуп, органикалык жана органикалык эмес болуп бөлүнүшөт. Бул түзүлүштөгү органикалык полимерлерге негизги чынжыр ички комплекстик цикдан туруп, металл атому органикалык жана органикалык эмес лигандалар менен байланышкан.

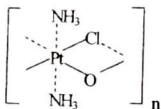


X = O, N, S; R = алкил, арил.

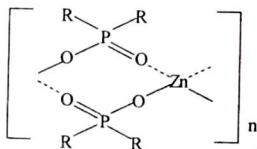
Мындай түзүлүштөгү полимерге мисалы, нафтазариндин жез менен болгон полимери кирет:



Органикалык эмес полимерлердин макромолекуласында комплекс пайда кылуучу элементти тегерете курчаган лигандалар, органикалык эмес (I) же органикалык (II) лигандалар болушу мүмкүн



I



II

Демек, түрдүү класстардагы полимерлердин өкүлдөрүнүн түзүлүшүн караганыбызда алардын макромолекулаларынын кайталануучу звенолорундагы атомдордун түрдүүчө жаратылышына карбастан бир гана закон аларды бириктирерин көрөбүз. Бул закон химиялык байланыш закону болуп саналат. Бул полимерлердин атомдорунун жана звенолорунун ортосундагы байланыш, химиялык же координациялык байланыш болот. Химиялык байланыштардын узундугу 0,1 – 0,2 н.м. болуп, төмөнкүдөй энергияларга (кДж/моль) ээ болушат.

Байланыштар	кДж/моль	байланыштар	кДж/моль
Si-Si	189	C-C	336
Si-C	241	C-B	420
Si-S	256	B-B	257
Si-O	373	C-S	258

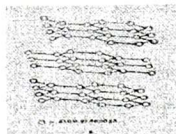
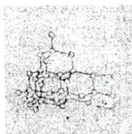
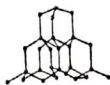
Макромолекуладагы химиялык байланыштардын энергиясы башка байланыштарга караганда жогору болот.

Химиялык байланыштын түрлөрү	Энергия (кДж/моль)	Хим. байланыштар. түрлөрү	Энергия (кДж/моль)
Химиялык иондук	590-1050	суутектик	50 чейин
коваленттик	710 чейин	Дисперсиялык ориентациялык	40 чейин 20 чейин
металлдык	110-350	Индукциялык	2 чейин

Полимерлердин жогорудагы көрсөткүчтөрү өнөр жайлардын түрдүү тармактарында полимерлерди колдонулуштарында чоң мааниге ээ болот. Мисалы, аларга: жогорку температурага туруктуулугу, агрессивдүү чөйрөлөргө электрдик касиеттери ж.б. кирет.

Молекулалар үстүндөгү түзүлүш

Полимерлердин макромолекулалары, водороддук жана молекулалар ортосундагы күчтөрдүн өз ара таасир этүүлөрүнүн натыйжасында, түзүлүшү түрдүүчө болгон эң чоң агрегаттык полимерди пайда кылат. Химиялык реакциялардын шарттарына байланыштуу (температура, басым, чөйрө.) ж.б. Макромолекулалар экинчи, үчүнчү жана төртүнчү жолу кайра биригишип, түзүлүшү абдан татаал болгон эбегейсиз чоң кошулмаларды пайда кылат. Полимердик, телодогу макромолекулалардын иреттелген, түрдүүчө жайланышкан абалы молекулалар үстүндөгү түзүлүш деп аталат. Мисалы, алмаз жана графит төмөнкүчө түзүлүштөргө ээ:



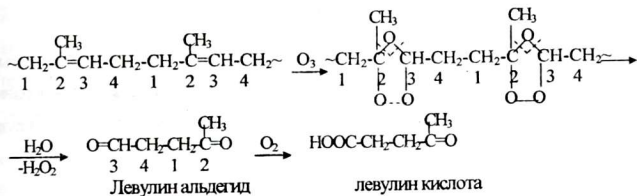
Сүрөт 1.1.

- алмаздын кадимки түзүлүшү.
- графиттин молекулалар үстүндөгү түзүлүшү.
- алмаздын молекулалар үстүндөгү түзүлүшү.
- графиттин кадимки түзүлүшү.

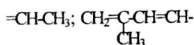
Молекулалар үстүндөгү жогорку түзүлүштөгү полимерлердин касиеттерин изилдеп үйрөнүү азыркы кездеги актуалдуу проблемалардан болуп саналат. Себеби, бир эле полимерден даярдалган ар кандай материалдар түрдүүчө касиеттерге ээ болору белгилүү болду. Молекулалар үстүндөгү түзүлүшүн үйрөнүү менен полимердин комплекстик абалын физикалык, физико-химиялык жана химиялык касиеттерин билүүгө болот.

1.3. Полимерлердин түзүлүштөрүн изилдөө методдору

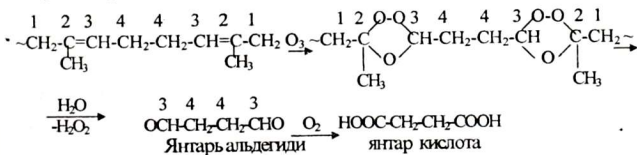
Макромолекулалардын түзүлүшүн аныктоодо параметр катарында бир звонун (мономердин) молекулалык массасын, түзүлүшүн, звондогу акыркы функционалдык группасын, конфигурациясын, конформациясын, аныкташат. Полимердин химиялык түзүлүшүн аныктоодо химиялык, физико-химиялык, көбүнчө спектралдык методдор колдонулат. Химиялык методдордун ичинин эң кеңири таралгандардан болуп, изилденүүчү макромолекуланы, молекулалык массасы төмөн болгон молекулаларга ажыратып алып, андан кийин, аналитикалык химияда колдонуучу усулдардын жардамы менен алынган мономердин түзүлүшүн аныкташат. Ушул методдун жардамы менен жаратылыш каучугунун жана целлолозанын түзүлүшү аныкталган. Макромолекуланы төмөнкү молекулалык кошулмага ажыратуу усулунда көбүнчө озон колдонулган. Жаратылыш каучугуна озонду таасир эткенде озонидди пайда кылган. Андан ары озонидди ажыратканда туруктуу продукттар пайда болгон. Табигый каучуктун озонидин ажыратканда негизги продукттары болуп, леулин альдегиди жана леулин кислотасы (90%) алынган. Бул продукттардын пайда болушу, макромолекуладагы кайталануучу звено изопрен калдыгынан туарын жана бул калдыктар бири-бири менен ырастуулукта 4,1- абалында же «куйругу башына» абалында байланышкандыгын далилдейт.



Табиғый каучуктун озон менен болгон реакциясында левулин альдегид кислотасынан башка да бир аз санда уксус кислотасы, ацетальдегид (2%), кумурска кислотасы жана CO₂ (1-2 %), метилглиоксал (0,4%) пайда болот. Каучук ажыраганда жогорудагы заттардын бөлүнүп чыгышы полимердик звенонун акыркы группалары



экендиги жөнүндөгү маалыматтарды берет. Табиғый каучуктун ажыралышында, левулин альдегидинин жана кислотасынын пайда болушу акыркы звенонун түзүлүшү жөнүндөгү маалыматтар, жаратылыш каучугунун макромолекуласы, сызыктуу түзүлүшкө ээ экендигин далилдейт. Жогоруда каралган метод; полимердин составындагы кайталануучу звенонун жана акыркы функционалдык группаларынын түзүлүшү жөнүндө гана маалымат бербестен макромолекуланын конфигурациясы боюнча да аныктама берет. Мисалы, табиғый каучуктун ажыралышынан пайда болгон янтар кислотасы түзүлүшү боюнча «куйрук - куйругуна» абалында жайланышкан. Каучуктун макромолекуласында структуралык изомердин да бар экендигин көрсөтөт.



1.4. Спектралдык анализдер. УФ - спектроскопия

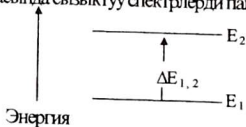
Спектралдык анализдер методу полимердин макромолекулалары, электрмагниттик нурлардын талаасы менен аракеттенгенде, полимердин бөлүкчөлөрүнүн белгилүү энергияны (квант) жутулушуна негизделген. Бул кезде макромолекуланын энергетикалык деңгели өзгөргөндүктөн молекуланын ички процессинде электрондордун жылышуусу, атомдордун, ядролорунун жана молекулалардын термелүүсү жүрөт. Макромолекуланын ички процессинин өзгөрүүлөрүндө молекулалардын атомдорунун энергетикалык деңгелдеринде акыркы жана баштапкы абалдарынан айрымасы ΔE квант энергиясына $h\nu$ га барабар болгондо молекулада энергиянын жутулушу жүрөт.

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1$$

h - Планк туруктуулугу, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж/с

ν - термелүүнүн жыштыгы, C^{-1} ,

E_1, E_2 - молекуланын энергиясы (эң жогорку) жана молекуланын баштапкы энергия (эң төмөнкү абалында) макромолекулалардын түзүлүшүн изилдөөдө спектралдык методдордон абсорбциялык УФ, ИК жана ЯМР - спектроскопиялык методдор кенири колдонулат. Атомдор үчүн - абсорбциялык спектроскопиялык методдо атомдордогу электрондордун дүүлүгүүсүнүн натыйжасында сызыктуу спектрлерди пайда кылат.



Монохроматикалык нурларды, түрдүү группалары бар молекулалардын үлгүсү аркылуу өткөргөндө, нурлардын жутулушу түрдүү толкун узундуктарында түрдүчө болот. Монохроматикалык нурлардын зат аркылуу жутулушу 1729 жылы француз окумуштуусу Бугер тарабынан ачылган. 1760 жылы Ламберт тарабынан жакшы анализденген. Бул закон Ламберт-Бугердин закону деп аталып, төмөнкүдөй формулировкаланат:

Бирдей чөйрөнүн ичиндеги ар бир чексиз жука катмар, өзүнө түшкөн нурлар агымынын белгилүү бөлүгүн жутат. Ал бөлүк катмардын калыңдыгына түз пропорционалдуу. Экинчи закон Бер тарабынан 1852 жылы ачылып, төмөнкүчө айтылат: Берилген бир тектүү чөйрөнүн жука катмарынын жутулуусу, катмар ичиндеги камтылган молекулалар санына пропорционалдуу. Демек, алардын көлөм бирдигинин ичиндеги санына, башкача айтканда алардын концентрациясына пропорционалдуу болот. Бул закон Ламберт-Бугер-Бердин закону деп аталып, төмөнкүдөй жазылат.

$$D = \epsilon C l \text{ кат}$$


ϵ – жутулуу коэффициенти.

C – жутуучу группалардын концентрациясы.

l – үлгүнүн катмарынын калыңдыгы .

D – оптикалык тыгыздыгы.

Макромолекула УФ - нурун жуткан кезде атомдордогу валенттик электрондор байланыш орбиталдардан ажыратуучу орбиталдарга өтүшөт (π же δ). УФ - спектроскопия методу полимерлердин химиялык түзүлүшүн аныктоодо, сапаттык жана сандык баалоодо кеңири колдонулат. Макромолекуладагы хромофорлор деп аталган группалардын жутулуу максимумдары УФ – спектроскопия методу боюнча аныкталган. Мисалы, аларга

	λ max, nm
$C=C$	175; 185
$C\equiv C$	175; 195; 223
$C=O$	160; 185; 280;
$C-C=C$	217
	184; 200; 255

Функционалдык группалардын ашыкча электрондорунун хромофорлор менен тутумдашуусунун натыйжасында жутулуу тилкелерде жаңы максимум

тилкелери пайда болот. Бул тилкелер ауксохром группаларынын максимум тилкелери деп аталат. Мисалы, аларга

	λ max, нм
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	204
$-\text{N}=\text{O}$	300; 665
NO_2	210; 271
$>\text{S} \rightarrow \text{O}$	210
$>\text{C}=\text{N}-$	190
$-\text{C}=\text{N}$	>160
$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	230

Полимерлердин УФ – спектрлеринин жардамы менен химиялык түзүлүшүн аныкташат. Мисалы, макромолекуланын составындагы ($>\text{C}=\text{C}<$) кош; үчтүк $-\text{C} \equiv \text{C}-$ тутумдашдык $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ углерод - углерод $-\text{C}-\text{C}-$ байланыштарын, жыпар жытту шакекченин болушун, кислород, азот же күкүрт кармоочу группалардын бар экендигин $\pi-\pi^*$, π_p – δ^p электрондук которулуштары боюнча жеңил аныкталат. Бирок, макромолекуланын конфигурациясын жана конформациясын бул метод менен аныкталбайт.

ИК-спектроскопия

Полимерлердин түзүлүшүн аныктоодо химиялык жол менен бирге физикалык метод ИК – спектроскопия методу кеңири колдонулат. Полимерлердин түзүлүшүн аныктоодо ИК-спектрде $650-4000 \text{ см}^{-1}$ арлыктагы жутулуу тилкелер кеңири колдонулат. Полимерлердин макромолекуласында көп кайталануучу звенолордогу атомдор группасынын жутулуу тилкелери бири-бирине кошулуп (наложение), чечмелөөнү татаалдатып жиберип да мүмкүн. Мисалы, сызыктуу полиэтилендин ИК – спектринде $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ кайталануучу термелүүлөрдүн саны 14 кө барабар, бирок, 14 жутулуу тилкелердин эң активдүүсү ИК- спектрде беш жутулуу тилке ачык көрүнөт. Булар, $-\text{CH}_2-$ группанын валенттик термелүүлөрүнүн жутулуу тилкелери 285 см^{-1} жана 2919 см^{-1} , 1467 см^{-1} жана 1473 см^{-1} тилкелер CH_2- группасындагы $-\text{CH}_2-$ байланышынын аралыгындагы валенттик бурчунун өзгөрүүсүндөгү жутулуу

тилкелер болуп саналат. Ал эми $-CH_2-$ байланышынын деформациялык термелүүлөрүнүн жутулуу тилкелери 720 см^{-1} жана 731 см^{-1} аралыктарда көрүнөт. Полимерлердин түзүлүшүн ИК-спектринин жутулуу тилкелери боюнча чечмелеөөдө жутулуу тилкелердин күчтүү, орточо, начар болушу боюнча да аныкташат.

Таблица 1.5.

ИК-спектрдеги кээ бир заттардын жутулуу тилкелери

Полимерлер	Жутулуу тилкелер, $\nu, \text{см}^{-1}$	Интенсивдүүлүк	Кендиги	Группалар
Цис полибутадиен	735-740	Күчтүү	Кең	$-CH_2-CH_2-$
Полибутадиен-1,2	912	Күчтүү	Ичке	$CH_2=CH-$
Цис-1,4 полиизопрен	1380	Орто	Ичке	$-CH_3$
Транс-1,4 полихлоропрен	840 1662	Орто күчтүү	Кең ичке	CH_3 $-C=CH-$ $-CCl=CH-$
Бутадиен стиролдун сополимери	1600,1500	Орто	Ичке	
Бутадиен	912	Күчтүү	Ичке	$CH_2=CH-$
акрилкислотасынын нитрили, сополимер	975	Күчтүү	Ичке	$-CH=CH-$ транс-1,4
	912	Күчтүү	Ичке	$CH_2=CH-$
Татаал эфирлер	1740	Күчтүү	Ичке	
Полиизоцианаттар	2275	Күчтүү	Ичке	$-N-C-$ 
Полисилоксандар	900-700	Күчтүү	Кең	$-Si-C-$
	1076-1020	Эң күчтүү	Кең	$-Si-O-$

ИК – спектроскопиянын артыкчылыгы полимердин составындагы звенолордун химиялык түзүлүшүн аныктап гана тим болбостон, полимердин макромолекуласынын конфигурациясын жана конформациясын аныктоого да мүмкүнчүлүк берет. Макромолекуланын звеносунун мүнөздүү термелүү жыштыктары молекуланын конфигурациясына көз-карынады болот. Мисалы, полибутадиендин ИК- спектринде макромолекуладагы звенолор транс-1,4 абалында жайланышса анын, жутулуу тилкелери $967-975\text{ см}^{-1}$ аралыгында

жатат. Ал эми звенолор цис-1,4 абалында жайланышка молекуланын конфигурациясынын жутулуу тилкелери $730-740 \text{ см}^{-1}$ аралыгында көрүнөт. Полимерлердин мейкиндиктеги изомерияларын (цис, - транс, - изо жана синдоизомерлер) ИК-спектрлеринин жардамында аныктоого болот. Мисалы, полипропилендин макромолекуласынын стереосезгич жутулуу тилкелеринин жардамында синдо (А), изо (Б), жана атактикалык (В) түзүлүштөрүн аныктоого болот. Бул мүнөздүү жутулуу тилкелерге $-\text{CH}_3$ - группасынын валенттик байланыш менен байланышкан же $-\text{CH}_2$ - группасынын деформациялык термелүүсүнүн жутулуу тилкелери боюнча аныкталат.

А Б В

Валенттик термелүү $-\text{CH}_3$ - 2886 2878 —

Деформациялык термелүү $-\text{CH}_2$ - 811 807 840

Конформациялык жутулуу тилкелери деп аталган областар боюнча макромолекулалардын конформациялык звенолорун ИК- спектрлери боюнча аныкталат. Мисалы, конформациялык жутулуу тилкесине 1450 см^{-1} (транс-форма) жана 1435 см^{-1} (гош-форма) полибутадиедин жутулуу тилкесине таандык. Ал эми полиэтилен терефтالاتтын макромолекуласындагы $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ группаларынын транс-конформациясынын жутулуу тилкелери $1473, 1343, 1120, 973$ жана 845 см^{-1} аралыктарда жатса, ал эми бул группалардын гош конформациясынын жутулуу тилкелери $1455, 1370, 1100, 1043$ жана 898 см^{-1} аралыктарда көрүнөт.

Полимерлердин химиялык өзгөрүүлөрү

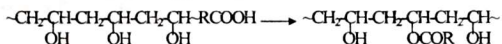
Полимерлердин химиялык өзгөрүүлөрү макромолекулалардын химиялык түзүлүшүн же полимерлердин даражасынын өзгөрүүлөрүнө алып келген ар түрдүү химиялык реакциялар жүрөт. Полимерлердин химиялык өзгөрүүлөрүн максатка ылайык жогорку молекулалуу кошулмалардын жаңы класстарын алуу үчүн пайдаланышы мүмкүн. Химиялык реакциялар өз алдынча, башкаруусуз эле жылуулуктун, жарыктын, абадагы кислороддун, механикалык күчтөрдүн жана башка экзитациялардын таасиринде

полимерлердин өзгөрүүлөрүнүн жүрүшү мүмкүн. Жогоруда аталган таасирлердин натыйжасында полимерлердин физико-механикалык көрсөткүчтөрүнүн начарлап кетиши да мүмкүн. Полимерлердин өзгөрүүлөрү негизинен 3 типке бөлүнөт:

1. Полимерлешүү даражасынын өзгөрбөөсү менен жүргөн реакциялар. Мисалы, аларга полимерлердин айлануулары сыяктуу жана ички молекулалык реакциялар.
2. Полимерлешүү даражасынын көбөйүшүнө алып келүүчү химиялык реакциялар. Мисалы, – сеткалануу жалганган жана блок- биргелешкен полимеризация реакциялары.
3. Полимерлешүү даражасынын азайышы менен жүргөн химиялык реакциялар. Мисалы, полимерлердин деструкция реакциялары.

1.5. Полимерлердин түзүлүшүнө таасир этүүчү эффектердин түрлөрү

Полимерлердин химиялык реакцияларынын элементардык абалдары жаратылышы боюнча төмөнкү молекулалуу кошулмалардын химиялык реакцияларынын элементардык абалдарынан айрымаланбайт. Бирок, макромолекулалардын эн чоң көлөмү жана алардын полифункционалдуулугу полимерлердин химиялык реакцияларынына бир катар өзгөчөлүктөрдү берет. Мисалы, этерификация реакциясы кезинде спирт менен кислотанын реакциялык системасындагы аралык баскычтарда төрт кошулма болот. Алар, спирт, кислота, татаал эфир жана суу. Бул аталган төрт заттарды жеңил эле бири-биринен бөлүп алууга болот. Ал эми жогорку молекулалуу поливинил спиртинин этерификация реакциясы кезинде, реакция аяктаганга чейин системада бөлүп алууга мүмкүн болбогон аралык заттар, сополимерлер, реакцияга али катышпаган гидроксид группалары жана реакцияда пайда болгон татаал эфирдик группалар болот.



Химиялык реакция кезинде шарттын өзгөрүшүнө жараша полимердин составы да, түзүлүшү да тынымсыз өзгөрүп турат. Көптөгөн химиялык реакциялардын жүрүшүнө байланыштуу макромолекулалык чыңжырлар төмөнкү молекулалуу кошулмалардын реакцияларынан айрымаланат. Бул айрымалуулуктар төмөнкү эффектерге байланыштуу болот.

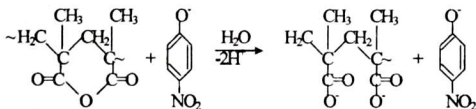
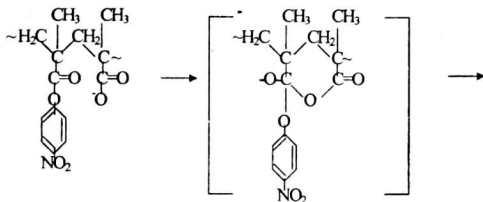
Чыңжырлар эффектиси

Полимерлер төмөнкү молекулалык заттардын химиялык реакцияларына окшобогон реакцияларга катышат. Бул химиялык реакцияларга деполимеризация реакциялары, ички молекулалык полициклизация, полимердин узун, тутумдашкан кош байланыштарды пайда кылуу менен жүргөн реакциялар жана молекулалар ортосунда жүргөн химиялык реакциялар.

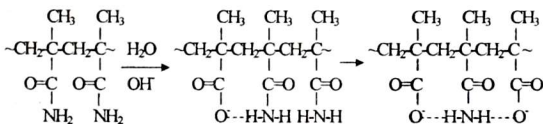
Конфигурациялык эффектер

1) Бул эффектерге полимер менен төмөнкү молекулалуу кошулманын реакциясы кезинде кинетиканын жана реакциянын механизмдин өзгөрүүлөрү кирет.

2) Химиялык реакциялардын жүрүү багытына жана аякташына «кошуна» молекулалардын конфигурациялык түзүлүшү кээде химиялык тоскоолдуктарды пайда кылат. Бул тоскоолдуктар «кошуначылык эффект» деп аталат. Мисалы, поли - π - нитрофенилметакрилаттын гидролизденүү ылдамдыгы, төмөнкү молекулалуу изомаэляной кислотасынын π - нитрофенил эфиринин гидролизденүү ылдамдыгына караганда 10^4 эсе жогору турат. Мындай болушунун себеби, реакциянын механизмдин өзгөрүшүндө, полимердин эфирдик группасынын гидролизи сырткы чөйрөнүн OH^- ионунун таасиринде жүрбөстөн «кошунанын» иондошкон карбоксил группасынын таасиринде жүрөт.

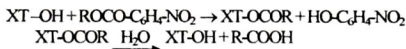


Реакцияга катышкан кошуна группалар реакциянын ылдамдыгын акырындатуусу мүмкүн. Эки «кошуна» иондошкон карбоксилдик звенолордун, амиддик группаны эки жагынан тосуп калгандыктан полиметакриламиддин щелочтуу чөйрөдө гидролиз дениши толук аягына чейин жүрбөйт.



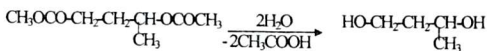
Конформациялык эффекттер

Конформациялык эффекттер эки типке бөлүнөт. Биринчи типке тигил же бул химиялык реакциянын жүрүшү үчүн эки макромолекулалардын функционалдык группаларынын ар түрдүү конформациялык абалдарда бири-бирине жакындашы болот. Бул типке мүнөздүү болгон конформациялык эффект фермент - α - химотрипсиндин (ХТ) таасиринде нитрофенил эфиринин гидролизи болуп саналат.



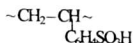
Денатурацияланган ХТ-нын таасирине караганда ХТ-нын гидролизденүү реакциянын ылдамдыгы 10^6 эсеге жогору, бирок, конформациялык абалдары башкача болот.

Конформациялык экинчи типке химиялык реакция кезинде макромолекулалардын конформациялык абалдарынын өзгөрүшү менен молекуланын составынын өзгөрүшү, ошого байланыштуу полимердин ички молекулалар ортосундагы өз ара аракеттенүү энергияларынын өзгөрүшү кирет. Конформациялык эффекттин бул түрүндө полимердик чынжырдын жана функционалдык группалардын ар кандай конформациялык абалдарга ээ болушунун натыйжасында алардын химиялык реакцияларга жөндөмдүүлүктөрү азайышы же көбөйүшү да мүмкүн. Мисалы, поливинилацетаттын гидролизи, анын аналогу этилацетаттын жана 1,3 - диацетоксибутандын гидролизине караганда жогору болот.



Концентрациялык эффект

Макромолекулалардын эритмесиндеги жалпы функционалдык группалардын концентрациясына караганда химиялык реакцияга катышуучу группалардын бир жерде чогулушу химиялык реакциялардын ылдамдыгынын өзгөрүшүнө алып келет. Бул абалда макромолекула өзүнүн айланасына молекулалык салмагы төмөн болгон реагенттерди топтогон макрофазанын ролун аткарат. да, натыйжада химиялык реакциянын ылдамдыгы жогорулайт. Бул эффект полистиролсульфокислотасынын катализатордук таасиринин натыйжасында этилацетаттын татаал эфирдик байланышынын гидролизинде ачык байкалат.



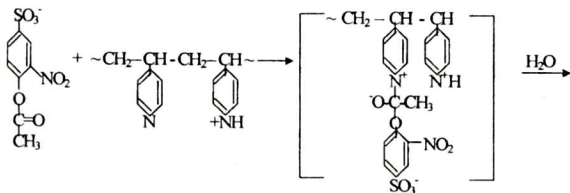
Бул жерде полимердик катализатордун катышуусундагы татаал эфирдин гидролиздениш ылдамдыгынын константасы анын аналогу төмөнкү молекулалуу толуолсульфокислотасына караганда жогору болот.

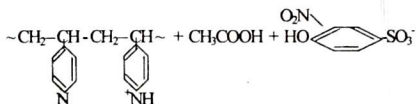
Молекула үстүндөгү эффекттер

Полимерлер катуу фазадагы эритмедеги реакциялардын жүрүшүндө, макромолекулалардын ассоциациялык жана агрегациялык абалдарынын пайда болушунда молекулалар үстүндөгү эффекттерди эске алууга тура келет. Полимердин үстүндө мономердин же б.а молекула үстүндө, молекуланын химиялык байланыштарды пайда кылуусу төмөнкү молекулалуу реагенттердин, полимердин функционалдык группаларына диффузиолануу (синиритүү) ылдамдыгын азайтат. Буга мисалы, целлюлозанын, алдын ала «активдешкен» целлюлозага айландырып, андан кийин реакцияга кийрүүсү болуп саналат. Аны үчүн целлюлозаны суу менен иштеткенде полимерлер «көбөт» да, целлюлозанын -ОН гидрооксид группалары ацетилдөө реакцияларына ыңгайлануусу артат. Натыйжада «молекулалар үстүндө» байланышка ээ болгон полимерлердин молекулалык салмактары түрдүүчө болот.

Электростатикалык эффекттер

Заряддалган макромолекулалар, массасы төмөн болгон реагенттер менен химиялык реакцияга киргенде, реакциянын ылдамдыгынын өзгөрүшү электростатикалык эффекттерге байланыштуу болот. Мисалы: поли-4-винил-пиридиндин катализатордун таасиринде 3-нитро-4-ацетоксибензол-сульфанаттын гидролизин көрсөтсө болот.

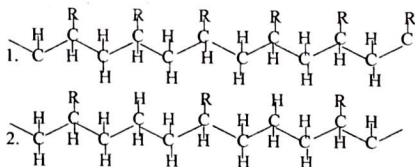


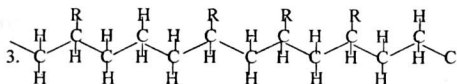


Бул жерде катализатордук милдетти иондошбогон пиридиндик ядро аткарат. Бирок, субстраттын терс заряддалган анионунун поликатионго электростатикалык тартылуусунун натыйжасында (бир аз санда иондошкон поливинилпиридиндин ордуна) химиялык реакциянын ылдамдыгы артат. Жогоруда аталган эффекттер жекече абдан сейрек каралат. Себеби, аларды өзүнчө бөлүп кароо абдан кыйындыкка турат. Ошондуктан макромолекулардын реакциялары кезинде бир нече эффекттердин таасир этүүлөрү жүрөт да, алардын ичинен бирин бөлүп кароого мүмкүн эмес.

Полимердин түзүлүшүндөгү стереорегулярдык мүнөздү аныктоо

Азыркы кезде полимерлердин касиеттери, чынжырдын түзүлүшүнө, орун басарлардын мейкиндиктеги жайланышына жана углерод атомдорундагы алардын иреттүүлүгүнө (стереорегулярдуулугуна) жараша болору аныкталды. Эгерде полимердин ачык чынжырлуу же зигзагообраздуу углерод чынжырындагы орун басарлар бир жактуу абалда жайланышса «изотактикалык», эгерде орун басарлар водород атомдору же башка орун басарлар менен кезектешип жайланышкан болсо «синдотактикалык», ал эми орун басарлар чынжырда иретсиз жайланышкан болсо «атактикалык» түзүлүш деп аталат. (Сүрөт 1.2.)





Сүрөт 1.2. Углерод чынжырындагы орун басарлардын мейкиндиктеги мүмкүн болгон конфигурацияларынын тегиздиктеги көрсөтүлүшү.

1. Изотактикалык. 2 - синдотактикалык. 3. - атактикалык абалдар.

Бир эле жогорку молекулалуу кошулма түзүлүшү боюнча ар түрдүү стереорегулярдык абалда болушу мүмкүн. Эгерде полимердин элементардык кристаллдык уячасынын симметриясынын касиеттери жана стереорегулярдык түзүлүштөрү түрдүүчө болсо, анда термелүү спектрлеринин түзүлүшү да түрдүүчө болот. Мисалы, аларга синдотактикалык жана изотактикалык полибутадиендер кирет. Демек, инфракызыл спектрометрдин жардамы менен жогорку молекулалуу кошулмалардын түзүлүшүн химиялык методко караганда кыска убакыттын ичинде абдан тез аныктоого болот.

Полимерлердин кристалдануу даражасын аныктоо

Кристаллдык полимерлердин ИК-спектрлери аморфтук полимерлердин ИК- спектрлеринен төмөнкү белгилери боюнча айрымаланышат.

- 1) Кристаллдык полимерлердин макромолекуласында өзүнчө звенолору бири бири менен өз ара аракетте болгондуктан кее бир термелүү жыштыктары бир нече компонентерге ажырап кеткен.
- 2) Кристаллдык уячанын симметрияларынын касиеттерине байланыштуу кее бир термелүү жыштыктары спектрде активдүү эмес болуп калышат.

3) Аморфтук түзүлүштөгү полимерлердин термелүү спектрлеринде кее бир жутулуу тилкелер жалаң гана аморфтук полимерлерге таандык болуп чыгат.

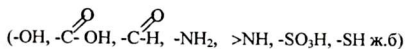
ИК - спектрдеги жутулуу тилкелердин интенсивдүүлүгүн өлчөө аркылуу полимерлердин канча проценти кристаллдык түзүлүштө же аморфтук полимердин үлүшү канча процентке барабар экендигин аныктап алууга болот.

Каучуктардын макроструктурасын аныктоо

Каучуктардын макроструктурасын аныктоо техникада практикалык чоң мааниге ээ. Түзүлүшү боюнча 1,4 - цис абалындагы гевея дарагынан алынган полиизопрен каучугунун ИК – спектриндеги жутулуу тилкесинде орточо интенсивдүүлүгү 840 см^{-1} ге барабар. 1,4-транс абалындагы гутта каучугу физикалык касиети боюнча α - жана β - кристаллдык жана аморфтук түзүлүштө болушуп, ИК- спектрде аморфтук формасынын жутулуу тилкеси 840 см^{-1} аралыкта көрүнөт. Эмульсиялык полимеризация реакциясынын негизинде синтезделген полиизопрен каучугунун ИК-спектринде үч интенсивдүү жутулуу тилкелери көрүнөт. Алар 840 см^{-1} , 887 см^{-1} жана 909 см^{-1} . Биринчи жутулуу тилкеси макромолекуланын 1,4-абалындагы кошулмага таандык болсо, ал эми экинчи жана үчүнчү тилкелер 1,2 жана 1,3 абалындагы кошулмаларга туура келүүчү винилдик жана изопропенилдик кошулмалар болуп саналышат. Ушул изилдөөлөрдүн натыйжасында синтетикалык изопрен каучугу гевея жана гутта каучугунан айрымаланат.

Глава 2. Полимерлерди синтездөө жолдору

Жогорку молекулалуу кошулмаларды синтездөө үчүн баштапкы зат болуп төмөнкү молекулалуу кошулмалар же мономерлер саналат. Жогорку молекулалуу кошулмаларды синтезделишинде жок дегенде химиялык реакцияга эки молекула же эки бифункционалдык молекула катышуусу зарыл. Баштапкы молекулалар же мономерлер функционалдуулугу боюнча монофункционалдуу, бифункционалдуу, үч функционалдуу ж.б. болуп бөлүнүшөт. Заттардын функционал-дуулугу деп молекулада төмөнкү атомдор группасынын болушу аталат:



Монофункционалдуу кошулмалар:

Метил спирти CH_3OH

Уксус кислотасы CH_3COOH

Ацетальдегид $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$

Метиламин CH_3-NH_2

Бифункционалдуу кошулмалар:

Этиленгликоль $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

Адипин кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

Янтарь альдегиди $\text{O}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$

Гексаметилендиамин $\text{H}-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{H})-\text{H}$

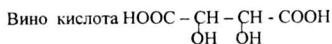
δ -оксивалериан кислота $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

Үч функционалдуу кошулмалар:

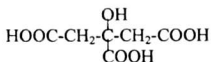
Глицерин $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$
 $\text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH}$

Алма кислота $\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

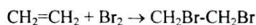
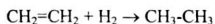
Төрт функционалдуу кошулмалар:



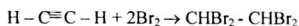
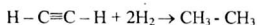
Лимон кислота



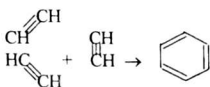
Заттын функционалдуулугу молекулада кош, үчтүк байланыштын же бензолдун молекуласы сыяктуу кыймылдуу водород атомдорунун болушу менен да мүнөздөлөт. Мисалы, этилен жана анын гомологдору эки функционалдуу, себеби эки водород атомдорун же эки галогенди кошуп алат.



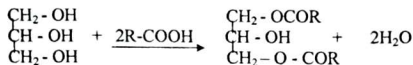
Ал эми ацетилен тетрафункционалдуу, себеби төрт водород атомдорун же төрт галогенди кошуп алат.



Химиялык кошулмалардын функционалдуулугу туруктуу чоңдук боло албайт, реакциянын шартына жараша өзгөрүп кетиши да мүмкүн. Мисалы, ацетилен бензолду пайда кылууда төрт функционалдуу болбой эки функционалдуу болот.

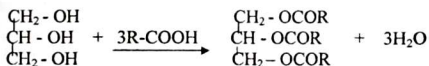


Глицерин азыраак сандагы кислота менен жумшак шартта реакцияга киргенде эки функционалдуу болот.

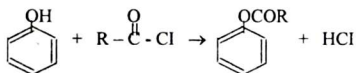


Бул шартта реакцияга жөндөмдүү болгон биринчилик эки гидроксил группасы реакцияга катышат. Ал эми эн татаал шартта,

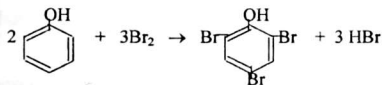
көп сандагы кислота катышканда глицерин үч функционалдуу абалда реакцияга катышат.



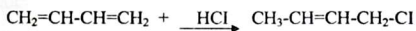
Фенол кислоталардын хлорангидриддери менен жөнөкөй жана татаал эфирлерди пайда кылуу реакциясында монофункционалдуу болот.



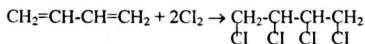
Ал эми фенолдун галогендөө, сульфирлөө, нитрлөө жана альдегиддер менен конденсация реакцияларында үч функционалдуу болот.



Бутадиен -1,3 көпчүлүк реакцияларда эки функционалдуу касиетке ээ.

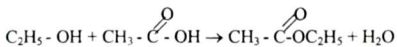


Ал эми бутадиен-1,3 хлордолгондо же озонду таасир эткенде ал төрт функционалдуу абалда реакцияга кирет.

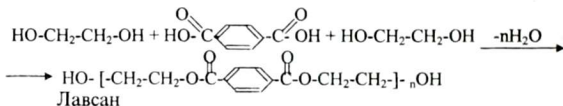


Демек, кошулмалардын функционалдуулугу функционалдык группалардын саны менен гана аныкталбастан химиялык реакциялардын мүнөзү жана жүрүү шарттарына да көз каранды болот. Эгерде монофункционалдуу эки молекула реакцияга кирсе да пайда болгон кошулмада реакциялык борбор жок болгондуктан реакция андан ары уланбайт. Мисалы, этанол менен уксус кислотасы

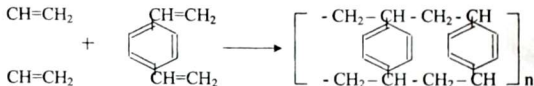
реакцияга киргенде этилацетаты пайда болот да реакция ушуну менен токтойт.



Ал эми реакцияга эки функционалдуу эки молекула катышса сызыктуу полимерлер алынат. Мисалы, терефтал кислотасы менен этиленгликоль реакцияга киргенде полимер лавсан чайыры алынат.



Эгерде реакцияга экиден көп функционалдуу молекулалар катышса, анда стереорегулярдуу же бутакталган полимер алынат, мисалы, дивинилбензолдун полимерлешүү реакциясы кезинде:



Азыркы кезде жогорку молекулалуу кошулмаларды синтездөөнүн төрт методу колдонулат:

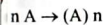
1. Чынжырлуу полимеризация реакциясы.
2. Баскычтуу полимеризация реакциясы
3. Шакекченин сызыктуу полимерге айланышы.
4. Поликонденсация реакциясы.

Бул методдор чексиз, шакекчеленген же реакцияга жөндөмдүү болгон функционалдык группалары бар молекулалардын полимерлерге айланышына негизделген.

2.1. Чынжырлуу полимеризация

Чынжырлуу полимеризация реакциясы жогорку молекулалуу кошулмаларды синтездөө методдорунун ичинен эң кенири

таралгандарынан болуп саналат. Карбоцептик полимерлерди, мисалы, синтетикалык каучуктардын бардык түрлөрү, пласстмассалар жана синтетикалык булаларды алууда техникада негизинен чынжырлуу полимеризация реакциясы колдонулат. Полимеризация реакциясы деп n -сандагы мономерлердин биригип, жогорку молекулалуу кошулманы - полимерди пайда кылган реакция аталат. Полимеризация реакциясы кезинде негизги продукт - полимерден башка эч кандай аралык заттар пайда болбойт. Полимеризация реакциясы аркылуу алынган полимердин түзүлүшү мономердик звенонун түзүлүшүнө туура келет. Полимеризация реакциясынын теңдемесин төмөнкүчө кароого болот:



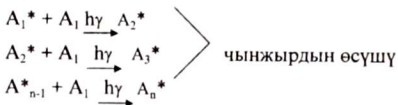
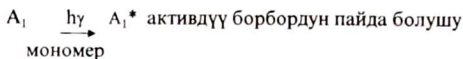
Мономер полимер

Чынжырлуу полимеризация реакциясынын механизми

Азыркы кезде көптөгөн химиялык реакциялар чынжырлуу механизм боюнча жүрөрү аныкталды. Мисалы, аларга: водороддон жана кислороддон суунун пайда болушу, көптөгөн органикалык кошулмалардын окистенуу жана хлордоо реакциялары, нефтинин крекингдөөсү ж.б кирет. Буларга чынжырлуу полимеризация реакциясынын механизми туура келет. XIX кылымдын 50-жылдарында чынжырлуу реакциянын механизмин аныктап чыккандыгы үчүн орус окумуштуусу Н.Н Семенов Нобель сыйлыгына татыктуу болгон эле. Бардык чынжырлуу реакциялар сыяктуу эле полимеризация реакциясы да үч негизги элементардык бөлүктөн турат. Алар:

1. Активдүү борбордун пайда болушу.
2. Чынжырдын өсүшү.
3. Чынжырдын үзүлүшү, (продуктынын пайда болушу).

Бул реакциялар ар түрдүү шарттарда жүрүшү мүмкүн, бирок бардык учурда төмөнкүдөй реакциянын жөнөкөй схемасы сакталат:



A_n^* A_n чынжырдын үзүлүшү (продуктынын пайда болушу).

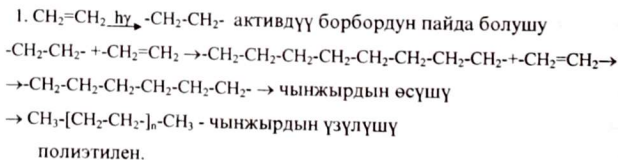
A_1 - мономердин молекуласы;

A_1^* - активдүү центр;

$A_2^*, A_3^* \dots A_{n-1}^*, A_n^*$ - радикалдардын өсүшү

A_n - полимердин молекуласы.

Чынжырлуу полимеризация реакциясынын механизми башка чынжырлуу реакциялардан айрымаланып, реакцияга катышкан бардык молекулалар чынжырдын өсүш кезинде химиялык байланыштын негизинде бир чоң макромолекулага биригишет. Мисалы, этилендин полимеризацияланып, полиэтиленге айланышы төмөнкүдөй болот:



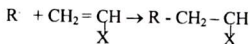
Реакция кезинде активдуу борбордун пайда болушу башка реакциялар сыяктуу эле көп сандагы энергияны жумшоону талап кылат. Ал эми чынжырдын өсүшү болсо аз сандагы энергия жетишерлик болуп, реакциянын ылдамдыгы абдан тездик менен жүрөт. Чынжырдын өсүшүнүн жылуулук эффектиси ар дайым оң

болот. Чынжырдын үзүлүшү, продуктынын пайда болушундагы активдешүү энергиясы да анчалык көп эмес болуп тез ылдамдыкта өтөт. Чынжырдын өсүү реакциясынын ылдамдыгы чынжырдын үзүлүү реакциясынын ылдамдыгына караганда канчалык жогору болсо молекуладагы чынжыр ошончолук узун болуп, полимерлердин молекулалык салмагы жогору болот. Демек, реакциялык чынжырдын узундугу, башкача айтканда полимердин молекулалык салмагы чынжырлуу полимеризация реакциясы кезинде элементардык звенонун реакциясынын ылдамдыгына көз каранды болот. Чынжырлуу полимеризация реакциясы кезинде активдүү борбор катарында жалгыз электрондуу эркин радикалдар же оң же терс заряддуу иондор катышышат. Химиялык реакциянын жогоруда көрсөтүлгөн шартына карата активдүү борбордун абалы боюнча реакциянын механизмин радикалдуу, иондуу полимеризация реакциясы деп ажыратышат. Ар кандай полимеризация реакциялардын түрлөрү, мисалы, термикалык, фотополимеризация перекистик, азо-, жана диазокошулмалар эркин радикалдарды пайда кылуу менен ажырай тургандыгы эксперимент аркылуу аныкталган. Ар кандай катализатордун, мисалы, $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, щелочтуу, щелочтуу жер металдары, кислоталар жана металлорганикалык кошулмалардын таасиринде жүрүүчү иондук полимеризация реакциялары каталитикалык полимеризация реакциясы деп аталат.

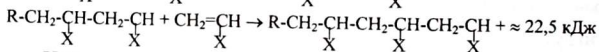
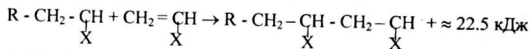
2.2. Радикалдуу полимеризация

Радикалдуу полимеризация реакциясы кезинде активдүү борбор болуп, бир же эки жупташпаган электрондору бар эркин радикалдар саналат. Бул жупташпаган электрондору бар эркин

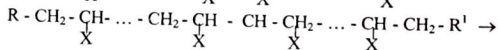
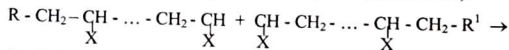
радикалдар чексиз каныкпаган ар кандай мономерлер менен абдан тездикте реакцияга киришет.



Химиялык реакциянын жүрүшүндө өсүүчү чынжырдын өзү эркин радикалдар болуп калат. Чынжырдын өсүү реакциясы кезинде п-байланышы δ-байланышка айланат. Бул химиялык реакция п-жана δ-байланыштарынын энергияларынын айрымасы аркылуу жүрүп, жылуулукту бөлүп чыгарат.



Негизги реакциялык чынжырдын үзүлүшү, продуктынын пайда болушу жупташпаган электрондордун жоюлушу менен токтойт. Чынжырдын үзүлүү стадиясын жупташпаган электрондору бар эки радикалдын өз ара аракеттенүүсү деп кароого болот (бул абал эркин радикалдын рекомбинациясы деп аталат).



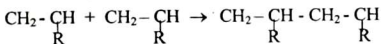
Эркин радикалдардын пайда болушу ар дайым белгилүү сандагы энергиянын жоготулушу, ал жоголгон энергиянын реакцияга кирүүчү мономерлерге жумшалуусу менен жүрөт. Эркин радикалдардын пайда болуу шартына карата чынжырдын өсүү процессинин термикалык, фотохимиялык, радиациялык жана иницирленген полимеризация реакциялары деп ажыратышат.

Термикалык полимеризация кезинде негизги реакциялык чынжырды баштоочу эркин радикалдар жылуулуктун эсебинен пайда болот. Эркин радикалдын пайда болуусун жылуулуктун

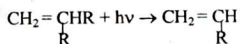
таасиринде кош байланыштын ажыроосу аркылуу жүрүшү төмөнкү схема менен көрсөтүлөт:



Пайда болгон бирадикал мономер менен реакцияга кирип, чынжырдын өсүшүн камсыз кылат.



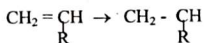
Реакциянын акырында бирадикалдар полимердик монарадикалга айланат, бул реакциянын механизми али белгисиз бойдон калууда. Термикалык полимеризация реакциясынын ылдамдыгы абдан акырын болуп, негизинен температурага көз каранды болот. Көптөгөн мономерлер аралашмасыз полимеризация реакциясына кирбеси практика жүзүндө текшерилген. Мисалы, винил ацетат, акрилонитрил винилхлорид, винилиденхлорид кислороддун катышуусуз жылытууда полимеризация реакциясына кирбейт. Стирол гана жылыткан кезде полимерлешүү реакциясына жакшы кирет. Фотохимиялык полимеризация реакциясы кезинде мономер-молекула жарык квант энергиясын жутуп, дүүлүккөн абалга келет.



$h\nu$ - бир квант жарык энергиясы.

h - Планк турактуулугу; ν - термелүүнүн жыштыгы.

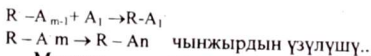
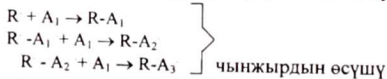
Дүүлүккөн абалдагы мономолекулалык мономер акырында бирадикалга айланат.



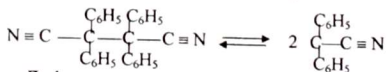
Фотохимиялык жана термикалык полимеризация реакциясы кезинде бирадикалдар акырында полимердик монарадикалга айланары аныкталган. Радиациялык полимеризация реакциясы

кезинде да (γ -рентген нурларынын таасиринде) эркин радикалдар пайда болуп, полимеризация реакциясын жүргүзөт. Полимеризация реакциясынын дагы бир методу - иницирленген полимеризация реакциясы да кенири колдонууга ээ болгон методдордон болуп саналат. Бул метод боюнча полимеризация реакциясын жүргүзүүдө, реакциялык чөйрөдө эркин радикалды сырттан өзүнчө же кошулмалар түрүндө жиберешет. Инициатордун молекуласынын эркин радикалдарга ажырашы абдан тез болуп, аз энергия жумшалат. Инициаторлордун жардамында полимеризация реакциясынын жүрүшүндө да реакциянын үч актысы: - активдүү борбордун пайда болушу; чынжырдын өсүшү, чынжырдын үзүлүшү сакталат.

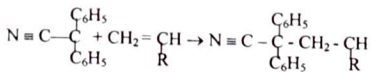
$(R)_2 \rightarrow 2 R$ активдүү борбордун пайда болушу (эркин радикалдар)



Мисалы, стиролдун жана метилметакрилаттын динитрилтетрафенилтантар кислотасынын катышуусунда полимеризациялануу реакциясы кирет:



Дифенилциан метил радикалы мономерди кошуп алып реакциялык негизги чынжырдын өсүшүн баштайт:



Полимеризация реакциясы кезинде көбүнчө реакциялык чөйрөдө эркин радикалдарга ажырап кетүүчү инициаторлорду

колдонушат. Мындай инициаторлорго органикалык перекистер, гидроперекистер, органикалык эмес пероксиддер, озониддер, кээ бир азо- жана диазокошулмалар кирет, мисалы аларга:

Бензол пероксиди $(C_6H_5COO)_2$

Ацетил пероксиди - $(CH_3COO)_2$

Водород пероксиди - H_2O_2

Метилметакрилат озониди -
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2-O-C-COOCH_3 \\ | \quad | \\ O \quad O \end{array}$$

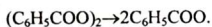
Трет-бутил гидропероксиди - $(CH_3)_3C-O-OH$

Изопропил гидропероксиди - $(CH_3)_2CH-O-OH$

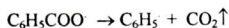
Ацетил гидропероксид - $CH_3CO-O-OH$

Динитрил - азо-бис-изо - май кислота -
$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ | \quad | \\ N \equiv C - C - N = N - C - C \equiv N \\ | \quad | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

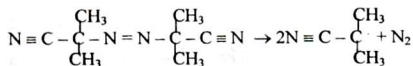
Көбүнчө инициаторлордон пероксиддер кеңири колдонулат. Газ абалында же эритмеде (органикалык эриткичтердин катышуусунда) полимеризация реакциясын жүргүзгөндө органикалык пероксиддер колдонулат. Мисалы, бензоил пероксиди эритмеде эркин радикалга жеңил ажырайт:



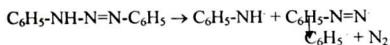
Пайда болгон радикал андан ары ажырайт:



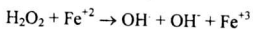
Этилендин туундуларын айрыкча диолефиндерди полимеризациялоодо инициатор катарында азо, жана диазо-кошулмалар колдонулат.



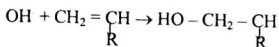
динитрил азо-бис-изомай кислота



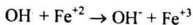
Полимерлешүү реакциясы кезинде окистенүү - калыбына келүү инициаторлорду да колдонушат. Бул үчүн реакциялык чөйрөгө инициатор менен бирге калыбына келтиргичти- промоторду кошушат. Анда окистенүү - калыбына келүү реакциясынын жүрүшүнүн натыйжасында эркин радикалдар пайда болуп, полимерлешүү реакциясынын ылдамдыгы өсөт. Инициаторлордун жардамы менен окистенүү - калыбына келүү реакциясы абдан төмөнкү активдешүү энергиясы (30кДж. энергиянын ордуна 12-20 кДж энергия эле жетиштүү болот) аркылуу эле полимерлешүү реакциясы жүрө баштайт. Полимерлешүү реакциясынын төмөнкү температурада жүрүшү ар кандай аралык заттардын пайда болушуна жол бербейт. Калыбына келтиргичтерге: металлдардын туздары, мисалы: эки валенттүү темирдин тузу, сульфиттери, тиосульфаттар, пригалол, окси- кислоталар жана оксиальдегиддер кирет. Темирдин эки валенттүү тузу менен водород пероксидинин окистенүү - калыбына келүү реакциясы кезинде гидроксил эркин радикалы төмөнкү схема боюнча пайда болот:



Пайда болгон эркин радикал OH^- андан ары мономер менен реакцияга кирип, чынжырдын өсүшүн камсыз кылат.



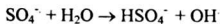
Же болбосо эки валенттүү темир менен аркеттенип ионго айланат:



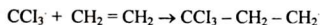
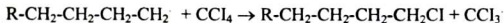
Эркин радикал ионго айланбастыгы үчүн реакциялык чөйрөгө темирдин эки валенттүү тузунан абдан аз санда кошот. (0,001% мономердин салмагына салыштырганда). Персульфаттардын жана тиосульфаттардын ортосундагы окистенүү - калыбына келүү

реакциялары да эркин гидроксил радикалынын пайда болуусуна

алып келет: $S_2O_8^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot-} + S_2O_3^{\cdot-}$



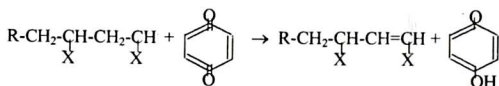
Полимерлешүү реакциясы кезинде орточо молекулалык салмактагы полимерди алуу үчүн реакциялык чөйрөгө атайын заттарды кошушат. Мындай заттар регуляторлор деп аталып, аларга төмөнкүлөр кирет: төртхлордуу углерод, тетрахлорэтилен, гексахлорэтан, меркаптандар, додецилмеркаптандар, амилмеркаптан, трет-бутил меркаптан, тиогликол кислотасы ж.б кирет. Галоген кошулмалардын катышуусунда реакциянын чынжыр аркылуу берилишин кээде төмөнкү молекулалык салмактагы хлоралкандарды алууда колдонушат. Мисалы, этилен жана анын туундуларынын төрт хлордуу углероддун катышуусундагы полимерлешүү реакциясын теломеризация реакциясы же үзүлгөн полимерлешүү реакциясы деп аташат.



Регуляторлор өнөр жайлык синтезде, мисалы, синтездик каучуктарды алууда абдан кенири колдонулат. Полимерлешүү реакциясы кезинде регуляторлор полимердин массасына карата реакциялык чөйрөгө 2-6% өлчөмүндө кошулат. АВ молекуласы аркылуу чынжырдын берилиши жүргөндө реакцияга жөндөмдүүлүгү аз болгон радикал пайда болот.



Мындай радикалдар андан ары полимерлешүү реакциясынын жүрүшүн уланта албайт, реакция акырындап барып токтоп калат. Мындай учурда АВ заты полимерлешүү реакциясын токтотуучу же ингибитор деп аталат. Мисалы, хинон өсүүчү чынжырдан водород атомун тартып алып, семихинонго айланат:



Пайда болгон семихинон тутумдаштык эффекттин таасиринде аз реакциялык жөндөмдүүлүкө ээ болуп, өсүп бара жаткан радикалга кошулат да негизги чынжырды үзүп, полимерлешүү реакциясын токтотот. Ингибиторлор полимерлешүү реакциясынын жүрүшүнө тийгизген таасирине карата, эгерде реакциянын ылдамдыгын акырындатса, акырындаткычтар токтотсо ингибиторлор деп бөлүнүшөт.

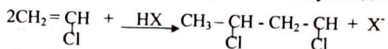
Акырындаткычтар полимерлешүү реакциясын токтотпостон реакциянын ылдамдыгын акырындатып, төмөнкү молекулалык салмактагы полимердин алынышына алып келет. Кээде акырындаткычтар полимерлешүү реакциясынын бир түрү үчүн ингибитор болуп кызмат кылса, ал эми башка түрү үчүн акырындаткычтар болуп саналат. Мисалы, иод - метилметакрилаттын полимеризацияланышын толук токтотсо, ал эми стиролдун полимеризацияланышын болгону акырындатат. Өнөр жайда ингибиторлор мономерлердин сакталуу кезинде полимеризацияланып кетүүсүнөн коргоо үчүн жана белгилүү молекулалык салмактагы полимерлерди алууда кенири колдонулат. Полимеризация реакциясынын жүрүшүндөгү негизги факторлорго температура, инициаторлордун концентрациясы, мономерлердин концентрациясы жана басым кирет. Температуранын жогорулашы менен бардык реакциялардын ошолордун ичинде полимерлешүү реакциясынын да ылдамдыгы артат. Реакциялык чөйрөдө инициаторлордун концентрациясынын жогорулашы менен алардын ажыралуусунда эркин радикалдардын саны көбөйүп, активдүү центрлер абдан тез пайда болуп, натыйжада полимерлешүү

реакциясынын ылдамдыгы өсөт. Реакциялык чөйрөдө мономерлердин концентрациясынын көбөйүшү жогорку молекулалык салмактагы полимерлердин пайда болуусуна алып келет. Полимерлешүү реакциясынын жүрүшү үчүн басымдын ролу да абдан чоң болот. Мисалы, 100°C да атмосфералык басым астында кислороддун катышуусунда метилметакрилаттын полимеризацияланышы 6 саатка созулат, ал эми 3000 атм. басым астында полимерлешүү реакциясы бир саатка созулат. Демек, полимерлешүү реакциясынын ылдамдыгы 6 эсеге өскөн болот. Басымдын жогорулашы менен полимерлешүү реакциянын ылдамдыгынын өсүшү стиролдун винилацетаттын жана изопрендин полимерлешүү реакцияларында байкалат. Жогорулатылган басымда полимерлешүү реакциясынын жүрүшүнүн өзгөчөлүгү болуп, алынган полимердин молекулалык салмагы төмөн болбостон жогору болот.

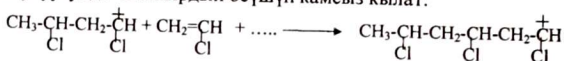
2.3. Иондук (катиондук, аниондук) полимерлешүү реакциясы

Иондук полимерлешүү реакциясы катализаторлордун жардамында жүрөт. Инициатордук полимеризация кезинде инициаторлор сарпталып, полимерлердин составына кирсе, ал эми катализаторлор реакциялардын ылдамдыгын гана күчөтүп, өзү сакталып калат. Радикалдуу полимеризация кезинде молекулада жупташпаган электрондор (эркин радикалдар) пайда болуп, алар өсүп бара жаткан чынжыр аркылуу берилсе, ал эми иондук полимеризация кезинде мономерде углероддун иону, карбониону же карбкатиону пайда болуп, бул ион чынжыр аркылуу берилет. Катализатордун касиетине жана пайда болгон иондун зарядына карата катиондук же аниондук полимерлешүү реакциясы деп бөлүнөт. Катиондук полимерлешүү реакциясы кислоталардын жана Фридель-Крафтстын катализаторлорунун катышуусунда (AlCl_3 ,

BF₃, TiCl₄, SnCl₄ ж.б.) жүрөт. Бул катализаторлор электроноакцептордук касиетке ээ болушуп, мономер менен кошулганда төмөнкү схема боюнча карбокатионду пайда кылат:



Пайда болгон карбокатион молекуласы кийинки мономер менен кошулуусунда чынжырдын өсүшүн камсыз кылат:



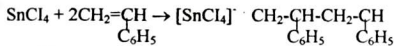
Аниондук полимеризация кезинде катализаторлор катарында щелочтуу металдар, көп валенттүү металлдардын оксиддери жана металлоорганикалык кошулмалар колдонулат. Аниондук полимерлешүү реакциясына катышкан бардык катализаторлор электродонордук реагенттер болуп саналат. Катализаторлор мономер менен өз ара аракеттенгенде карбанион төмөнкү схема боюнча пайда болот:



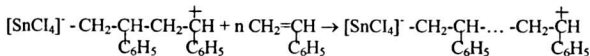
Андан ары чынжырдын өсүшү боюнча терс заряддын берилиши менен жүрөт. Ал эми чынжырдын үзүлүшү протондун кошулушу менен бүтөт. Иондук полимерлешүү реакциясынын өзгөчөлүгү төмөнкү температурада активдешүү энергиясынын таасиринен жупташпаган электронду пайда кылуусу абдан жогору болгондуктан реакциянын ылдамдыгы өсөт. Иондук полимеризация реакциясын эритмеде -50° дан -130°С га чейинки аралыктарда жүргүзүшөт.

Катиондук полимеризация реакциясы кезинде активдүү борбордун пайда болушу бир углерод атомунун электронун жоготуп, карбоний ионуна айланышы менен башталат. Олефиндик углеводороддордун металлдардын галогендеринин таасиринде

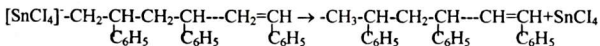
полимерлешүүсүнүн механизми үчүн, мисалы: стиролдун, төртхлордуу калайдын катышуусундагы полимеризация реакциясын кароого болот.



Чынжырдын өсүшү:



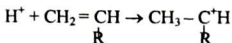
Чынжырдын үзүлүшү макромолекуланын карама-каршы жактарынын кагылуушусунун натыйжасында полимердин бир жак учунда мономолекулалык үзүлүшү жүрүп, ал жерде кош байланыштын пайда болуусу жана катализатордун бөлүнүп чыгышы менен аныкталат:



Кээ бир учурларда полимеризация реакциясынын жүрүшү үчүн катализатордун болушу жетишсиздик кылат. Мисалы, төмөнкү температурада изобутилен төрт хлордуу титандын таасиринде суусуз (нымсыз) полимеризация реакциясы жүрбөйт. Тескерисинче, реакциялык чөйрөгө нымдуу абаны таасир эткенде реакциянын ылдамдыгы күчөйт. Реакциялык чөйрөдө суу жардамчы катализатордун кызматын аткарат. Катиондук полимеризация реакциясы кезинде жардамчы катализатордун милдетин кислоталар да аткарышат. Катализатордун жардамчы катализатор менен өз ара аркеттенүүсүндө протон бөлүнүп чыгат:

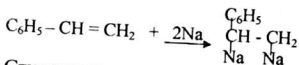


Пайда болгон протон мономер менен реакцияга кирип активдүү борбордун пайда кылат.

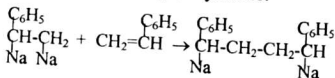


Аниондук полимеризация температуранын жогорулашы менен төмөнкү салмактагы полимер алынат. Полимеризациянын ылдамдыгы катализатордун жана мономердин концентрациясынын көбөйүшү менен жогорулайт.

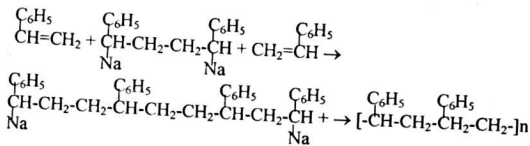
С.В. Лебедев синтетикалык каучукту алууда биринчи жолу катализатор катарында натрий металлын колдонсо да ушул кезге чейин чексиз каныкпаган кошулмалардын щелочтук металлдардын катышуусундагы полимеризация реакциясынын механизми аял толук аныктала элек. О.А Реутов стиролдун натрий металлынын катышуусундагы полимеризация реакциясынын механизмин төмөнкүчө берет:



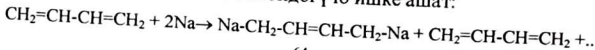
Стиролдун эки натрийдүү кошулмасында электрондук булутчалардын эң көп топтолгон жери метилен группасы болгондуктан кийинки молекуланын метилен группасынын кошулушу ошол жерден уланат:

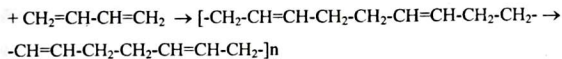


Ал эми чынжырдын өсүшү болсо молекуланын эки жагынан тең башталат:



Бутадиен-1,3түн Na- металлынын катышуусундагы полимеризация реакциясынын механизми төмөндөгүчө ишке ашат:





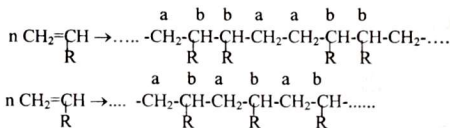
Полибутадиен каучугу

Акыркы жылдарда металлорганикалык кошулмалардын катышуусундагы полимеризация реакциялары чоң илимий техникалык мааниге ээ боло баштады. 1953-жылы Циглер катализатор үчөтүл алюминийдин жана төрт хлордуу титандын катышуусунда этиленди атмосфералык басымда полимеризациялап полиэтиленди алууга жетишет. Буга чейин полиэтиленди ~1000 атм. басым жана 100-300°C температурада кислороддун катышуусунда полимеризациялашып полиэтиленди алып келишкен. Циглердин методу боюнча синтезделген полиэтилен жогорку басым астында синтезделген полиэтиленге караганда түзүлүшү боюнча сызыктуу түзүлүшкө ээ болуп, жогорку тыгыздыктагы бекем жана эрүү температурасы жогору болгон полимер алынган. Аниондук полимеризация реакциясы стереорегулярдуу же изотактикалык полимерлерди синтездөө жолунун ачылышынан кийин өзгөчө мааниге ээ боло баштады.

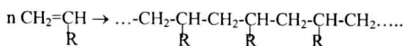
2.4. Стереорегулярдуу полимерлер

1955-жылы италиялык окумуштуу Д.Ж. Натта тарабынан биринчи жолу стереорегулярдык полимерлер синтезделип алынган. Стереорегулярдык полимерлер жакшы кристалдануу касиеттерине ээ болуп физикалык жана физико-химиялык касиеттери боюнча стереорегулярдык эмес же атактикалык түзүлүштөгү полимерлерден кескин айрымаланат. Стереорегулярдык полимерлердин молекуласында элементардык звено ар кандай абалдарда жайланышы мүмкүн. Мономердин молекуласынын кошулуу

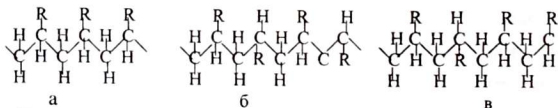
ырааттуулугу а, а (башы-башына) жана b,b (куйругу-куйругуна же а,b (башы-куйругуна) абалдарында кошулушу мүмкүн.



Стереорегулярдык полимерлер бекем закон ченемдүүлүктө а, b (башы куйругуна) абалындагы түзүлүшкө ээ болот.



Стереорегулярдык полимерлердин молекуласындагы атомдор же атомдор группасынын жайланышы боюнча изотактикалык (а), синдотактикалык (б) жана атактикалык (в) болуп, төмөнкүчө түзүлүштөргө ээ болушат.



Чексиз каныкпаган кошулмалардын полимеризация реакциясына жөндөмдүүлүгү молекуладагы кош байланыштардын абалына жана орун басарлардын санына көз каранды болот. Чексиз каныкпаган кошулмалардагы байланыштардын түзүлүшү жөнүндөгү закон ченемдүүлүктөр менен алардын полимеризация реакциясына жөндөмдүүлүктөрү биринчи жолу С.В Лебедев тарабынан аныкталган эле. С.В Лебедев тарабынан көптөгөн эксперименттик материалдар топтолгону менен жыйынтыкталуучу теориялык түшүндүрмөлөр алынган эмес. Ошондой болсо да, азыркы кезде органикалык химияда тигил же бул кошулмалардын полимеризация реакциясына жөндөмдүү экендигин көрсөтүүчү фактылар жетишерлик деңгелде. Эркин энергиясынын азайышы

менен мономердин термодинамикалык полимеризация реакциясына катышарын төмөнкү теңдеме көрсөтөт.

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

ΔF - системанын эркин энергиясынын өзгөрүшү.

ΔH - реакциянын жылуулук эффектисинин тескери белгиси боюнча барабар болгон системанын энтальпиясынын өзгөрүшү.

$$(\Delta S = - Q)$$

ΔS - системанын энтропиясынын өзгөрүшү.

Полимеризация реакциясы системанын энтропиясынын азайышы менен жүрөт. $+27^\circ$ да, системанын энтропиясы 7,5-10 ккал/мольго барабар. Ошондуктан, полимеризация реакциясы реакциянын жылуулук эффектиси качан гана 7,5-10 ккал/мольдон жогору болгондо жүрөт. Чексиз каныкпаган углеводороддордун полимеризация реакциясы кезинде бир кош байланыш үзүлүп (145,5 ккал/моль) анын ордуна эки жөнөкөй байланыш пайда болот. C-C (84 · 2 ккал/моль). Бул байланыштардын энергиясынын айырмасы реакциянын жылуулук энергиясынын мааниси боюнча аныкталат:


$$84 \cdot 2 - 145,5 = 22,5 \text{ ккал/моль}$$

Көпчүлүк мономерлердин полимерлешүү жылуулугу жогоруда көрсөтүлгөн сандан кем экендиги 2.2.-таблицадан көрүнүп турат. Мономерлердин ар кандай жылуулук полимерлешүү энергиялары, алардын өзгөрүшү негизинен эки фактор менен түшүндүрүлөт.

1. Мономердин тутумдаштык энергиясынын полимерге өткөндөгү сарпталышы.
2. Полимердик чынжырды пайда кылудагы энергия менен кээ бир чексиз каныкпаган кошулмалардын полимерлешүү жылуулуктары.

Таблица 2.2.

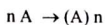
Кээ бир заттардын полимерлешүү энергиясынын сан маанилери

Мономер	Формуласы	Полимерлешүү жылуулугу, ккал/моль
Изобутилен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	12,8
Стирол (винилбензол)	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	16,5
Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	16-17
Винилиденхлорид	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	14,4
Винилацетат	$\text{CH}_2=\text{CH}$ OCOCCH_3	21,3
Акрил кислота	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	18,5
Метакрилат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	18,7
Метакриловая кислота	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})_2$	15,8
Метил метакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	13,0
Винил цианид (акрилонитрил)	$\text{CH}_2=\text{CH}$ CN	17,3
Бутадиен - 1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	17,3
Изопрен	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	17,9

Капатал чынжырдын пайда болуусундагы энергиялардын өз ара аракеттенүүсүнүн натыйжасында жоголгон энергия деп кароого болот.

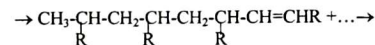
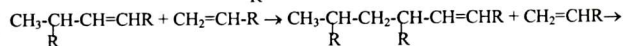
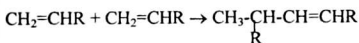
2.5. Баскычтуу полимеризация

Баскычтуу полимеризация реакциясы жалпысынан чынжырлуу полимеризация реакциясынын теңдемеси аркылуу эле көрсөтүлөт:

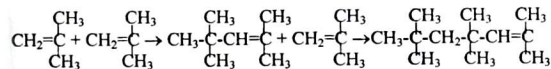


Реакцияга катышкан молекулалар санынын азайышы полимердин орточо молекулалык салмагынын өсүшү, реакциядагы мономерлердин элементардык составынын өзгөрбөөсү менен

жүрөт. Полимерлердин молекулалык салмагынын өсүшү баскычтуу полимеризация реакциясы кезинде мономерлердин бири-бирине баскычтуу түрдө кошулушу аркылуу жүрөт. Мисалы, олефиндердин полимерлешүү реакциясы төмөнкүчө жүрөт:

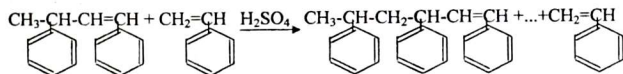
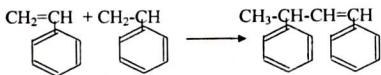


Олефиндердин баскычтуу полимеризация реакциясына, мисалы, күкүрт кислотасынын катышуусунда изобутилендин полимеризацияланышы :



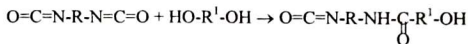
Ошол эле күкүрт кислотасынын катышуусунда стиролдун

полимеризацияланышы төмөнкүчө болот:

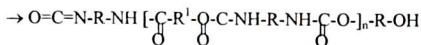
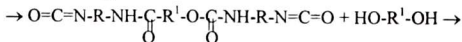
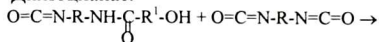


Олефиндердин баскычтуу полимеризация реакциясы кезинде жогорку молекулалуу полимерлер пайда болбойт. Мономердин составында кыймылдуу водород атомдору же атомдор группасы болгондо гана баскычтуу полимеризация реакциясы эң чоң ылдамдыкта жүрүп, молекулалык салмагы чоң болгон полимерлер алынат. Жогорку кыймылдуулуктагы водород атомдоруна спирттин гидроксил -ОН, амин группасындагы -NH₂ водород атомдору кирет. Диазонионаттар менен эки атомдуу спирттердин

синтезинен полиуретандардын пайда болуусунда спирттик гидроксилдеги -ОН водород атому изоционат молекуласындагы азот атомуна секирип өтөт. (миграцияланат.)

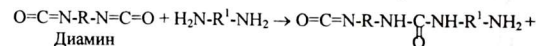


Диизоцианат.

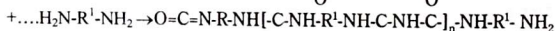
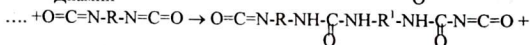


Полиуретат

Диизоцианат менен диаминдердин өз ара аракеттенүүсүнөн полимочевинанын пайда болуусу да төмөнкү схема боюнча жүрөт:

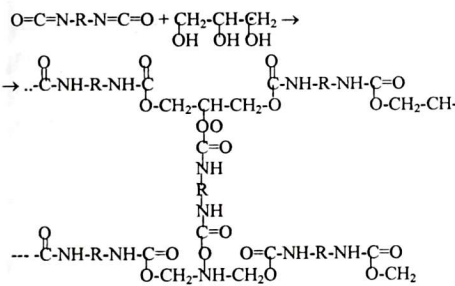


Диамин

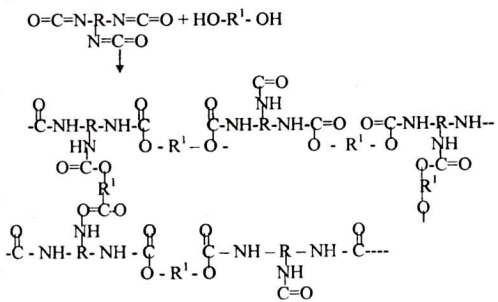


полимочевина

Полимочевинанын пайда болуу реакциясы полиуретандыкына караганда ылдам жүрөт, себеби гидроксид -ОН водород атомуна караганда амин -NH₂ группасынын водород атомунун кыймылдуулугу жогору болот. Бул реакцияларда полиуретандардын жана полимочевинанын пайда болуусундагы бир эле убакытта эки зат: диизоцианаттар жана диолдор, диизоцианаттар жана диаминдер реакцияларга катышат. Диизоцианаттардын көп атомдуу спирттер, мисалы, глицерин менен реакцияга киргенде мейкиндиктеги түзүлүшү болгон полимерлер алынат.



Триизоционат менен диолдордун полимеризацияланышы да ушул сыяктуу болот:



2.6. Шакекче түзүлүшүндөгү кошулмалардын сызыктуу полимерлерге айланышы

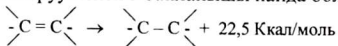
Шакекче түзүлүштөгү кошулмалардын сызыктуу полимерге айлануу теңдемеси да жалпы полимеризация реакциясынын тенделишиндей эле каралат:

$$n A \rightarrow (A)_n$$

Шакекченин сызыктуу полимерге айлануусунда чынжырлуу жана баскычтуу полимерлешүү реакциясы кезиндегидей төмөнкү

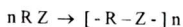
молекулалык салмактагы полимерлер пайда болбойт. Алынган полимердин составы мономердин түзүлүшүнө туура келет. Бул полимеризация реакциясы кезинде башка методдордон айрымаланып, полимердеги химиялык байланыштардын структурасы жалпы системада өзгөрүлбөйт.

Шакекченин сызыктуу полимерге айлануу кезинде эч кандай жаңы химиялык байланыштар пайда болбойт. Чексиз каныкпаган кошулмалардын чынжырлуу полимерлешүү реакциясы кезинде химиялык байланыштын электрондук структурасы өзгөрүлүп, p- байланышынын үзүлүшүнүн натыйжасында жылуулукту бөлүп чыгаруу менен δ-байланышы пайда болот:



Ал эми шакекченин полимерлешүү реакциясы кезинде химиялык байланыштын тартиби гана өзгөрүп, ал эми жалпы чынжырдагы химиялык байланыш шакекчедегидей бойдон калат.

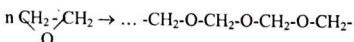
Реакциянын схемасы:



R- эки валенттүү радикал

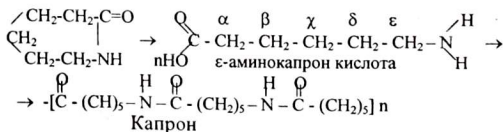
Z- радикалдарды байланыштыруучу атомдор группасы.

Мисалы, этилендин α-окисинин полимеризацияланышы төмөнкүчө болот:

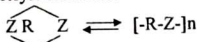


Химиялык реакция кезинде C-O- байланышы үзүлүп, ошол эле байланыш жалпы сызыктуу молекулада пайда болот:

e- капролактамдын полимеризация реакциясы төмөнкүчө жүрөт:



Реакция кезинде C-N- байланышы үзүлүп, ушундай эле химиялык байланыш сызыктуу молекулада жаңыдан пайда болот. Шакекченин сызыктуу полимерге айланышы биринчи жолу Карозерс тарабынан сунуш кылынган. Азыркы кезде шакекчени сызыктуу полимерге айландыруу жолу өнөр жайда поли-ε-капроамидди, полиоксизтиленди, полиоксипропиленди, алардын туундуларын жана поликсилосандарды синтездөөдө кеңири колдонулат. Шакекченин өз ара сызыктуу полимерге айлануу механизми өсүмдүктөрдүн жана жаныбарлардын организми үчүн эң керектүү болуп саналат. Мисалы, жаратылышта полисахариддердин полимерлешүү реакциясынын негизинде фураноздордун пайда болушу. Бул реакциялардын жүрүшүндө аралык заттар катарында белоктук заттардын да катышышы ыктымал. Шакекченин сызыктуу полимерге айланышы боюнча илимде ε - капролактандын полимерлешүү реакциясы толук изилденген. ε - капролактандын полимерлешүү реакциясы кезинде ошол эле шартта белгилүү сандагы полимер жана мономер алынат. Полимердин составындагы мономерди бөлүп алып полимердин өзүн жылытса кайрадан мономер алынат (белгилүү катышта полимер: мономер). Мындай өзгөрүүлөрү башка шакекче түрүндөгү кошулмалардын полимеризацияланышында да байкалган. Демек, шакекченин сызыктуу полимерге айланышы кайталанма реакция болуп саналат.

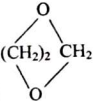
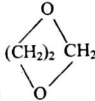
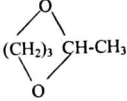
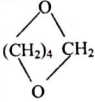
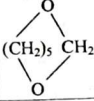


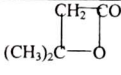
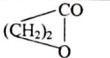
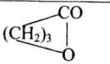
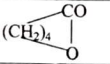
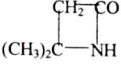
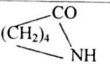
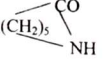
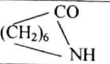
ε - капролактандын полимеризация реакциясынын кайталанма экендиги биринчи жолу И.Л Кнунянц жана А.Роговин тарабынан аныкталган. Термодинамикалык абалы боюнча караганда, шакекченин өз ара сызыктуу полимерге айланышын цикландар жана гетероциклдер деп бөлбөстөн жалпы жонунан каралат.

Гетероциклдер углерод жана гетеро- атомго (C-N) тандап таасир этүүчү активаторлор деп аталган заттардын катышуусунда полимеризацияланышат. Ар түрдүү класстагы шакекчеленген түзүлүштөгү кошулмалардын полимерлешүү жөндөмдүүлүгү түрдүүчө болорун эксперименттер көрсөттү. Мисалы, бир шакекче тең салмактуулук полимерди пайда кылуу жагына жылса, ал эми башка шакекче тең салмактуулук шакекче жакка жылат (полимер пайда болгон эмес). Шакекченин сызыктуу полимерге айланышы шакекченин же циклдин санына жараша да болот. Мисалы, циклдин саны 5 тен кем, 7-ден көп болсо анда цикл толугу менен полимерге айланат. Ал эми цикл 5 менен 7-нин ортосунда болсо аралык абалды ээлейт. Циклдин саны 7 болгондо тең салмактуулук толугу менен полимерди пайда кылуу жагына жылат. Алты мүчөлүү цикл ацеталдар (үчметилен формаль, үч метиленметилформаль) полимеризацияланбайт. Алты мүчөлүү лактон (d-валеролактон) абдан жеңилдик менен полимеризацияланат. Беш мүчөлүү цикл ацеталь (этилен формаль) жана лактан (бутирлактон) полимеризацияланат, ал эми беш мүчөлүү лактон (с-бутирлактон) полимерлешүү реакциясына кирбейт. Ар кандай сандагы гетероциклдердин полимерлешүү жөндөмдүүлүгү 2.3.-таблицада берилди.

Полимерлешүү реакциясынын жылуулук эффектиси жана энтальпиянын өзгөрүшү шакекченин чыңалуусунун чондугу аркылуу аныкталат. Полимерлешүү реакциясынын жылуулук эффектиси шакекченин чыңалуусунун өлчөмү болуп кызмат кылат. Демек, циклдик кошулмалардын полимеризацияланышы, алардын полимерге айланышы шакекченин чыңалуусу аркылуу жана энтропиясынын өзгөрүшү менен аныкталат. Жогорку чыңалуудагы 3-4 шакекчелүү кошулмалардын полимерлешүү реакциялары

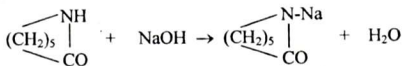
Циклдүү кошулмалардын полимерлешүү жөндөмдүүлүктөрү

Ар кандай мүчөлүү шакекчеленген ацеталдарынын, лактамдардын	Формула	Шакекченин муч. саны	Полим-үү жөндөм-гү	Активатор же катализатор	Моном-м баш-к к полим-н %
Этилен формаль	 $(\text{CH}_2)_2 \text{CH}_2$	Ацеталдар:		Камфорсульфон кис-та, BF_3 , H_2SO_4 , толуолсульфокис-лота	70
		5	Поли-мер-т		
Үч метилен формаль	 $(\text{CH}_2)_2 \text{CH}_2$	6	Полимериза-	-----	0
Үч метилен метил формаль	 $(\text{CH}_2)_3 \text{CH-CH}_3$	6	--/--	-----	0
Тетраметилен формаль	 $(\text{CH}_2)_4 \text{CH}_2$	7	Полимери-зацияланат	Камфор-сульфон кислота (100°)	90
Пентаметилен формаль	 $(\text{CH}_2)_5 \text{CH}_2$	8	--/--	--/--	90

Лактондор β-диметил- пропиолак- тон		4	полим- ланат	--/--	--/--
β - пропио- лактон		4	--/--	--/--	--/--
γ-бутир- лактон		5	--/--	--/--	--/--
δ - валер- лактон		6	полим- ланат	катализ-р суу	--/--
Лактамдар δ-диметил- пропиолак- там		4	полим- ланат	(CH ₃ CO) ₂ O CH ₃ COO- C ₂ H ₅ , NaOH, щел металл. алардын окистери	--/--
δ -валер- лактам		6	--/--	--/--	--/--
ε- капро- лактам		7	--/--	H ₂ O, Na, NaOH, NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃	93,3 260°
ε- энанто- лактам		8	--/--	H ₂ O	≈100

энтальпиясынын азайышы, энтропиясынын жогорулашы менен (сызыктуу полимеринин энтропиясына салыштырганда) жүрөт. Молекуласында звенолорунун саны 7-ден 12-ге чейинки шакекчелүү кошулмалардын полимерлешүү реакциялары энтальпиясынын азайышы менен жүрөт. Шакекчеде чыңалуусу жок бардык циклдик кошулмалардын полимеризацияланышы ДН нөлгө барабар же нөлгө жакын абалында, ал эми энтропиясынын өсүшүнүн негизинде жүрөт. Циклдик кошулмалардын сызыктуу полимерлерге

айланышынын термодинамикасы бардык циклдик кошулмалар үчүн бирдей болот. Бул процесстердин кинетикасы циклдик кошулмалардын мүнөзүнө жана полимерлешүү процессинин шарттарына көз каранды болот. Гетероциклдик кошулмалардын полимеризацияланышы металлдык натрийдин, соданын, Фридель – крафстын катализаторлорунун ($AlCl_3$, $TiCl_4$, BF_3) катышуусунда башкачараак жүрүшү аныкталган. Циклдик кошулмалардын бул шарттарда полимерлешүү реакцияларынын механизмдери башкаларга салыштырганда абдан аз изилденген. ϵ -капролактамдын Na , $NaOH$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 түн катышуусунда суусуз шартта полимерлешүү реакциясы абдан тез ылдамдыкта жүрөрү аныкталган. Реакция кезинде пайда болгон полимердин молекулалык салмагы 3-25 мин. аралыгында эле максималдуу абалга жеткен. Иондук катализаторлордун таасиринде ϵ -капролактамдын полимерлешүүсүнөн алынган полимердин молекулалык салмагынын өзгөрүлүшүнө катализаторлордун жаратылышы, саны жана температура да таасир эте албайт. Лактамдын металлдык натрийдин, щелочтун жана карбонаттардын катышуусу менен полимерлешүүсүндө алгачкы абалында лактамдын, натрийдин тузу андан ары полимерлешүү процессин тездетет:

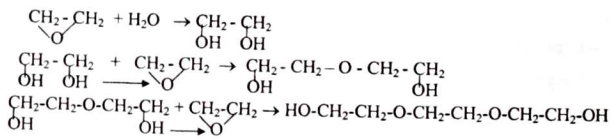


Натрий капролактамдын катализаторлык таасиринин механизми толук аныктала элек.

2.7. Үч мүчөлүү циклдик кошулмалардын полимеризацияланышы

Циклдик кошулмалардын сызыктуу полимерлерге айланууларында үч мүчөлүү циклдик кошулмалардын полимеризациялануу реакциялары өзгөчө орунду ээлейт. Үч

мүчөлүү циклдик кошулмалар абдан чыналуу абалында болгондуктан кее бир касиеттери жагынан кош байланыштуу олефиндерге окшоп кетет. Ошондуктан үч мүчөлүү циклдердеги цикл карама-каршы полимер тең салмактуулугу толук бойдон полимерлер жагына жылышкан абалында болуп, мындай циклдердин полимерлешүү реакциялары кайталанбоочу реакциялар болуп саналат. Активаторлордун же катализаторлордун мүнөзүнө карата гетероциклдик кошулмалардын полимерлешүү механиздери баскычтуу же чынжырлуу абалда жүрүшү мүмкүн. Негиздин же суунун катышусунда үч мүчөлүү циклдик кошулмалардын полимерлешүү механизми баскычтуу абалда жүрөт. Мисалы, этилен окисинин суунун катышуусундагы полимерлешүүсү төмөнкү схема боюнча жүрөт:

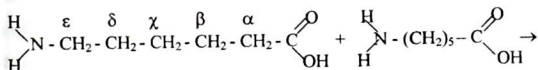


Иондук катализаторлордун катышуусунда полимерлешүү реакциясынын механизми чынжырлуу болуп, закон ченемдүүлүгү боюнча олефиндердин иондук чынжырлуу полимеризация реакцияларынын механизмдерине жакын болот.

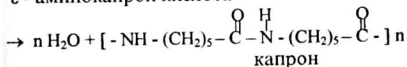
2.8. Поликонденсация реакциясы

Поликонденсация реакциясы деп бир нече молекулалардын биригип, негизги продукт полимерден башка да аралык заттарды, мисалы, суу, аммиак, спирт, кислота ж.б пайда кылуу менен жүргөн реакция аталат. Полимеризация реакциясынан алынган полимерлерден айырмаланып, поликонденсация реакциясынан

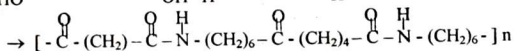
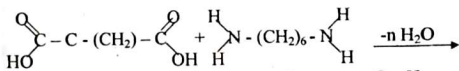
пайда болгон полимерлердин составдык бөлүгү мономердин составы менен дал келишпейт. Поликонденсация реакциясы составында функционалдык группалары бар кошулмаларга мүнөздүү. Реакция кезинде функционалдык группалар аракеттенип, жөнөкөй заттардын молекулаларын бөлүп чыгарып, жаңы кошулмалардын байланышын пайда кылат. Мисалы, полимер полиамиддин реакциясы төмөнкүчө жүрөт:



ε - аминокапрон кислота

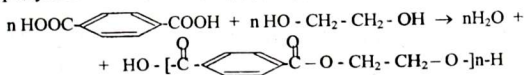


Поликонденсация реакциясы кезинде бир түрдүү молекулалар катышса, гомополиконденсация реакциясы деп аталат. Мисалы, жогоруда көрсөтүлгөн ε - амино капрон кислотасынан капрон полимеринин пайда болушу. Эгерде поликонденсация реакциясына ар түрдүү молекулалар катышса, анда гетерополиконденсация реакциясы деп аталат. Мисалы, адипин кислотасы гексаметилендиамин менен аракеттенишип, полимер полигексаметиленадиполид полимеринин пайда болушу:

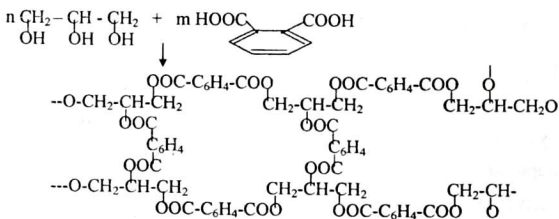


же терефтал кислотасынын этиленгликол менен болгон

продуктысы полиэтилентерефталаттын пайда болушу:



Баштапкы мономерлер эквимолекулалык катышта алынса гетерополиконденсация реакциясынын жүрүшүү да гомополиконденсация реакциясындай эле болот. Бифункционалдык кошулмалардын поликонденсация реакциялары сызыктуу түзүлүштөгү полимерлерди пайда кылат. Эгерде, поликонденсация реакциясына экиден көп функционалдык группалары бар кошулмалар катышса, анда пайда болгон полимер бутакталган жана мейкиндиктеги түзүлүшү бар полимерлер алынат. Мисалы, глицериндин фтал кислотасы менен болгон поликонденсация реакциясы төмөнкү схемада өтөт:



Поликонденсация реакциясы өнөр жайда ар түрдүү класстардагы полимерлерди мисалы, гетероцептик же карбоцептик түзүлүштөгү полимерлерди синтездөөдө колдонулат.

Өнөр жайда полиамиддер 3 жол менен синтезделет.

1. Диаминдердин эки негиздүү карбон кислоталары менен поликонденсация реакциясы аркылуу;
2. w - аминокислоталардын поликанденсацияланышы аркылуу;
3. Лактамдардын полимеризация реакциясы аркылуу.

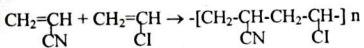
Өнөр жайда кеңири колдонууга ээ болгон полиамиддерге адипин кислотасынын гексаметилендиамин поликонденсация продуктысы полимеранид- СССР, найлон- АКШ, жана поликапролактан капрон-СССР, перлон-ФРГ, найлон- 6-АКШ. Экинчи жол менен

интезделген полимер w- аминокант полимери энант - СССР, Гильсан-Франция. Полиамиддик полимерлер кыйындык менен эрүүчү, эрүү температурасы жогору болгон (Т.эр - 200...250° С) заттар. Полиамиддик полимерлерден бышыктыгы абдан жогору болгон серпилгич келген булалар алынат. Полиамиддердеги суулу касиеттер молекулага, молекулалар арасындагы водороддук байланыштарды пайда кылат. Полиамиддик полимерлер өнөр кайда жип үчүн булаларды, кездемелерди, канаттык жиптерди, трубаларды, идиштерди, цистерналарды даярдоодо колдонулат.

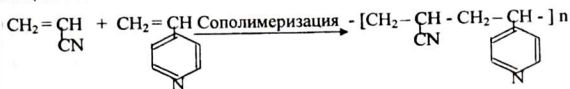
2.9. Биргелешкен полимеризация жана поликонденсация

Эки же андан көп мономерлердин катышуусунда жүргөн полимерлешүү реакциясы сополимеризация реакциясы деп аталат. Реакциянын натыйжасында пайда болгон полимер сополимер деп аталат.

Сополимердик чынжырдын составында түрдүү звенолор катышышы мүмкүн. Мисалы, акрилонитрил менен винилхлориддин сополимери техникада кеңири колдонулат.



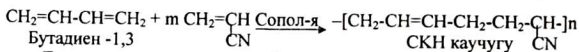
Полиакрилонитрил буласы касиеттери жагынан жүн буласына жакын келет, бирок боек заттарын кабыл алышы абдан начар болгондуктан, мындай полимердик заттардын боелушу кыйындыкка турат. Эгерде акрилонитрилди винил пиридин менен сополимерлешкенде алынган сополимер боек заттары менен абдан жеңил боелот.



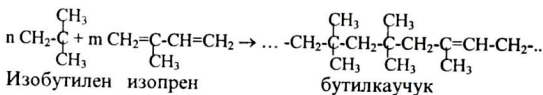
Акрилонитрил винилпиридин

сополимер

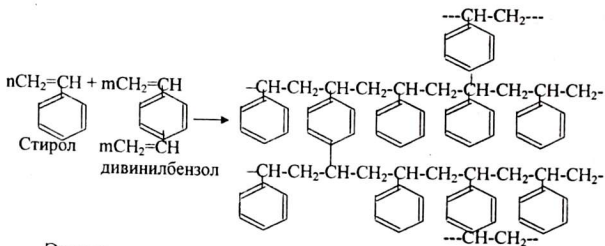
Сополимеризация реакциясы өнөр жайларда синтездик каучук алууда кеңири колдонулат. Мисалы, бутадиен-1,3- акрилонитрил менен сополимерлештирүүдөн синтездик бутадиен - нитрил СКН-каучугу алынат:



Бутадиеннитрил каучугу башка каучуктардан майга, бензинге туруктуулугу менен айырмаланат. Ал эми изобутилендин бир аз сандагы изопрен менен сополимерлешүүсүнөн бутил каучугу синтезделет:

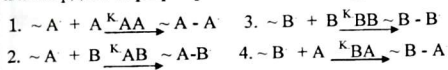


Бутил каучугу да башка каучуктардан жогорку газ өткөрбөстүгү менен айрымаланат. Сополимерлешүү реакциясы мейкиндик түзүлүштөгү полимерди синтездөөдө да кеңири колдонулат. Стирол аз сандагы дивинилбензол менен сополимерлешкенде мейкиндиктик түзүлүштөгү полимер алынат:



Эгерде сополимерлешүү реакциясына реакцияга жөндөмдүүлүгү түрдүүчө болгон бир нече мономерлер же радикалдар катышса, анда сополимерлешүү процесси татаалдануу

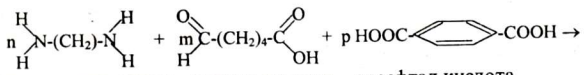
менен жүрөт. Эки мономердин сополимерлешүү реакциясы кезинде чынжырдын өсүшү төрт жол боюнча жүрөт:



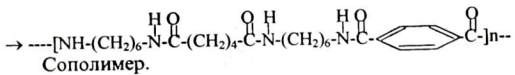
A жана B - мономердин молекуласы;
 $\sim A$ жана $\sim B$ - өсүүчү радикалдар;

K_{AA} , K_{AB} , K_{BB} , жана K_{BA} реакциянын ылдамдыгынын константалары. Эгерде A жана B мономерлеринин реакцияга жөндөмдүүлүгү түрдүүчө болсо, анда бардык төрт реакциялардын ылдамдыктары да түрдүүчө болот.

Поликонденсация реакциясы кезинде бир нече ар түрдүү мономерлер катышса мындай поликонденсация реакциясы биргелешкен поликонденсация реакциясы деп аталат. Ал эми алынган полимер сополимер деп аталат. Акыркы жылдары биргелешкен поликонденсация реакциясы техникалык жактан чоң мааниге ээ боло баштады. Мисалы, ар түрдүү аралаш полиэфирлерди, полиамиддерди синтездөөдө ушул метод кеңири колдонулат. Мисалы, гексаметилендиамин, адипин кислотасы жана терефтал кислоталарынын биргелешкен поликонденсация реакциясынан температурага, майга, ар кандай агрессиялык чөйрөлөргө туруктуу болгон сополимер алынат:



Гексаметилендиамин адипин кислота терефтал кислота



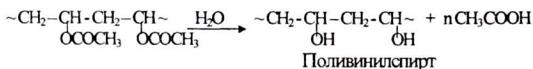
Азыркы кезде составына алифатикалык, ароматикалык аминдер, кислоталар кирген полиэфирлер, полиамиддер кеңири

колдонулат. Мындай сополимерлердин физико-химиялык касиеттери жөнөкөй полимерге салыштырганда абдан жогору болуп техниканын бардык тармактарында кеңири колдонулууда.

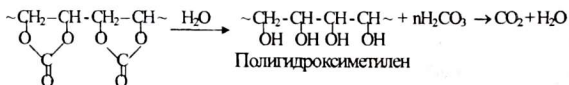
2.10. Полимерлешүү даражасынын өзгөрбөөсү менен жүргөн химиялык реакциялар

Полимерге окшош айлануу реакцияларга - макромолекуладагы химиялык байланыштар үзүлбөй түзүлүшү сакталып, каптал чынжырдагы функционалдык группалар менен жүргөн химиялык реакциялар кирет. Полимерге окшош айлануу реакцияларынын пайдаланышы боюнча экиге бөлүнүшү мүмкүн.

1. Белгисиз мономердин же полимерлешүү реакциясына түздөн - түз катышууга мүмкүн болбогон мономерден синтезделген полимер, мисалы, поливинилспирт поливинилацетаттын гидролизинен алынат:

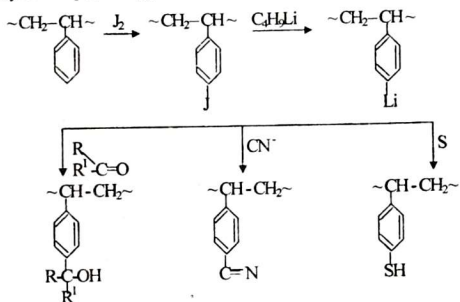


ал эми полигидроксиметилден поливинилкарбонаттын гидролизинен алынат:



2. Макромолекулалардын функционалдык группаларынын айлануусунун натыйжасында жаңы касиеттерге ээ болгон полимерлер синтезделет. Буга мисал болуп, целлюлозанын түрдүүчө туундулары целлюлозанын ацетатын, нитратын синтездөөчү реакциялары кирет. Модификацияланган (өзгөрүлгөн) полимерлерди алууда эң кеңири таралган жолдордун бири болуп, баштапкы полимердин составында мурда болбогон, реакцияга жөндөмдүү болгон функционалдык группаларды

кийирүү болуп саналат. Мисалы, полистиролдун молекуласына металлды кийирүү жолу менен көп сандаган ар түрдүү продуктыларды алууга болот:



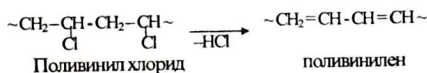
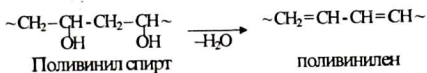
Макромолекуланын функционалдык же атомдор группасынын химиялык реакцияларынын натыйжасында полимердин түзүлүшүнүн өзгөрүшү ички молекулалык өзгөрүү реакциялары деп аталат.

Ички молекулалык өзгөрүү реакциялары экиге бөлүнөт:

1. Макромолекулада чексиз каныкпаган химиялык байланыштарды пайда кылуу менен жүргөн реакциялар.

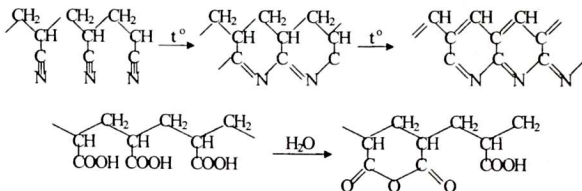
2. Ички молекулалык шакектенүүнү пайда кылуу менен жүргөн химиялык реакциялар.

Биринчи группанын реакциясына поливинилспирттен узун, тутумдашкан кош байланыштары бар поливинилендин пайда болуу реакциясы мисал болот.

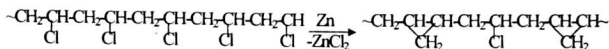


Экинчи группанын реакциясына полиакрилонитриден тутумдашкан кош байланыштардын системасынан турган полишакекчелүү полимерлердин

пайда болушун жана полиакрил кислотасынан шакекчеленген ангидриддик звенолордун реакцияларын көрсөтүүгө болот.



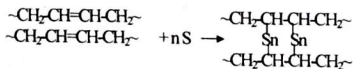
Ички молекулалык шакектенүү реакциялары төмөнкү молекулалуу массадагы реагенттердин катышуусунда жүрүшү да мүмкүн. Мисалы, поливинилхлоридди цинктин катышуусунда жылыпкан кезде реакция негизги чыңжырда үч мүчөлү шакекчелерди пайда кылуу менен жүрөт.



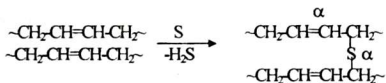
2.11. Полимерлешүү даражасынын жогорулашы менен жүргөн химиялык реакциялар

Бир нече макромолекулалардын бири-бири менен болгон реакциялары молекулалар ортосундагы химиялык реакциялар деп аталат. Молекулалар ортосундагы химиялык реакцияларга каучуктун вулканизация реакциясы, түзүлүшү боюнча сызыктуу полимердик каучуктун мейкиндиктеги үч чендүү түзүлүшү «торчо» түрүндөгү резинанын пайда болушу мисал болот. Вулканизация реакциясы күкүрттүү, күкүртсүз вулканизация, ошондой эле жарык нурдун таасиринде вулканизация реакциялары деп ажыратылат. Күкүрттүү вулканизация реакциясы молекуласында кош байланышы бар каучук менен күкүрттүн аралашмасын 130-160° С да жылыптуу аркылуу жүргүзүлөт.

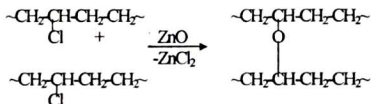
Реакциянын схемасы.



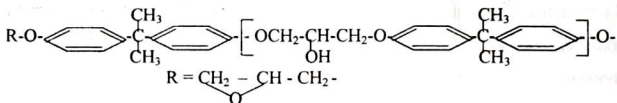
Каучуктун гоманизация реакциясы процессинде күкүрт атому молекуладагы кош байланышка α - абалында жаткан водород атому менен реакцияга кириши мүмкүн.



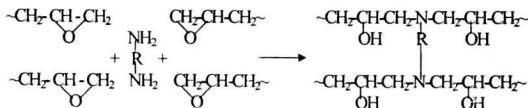
Молекуласынын составында кош байланышы жок каучуктун макромолекуласы күкүртсүз вулканизация реакциясына катышат. Мисалы, хлордонгон полиэтилен металлдардын оксидинин таасири астында вулканизацияланат



Вулканизация процессинде эркин радикалдуу инициаторлордун мисалы, пероксиддердин же жогорку энергиялуу γ - нурлардын таасири астында да жүрүшү мүмкүн. Реакциянын механизми полимердин макромолекуласынан кыймылдуу водород атомунун бөлүнүп чыгуусунун натыйжасында, молекулада эркин радикалдын пайда болушуна негизделген. Макрорадикалдардын рекомбинацияланышынын натыйжасында бутакталган жана «торчо» түрүндөгү полимерлер алынат. Молекулалар ортосундагы реакцияларга суюк реакцияга жөндөмдүү олигомерлердин катуу абалга келиши да кирет. Бул абалдагы олигомерлер акырында ар кандай эриткичтерде эрибеген, балкып эрүүсү болбогон үч чендүү полимрелерге айланат. Олигомерлердин катуу абалга келүүсү, макромолекулалардын функционалдык группаларынын ортосундагы өз ара аракеттенүүлөрүнүн натыйжасында, же атайын кошумча заттардын, мисалы, катализаторлордун, жылуулуктун, кыска толкундуу нурлардын таасиринде жүрөт. Бул реакция түзүлүшү төмөнкүдөй болгон эпоксиддик полимердин катуу абалга келиши болот.



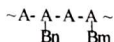
Полимердин катуу абалга келиши эпоксиддик полимердин акыркы төрт группаларынын өз ара таасир этүүлөрүнүн мисалы, алифатикалык диаминдердин же полиэтиленполиамин $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH})_n$ натыйжада «торчо» түрүндөгү полимер алынат



Эпоксиддик полимерлер жогорку адгезиялык абалга ээ болгондуктан эң жакшы клейдик касиетке ээ. Блок жана жалганган биргелешкен полимеризация реакциялары полимерлердин модифлештирилген (өзгөрүлгөн) түрлөрүн алууда кенири колдонулат. Кадимки биргелешкен полимерге караганда блок жана жалганган биргелешкен полимерлердин макромолекуласынын составында узун иреттелген бирдей звенолор болот. Биргелешкен блок полимерлерде бул ырааттуулук сызыктуу чынжырды түзөт:



Ал эми жалганган биргелешкен полимерлердин макромолекулалары бутакталган чынжырлуу түзүлүшкө ээ болот. Бул жерде полимердин негизги чынжыры А звенолорунан турса, каптал чынжыры В звенолорунан турат

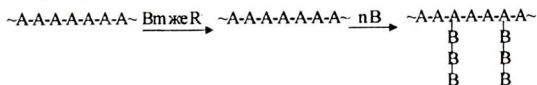


Блок жана жалганган биргелешкен полимерлерди синтездөөнүн көптөгөн методдору колдонулат.

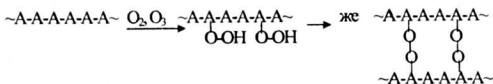
1. Макромолекулалык инициаторлордун мономерлер менен аракеттениши.

Бул методдун негизинде полимердик чынжырдын аяк жагында же ортосунда активдүү группасы бар полимердик компонент макромолекулалык инициатор катарында колдонулат. Активдүү группаларга: радикалдуу, баскычтуу, иондуу

же координациялык-иондук полимерлешүү реакциясынын механизмдөй эле чыңжырдын аяк жагында инициаторунун милдетин аткаруучу функционалдык группалары болгон пероксиддик, гидроксиддик ж.б. группировкалар болот. Өнөр жайда эң кенири таралган жалганган, биргелешкен полимерди алуу жолуна полимердин чыңжыры аркылуу берилүүчү мономерлердин радикалдуу полимеризация реакциясы кирет. Бул реакциянын механизми An полимерине B мономердик радикалды таасир эткенде реакция төмөнкү схема да жүрөт.

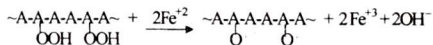


Схемада көрсөтүлгөндөй An полимеринин кыймылдуу водород атомунун бөлүнүп чыгуусунун натыйжасында полимердик чыңжырда эркин радикалдар пайда болуп, андан ары чыңжырдын өсүшү үчүн активдүү центр болуп кызмат кылат. Полимердик чыңжырдын бул абалына мономердик Bin же R радикалы таасир эткенде полимердик негизги чыңжырда бутакталган B звеносу пайда болот. Чыңжыр боюнча активдүү центрдин берилиш реакциясы каучуктун ар кандай модификацияларын алууда кенири колдонулат. Мисалы, каучуктун биргелешкен полимерине винилдик катардагы мономерлерди: метилметакрилатты, стиролду, акрилонитрилди таасир эткенде биргелешкен полимердин жалганган формалары пайда болот. Жалганган биргелешкен полимерлерди, гидропероксиддик кошулмалардын таасиринде альнат. Макромолекуланын составына пероксиддик группаларды кийирүү, полимерди кислород менен окистенүү жолу менен да ишке ашырылат. Реакциянын жалпы схемасы төмөнкүчө:

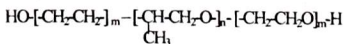


Реакцияда пайда болгон окистенүүнүн продуктысы комнаттык температурада гана туруктуу келет, 70 – 100° C да ажырайт. Эгерде бул ажыроону жогорку температурада жүргүзсө, анда ал жалганган биргелешкен полимерден башка

да гидропероксиддин ажыроосунда пайда болгон $-OH$ эркин радикалынын таасиринде гомополимеризация реакциясынын жүрүшү да мүмкүн. Эгерде полимерлердин гидропероксиддик группаларынын ажыроосун калыбына келтиргичтердин (металлдык кошулмалар) катышуусунда жүргүзсө, жалаң жалганган - биргелешкен полимерлер алынып, гомополимеризация реакциясы жүрбөйт. Себеби, гомополимеризация реакциясын активдештирүүчү төмөнкү молекулалык массадагы радикалдар пайда болбойт.



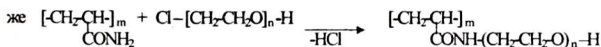
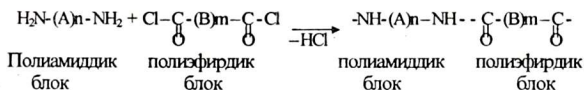
Жалганган жана биргелешкен полимерлерди синтездөөдө полимерди γ -нурлары менен нурландыруу жолу өнөр жайда кеңири колдонулат. Ал үчүн полимерди жана мономерди суюк же газ абалында, инерттүү чөйрөдө гамма нуру менен нурландырышат. Полиолефиндердин жана полиамиддердин гидрофильдүүлүгүн жогорулатуу үчүн полимерлердин бетин сууда эригич полимерлер менен иштетишет (мисалы, полиэтиленоксид, полиакрил кислотасы, поливинилпир-ролидон). Бул метод химиялык өнөр жайларда кеңири колдонулат. Жалганган жана блок биргелешкен полимерди синтездөдө инициатор макромолекулалардын катышуусунда баскычтуу полимеризация реакцияларын жүргүзүшөт. Звонунун составындагы чынжырдын орто же аяк чениндеги гидроксиддик, карбоксиддик, аминдик, тиолдук группалардагы кыймылдуу суутек атомдорунун эсебинен полимерлерди мономерлер менен баскычтуу же иондук механизмдеги жалганган же блок- биргелешкен полимеризация реакцияларын жүргүзүүгө болот. Блок биргелешкен полимерди алууда бифункционалдык группалары болгон олигомердик кошулмалар көп колдонулат. Полипропиленоксиддин аяккы гидроксил группалары этиленоксидди полимеризациялап, түзүлүшү төмөнкүдөй болгон блок биргелешкен полимерди («глиороникти») алууда активатор катарында колдонулат.



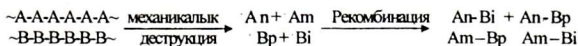
Белгилүү составдагы жана түзүлүштөгү блок жалганган биргелешкен полимерлерди синтездөөдө аниондук жана координацион-аниондук полимеризация методу абдан перспективдүү методдордон болуп саналат. Координациялык - аниондук полимеризация кезинде чынжырдын үзүлбөй сакталышы, чынжырдын «жандуулугун» узак убакытка чейин активдүүлүгүн сактагандыктан блок - биргелешкен полимердин составына ар кандай мономерлерди киргизүү менен макромолекуланын узундугун, санын, иреттелүү түзүлүшүн башкарууга болот.

2.12. Полимерлердин же макрорадикалдардын өз ара аракеттениши

Блок жана жалганган биргелешкен полимерди алуунун бул жолу функционалдык группаларды кармаган ар түрдүү полимерлердин конденсация реакциясына же химиялык составы түрдүүчө болгон макрорадикалдардын рекомбинациялыгына негизделген. Мисалы,



Эгерде полимерге жетишерлик абалда механикалык таасир этүүлөр болсо, мисалы, ийлөөчү аппараттын таасири, ультра үн-толкундары, электрогидравликалык согуу ж. б. анда макрорадикалдардын үзүндүлөрү пайда болот. Бул ар түрдүү макрорадикалдардын фрагменттеринен турган аралашма бири - бири менен рекомбинацияланышынын натыйжасында блок-биргелешкен полимерлер алынат.



Бул жерде реакция чынжыр аркылуу берилишинин натыйжасында жалганган биргелешкен полимерлер пайда болушу мүмкүн. Механикалык методду колдонуу менен каучуктун ар кандай түрлөрүнөн, катуулугу, бышыктыгы жана ар кандай согулууга туруктуулугу менен айрымаланган блоктук - жалганган биргелешкен полимерлер пайда болот. Бул метод боюнча целлюлозанын эфирлери менен каучуктун реакцияга киришинин натыйжасында ар кандай модификацияланган элестомерлер алынат. Жогоруда аталган методдордо, химиялык составы түрдүүчө болгон, макромолекулалар менен комбинацияланууда физико-химиялык касиеттери боюнча жогору бааланган ар түрдүү блоктук жана жалганган биргелешкен полимерлер синтезделет.

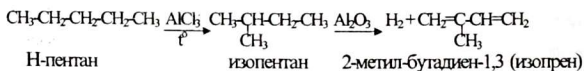
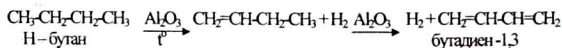
2.13. Орусияда жогорку молекулалуу кошулмалар химиясынын өсүү жолдору

Орусияда жогорку молекулалар химиясынын өнүгүү жолдору, башка тармактагы изилдөөлөр сыяктуу эле техниканын талаптарына ылайык пландуу түрдө өнүгө баштаган. Өз заманында А.М. Бутлеров чексиз каныктаган кошулмалардын полимеризациялануу жөндөмдүүлүгүн көрө билип, бир заттын туруктуулугун, экинчи заттын туруксуздугу боюнча баалай билген. Орустун улуу окумуштуулары А.Е. Фаворский, В.Н. Ипатьев, С.В. Лебедев сыяктуу илимпоздор өздөрүнүн полимеризациялык жана изомеризациялык процесстерин, классикалык изилдөөлөрүнүн башталыш этаптарын ошондон алышкан. П.П. Шорыгиндин жана анын окуучуларынын углеводдорду изилдөө иштери жогорку молекулалуу кошулмалар химиясы менен тыгыз байланышкан. Полимеризация процессин Н.Н. Семеновдун мектебинде чынжырлуу реакциянын механизмин изилдөө аркылуу болсо, ал эми А.Е. Арбузовдун жана А.Н. Несмеяновдун мектептеринде элементарорганикалык кошулмалардын химиясын үйрөнүүгө багытталган. Орусияда жогорку молекулалар химиясынын ар түрдүү тармактары түрдүүчө өсүшкө ээ болуп, натыйжалары да түрдүүчө болгон. Изилдөө иштеринин натыйжалары

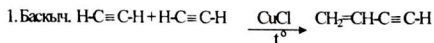
түрдүүчө болгону менен алар системалуу түрдө жүргүзүлүп, эң кыйын кезде да мисалы, улуу ата-мекендик согуш мезгилинде да токтоп калбастан изилдөө иштери жүргүзүлө берген. Бул илимий изилдөөлөрдүн натыйжасында, өлкөдө капрондун, лапсандын, синтетикалык каучуктун жана башка көптөгөн баалуу синтетикалык материалдардын табылышын айтсак болот. Орусияда жогорку молекулалуу кошулмалар химиясынын жетишкендиги дүйнөдө биринчи болуп синтездик каучуктун өндүрүлүшү саналат. Орусияда дүйнөдө биринчи болуп синтездик каучуктун алынышын чет өлкөлөрдө ишенбөөчүлүк менен карашкан. Мисалы, Америкалык белгилүү ойлоп тапкыч Т. Эдисон 1931-жылы өздөрүнүн «Известиясына» мындай деп жазат: «Али мамлекет деп тааныла элек советтер өлкөсүндө синтездик каучуктун алынышы жалган. Себеби өзүмдүн жана башкалардын тажрыйбасынан билемин., эң бай болгон Америкада синтездик каучук алына элек, материалдык сырьёсу кымбатка турган Россияда алынышы акылга сыярлык чындык эмес». Чындыгында С.В Лебедевтин методу боюнча бутадиден синтездик каучуктун алынуу жолу С.В Лебедев тарабынан 1910-1914 жылдарда белгилүү болгон. Бул илимий иштер узак жылдар бою орус жана советтик химиктердин системалуу түрдө изилдөө иштеринин натыйжасы эле. Орусияда жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясынын экинчи жетишкендиги болуп чексиз каныктаган кошулмалардын эркин радикалдуу механизмде полимеризацияланышынын табылышы болду. 30-40 жылдарда ачылган бул жетишкендик орус жана советтик химиктердин изилдөө иштеринде ар кандай химиялык реакцияларды жүргүзүүдө жана аларды башкарууда ишенимдүү метод менен ишпелди. Орусияда советтик жогорку молекулалуу кошулмалар химиясынын үчүнчү жетишкендиги болуп техникада эң маанилүү болгон полимеризациялык жана поликонденсациялык материалдардын синтездөө жолдорунун табылышы, айрыкча кремний органикалык жогорку молекулалуу кошулмалардын алынышы болду.

2.14. Мономерлерди синтездөө

Мономерди синтездөө жогорку молекулалуу кошулмалардын негизиги предмети болбосо да, Орусияда ага чоң көңүл бурулган. Этанолдон дивинилдин синтезделиш жолунун табылышы менен катар Орусияда жана АКШда дивинилди жана изопренди нефть сырьесунан алуу жолун изилдеше башташкан. Согуштун алдында 1940-жылдары нефть сырьесунан дивинилди жана изопренди синтездөө жолу А.А. Баландин, Г.Д. Любарский, М.Я. Кочан жана С.Я. Пшежецкий тарабынан ийгиликтүү чечилди.

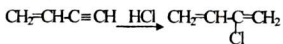


Бутандан, пентандан, дивинилдин жана изопрендин синтезделишин системалуу түрдө изилдегендер Н.И. Щуйкин, Ю.Г. Мамедалиев жана А.А. Баландин болгон. Синтетикалык каучукту алууда мономерлердин синтезделишине түздөн-түз көз-каранды экендиги 30-40 жылдарда башка өлкөлөрдө да негизги проблеманы түзгөн. 1934-жылы белгилүү Америкалык химик Карозерс мындай деп жазат: «Мономерлерди синтездөөдө айрыкча винилацетилендин жөнөкөй жол менен синтезделиши бул багытта революциялык прогресс болду». Винилацетилен диендик углеводороддордун жаңы тибин, мисалы, хлоропренди синтездөөдө негизиги материал болуп саналат. Хлоропренди жана хлоропрен каучугун синтездөө А.А. Клебанскийдин жана И.М. Долгополскийдин жетекчилиги астында жүргүзүлгөн. 1940 – жылы ачылган бул метод эки баскычта жүргүзүлөт.



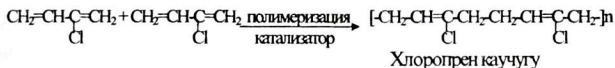
Бул ацетилендин димеризация реакциясы жез хлоридинин (1) катышуусунда жүрөт.

2. Баскыч. Винилацетилендин хлоргидрилөө реакциясы:

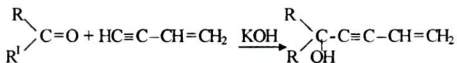


хлоропрен

Хлоропрендин полимеризациялангышына алюмосиликаттар катализатор катарында колдонулат.



1930-жылдарда А.Е. Фаворский винилэтинилкарбинолдордун синтезделиш жолдорун иштеп чыккан.



Синтезделген бул мономердин негизинде И.Н. Назаров машина куруу иштеринде, электротехникада, жыгач иштетүү иштеринде колдонулуучу ар түрдүү полимерлерди синтездеп алган. 1940-жылдардын башында А.Е. Фаворский жана М.Ф. Шостаковский винил эфирлеринин синтезделиш жөнөкөй жолдорун сунуш кылышкан.



Винил эфири баштапкы мономер катарында колдонулуп, анын негизинде ар түрдүү заттарды мисалы, уксус кислотасын винилацетаты жана ага диендик кошулмаларды таасир этүү менен ар түрдүү полимерлерди синтездеп алышкан.

2.15. Заттардын түзүлүштөрү менен байланышкан полимеризациялануу жөндөмдүүлүктөрүнүн закон ченемдүүлүктөрүн изилдөө

Түзүлүшү түрдүүчө болгон чексиз каныкпаган кошулмалардын полимеризациялануу реакциясына ар кандай абалда катышуусу жогорку молекулалуу кошулмалар үчүн гана эмес, жалпысынан органикалык химия

үчүн да негизги проблема болуп саналат. Заттардын химиялык реакцияларга жөндөмдүүлүгү алардын түзүлүшүнө жараша болорун өз убагында А.Н Бутлеров аныктаган. Өткөн кылымдын 30 жылдарында С.Б.Лебедев диендик углеводороддордун полимеризациялануу жөндөмдүүлүктөрүн изилдеп, «синтездик каучуктардын областы – бул туруксуз органикалык молекулалардын область» - деп жазат. Дивинилдин жана анын гомологдорунун каучук сыяктуу заттарга айланышы, туруктуулугу аз болгон мономерлердин молекулаларынын, туруктуулугу жогору болгон полимерлердин молекулаларына айланышы табигый абал деп көрсөтөт. Туруксуз молекулалардын тышкы шарттын таасиринде туруктуу молекулаларга айланышы үч абалга тура келет.

1. Молекулалардын изомеризациялануусу менен.
2. Ажыроо жолу менен (деполимеризацияланышы)
3. Полимеризацияланышы аркылуу.

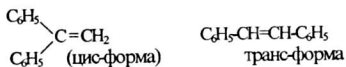
Диендик углеводороддордун полимеризациялануу жөндөмдүүлүктөрүн изилдөөдө С.Б. Лебедев моно-, ди-, три- жана тетра орун алмашкан этилендик углеводороддордун чоң топторун карап чыккан. Аларга мисалы,



Органикалык кошулмалардын полимеризация реакциясына жөндөмдүүлүктөрүн аныктоодо жана конкреттүү суроолорду чечүүдө төмөнкү окумуштуулар эмгектенишкен: А.Е. Фаворский, С.С. Наметкин, П.П. Шорьгин, И.Л. Кнунянц жана З.А. Роговин.

Изилдөөлөрдүн натыйжасы $H_2C=CH_2$, $R_1HC=CH_2$, $R_2C=CH_2$ катары боюнча полимеризациялануу жөндөмдүүлүктөрүнүн жогорулануусу $R_2C=CHR$ типтеги кошулмалар: димерлерди пайда кылуу жагына, ал эми төрт алмашкан (тетра орун алмашкан) этилендик углеводороддор полимеризация реакциясына катышбагандыгы белгилүү болду. Эгерде молекуланын составында электрофилдик группалар болсо, полимеризациялануу жөндөмдүүлүгү жогорулашын изилдөөлөр көрсөттү. Мисалы, $H_2C=CHCl$, $H_2C=CHCOOH$

тибиндеги молекулалардын полимеризациялануусу абдан жеңил жана жогору болот. Изилдөөлөр кезинде активдүүлүгү жогору болгон кошулмаларда полимеризациялануу реакцияларына түрдүүчө катышкан түшүнүксүз молекулалар да пайда болгон. Мисалы, $R_2C=CH_2$ тибиндеги дифенилэтилен $(C_6H_5)_2C=CH_2$ полимеризация реакциясына жөндөмдүү эмес болуп чыккан. Хлордуу винил, иоддуу винил жана хлордуу винилиден $CH_2=CCl_2$ полимеризациялануу реакциясына жеңил катышат. Ал эми иоддуу винилиден $CH_2=CI_2$ полимеризациялануу реакциясына катышпайт. Тетрафтор этиленден баштап этилендин бардык фтор кошуламалары жеңил полимеризацияланса, ал эми үч жана тетрафтор этилен полимеризацияланбайт. Этилендин фенил орун алмашкан кошулмаларынан стирол гана $C_6H_5-CH=CH_2$ жакшы полимеризацияланса, ал эми дифенилстирол

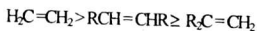


димерлерди гана пайда кылат. α -метил стирол иондуу полимеризация реакциясына жакшы катышса, ал эми абдан активдүү агенттердин катышуусунда да радикалдуу полимеризация реакцияларына катышпайт. Ушуга окшогон түшүнүксүз факторлор көбөйгөндөн көбөйө берген. Бул түшүнүксүз факторлордун ачкычы 40-50 жылдарда табылды. Заттардын түзүлүшү менен байланышкан молекулалардын полимеризация реакциясына жөндөмдүүлүгү стереохимиялык факторлорго, мономерлердин электрондук түзүлүштөрүнө жана полимеризациялык процесстердин кинетикаларынын закон ченемдүүлүктөрүнө көз каранды экендиги аныкталды. Академик В.В. Коршак полимеризация реакциясына катышуучу бардык чексиз канькпаган кошулмалардын көптөгөн эксперименталдык тажрыйбаларын жыйынтыктап, эң маанилүү жана кызыктуу болгон корутунду чыгарган. Этилендин молекуласы полимеризация реакциясына жөндөмдүү экендиги белгилүү. Эгерде молекуланын составына орун басарларды киргизсе, анда

молекуланын реакцияга жөндөмдүүлүгү кееде жогоруласа, ал эми кееде төмөндөгөн. В.В.Коршак боюнча мономерлердин молекуласынын касиеттеринин өзгөрүшүнүн биринчи фактору болуп, молекуланын электрондук түзүлүшүнүн өзгөрүшү болгон. Мисалы, этилендин орун алмашкан туундуларынын диполдук моменттеринин түрдүүчө чоңдуктары далил болот.

	μ
$H_2C=CH_2$	0,0
$H_2C=CH-CH_3$	0,35
$H_2C=C(CH_3)_2$	0,49
$H_2C=CHCl$	1,44

Демек, молекуланын полярдүүлүгү өскөн сайын реакцияга жөндөмдүүлүгү белгилүү чекке чейин өсөт. Бирок молекуланын реакцияга жөндөмдүүлүгү анын полярдүүлүгүнө түз пропорционалдуулугу ар дайым эле сактала бербейт. Мисалы, дифенил стиролдун $(C_6H_5)_2C=CH_2$ диполдук моменти $\mu=0,50D$ болгону менен анын реакцияга жөндөмдүүлүгү изобутиленге $(CH_3)_2C=CH_2$ караганда абдан төмөн болот. Симметриялык түзүлүштөгү ди- жана тетра- орун алмашкан этилендердин диполдук моменти, этилендики сыяктуу эле нөлгө барабар болгондуктан, алардын реакцияга жөндөмдүүлүктөрү төмөнкү катар боюнча өсөт.

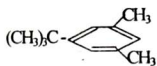


Жогорудагы көрүнүш молекулалардын полимеризация реакцияларына жөндөмдүү же жөндөмдүү эмес экендигин көрсөтүүчү башка факторлордун болушу жөнүндө да кабар берет. Бул факторлор стереохимия областына тийиштүү факторлор болот. Бул факторлордун негизги мааниси молекуланын реакциялык центрин мейкиндикте башка атом же атомдор группасы аркылуу тосулуп калуусу менен түшүндүрүлөт. В.В. Коршак аркылуу кээ бир атом же атомдор группаларынын өлчөмү рентгеноструктуралык анализ менен аныкталган. Атом же атомдор группасынын ички радиусу (r) үчүн орун

басардын атомунун центринен молекулага чейинки аралык белгиленсе, ал эми тышкы радиусу (r) үчүн кристаллдык торчодогу атомдордун центринен ар түрдүү молекулага чейинки аралык каралат. Төмөндө эң кеңири таралган орун басарлардын ички жана тышкы радиустарынын чоңдуктары (өлчөмдөрү) көрсөтүлгөн.

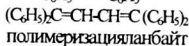
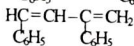
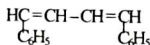
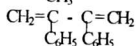
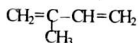
ч, А	R, А	ч, А	R, А
H-0,30	1,17	Br-1,14	1,95
F-0,64	1,35	J-1,33	2,10
Cl-0,99	1,80	C ₆ H ₅ -2,30	3,10
CH ₃ -1,10	1,90		

Этилендин бардык орун алмашкан кошулмалары, мисалы, аларга хлордуу винил, хлордуу винилиден, пропилен, изобутилен жакшы полимеризацияланышат. Ал эми симметриялык түзүлүштөгү дихлорэтилен жана диметилэтилен, үчхлорэтилен, үчметилэтилендин молекулаларында канькпаган углерод атомдорунун аз сандагы эркин беттик аянты болгондуктан тоскоолдуктардын таасиринде полимеризация реакциясына начар катышышат. Бул гипотеза боюнча, эгерде орун басардын радиусу $\sim 5.0 \text{ \AA}$ болгондо $>C=C<$ байланышындагы кош байланыш толугу менен «жабылып» мейкиндиктеги «кыйынчылык» абалга туура келет деп айтылат. В.В. Коршак жана Н.Г. Матвеев синтездеген төмөнкү кошулма-иондук полимеризация



реакциясына катышарын, ал эми радикалдуу полимеризация реакциясы жүрбөөсүн аныкташкан. В.В.Коршактын гипотезасынын аныктыгы диендик углеводороддордун полимеризация реакцияларында далилденди. С.В. Лебедев бутадиедин полимеризация реакциянын механизми молекулада углерод-углерод байланышы 1,4 абалында жүрөрүн көрсөткөн. Андыктан мейкиндиктеги «жабылып» калуу же экрандашуу молекуланын 1,4-абалында жүрсө, анда полимеризация реакциясы жүрбөөсү аныкталган, ал эми

«экрандашуу» же «жабылыгы» катуу 2,3 – атомдордо жүрсө, анда полимеризация реакциясына тоскоолдук болбойт. Жогоруда айтылгандагы эксперименталдык материалдар толук бойдон далилденди.



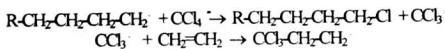
Полимеризацияланат

полимеризацияланбайт

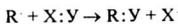
Жогоруда айтылган ойлор жалаң гана түшүндүрүү куралы болбостон мономерлердин реакциялык шарттарын тандаган кезде жумушчу теория катарында колдонулат. Бул теория сополимерди синтездөөдө өзгөчө баалуу болуп саналат. Себеби реакцияга кирүүчү эки макромолекулары тандаган кезде алардын реакциялык центринде «тосуп калуучу» (экрандоочу) орун басарлар бар же жок экендигин эске алууга жол көрсөтөт. Коршактын гипотезасы бир мономердин полимеризация реакциясынын түрдүү типтерине түрдүүчө катышарынын себептерине түшүндүрмө берет. В.В. Коршактын жана анын окуучуларынын жүргүзгөн илимий иштери жүздөгөн органикалык заттардын полимеризация реакциясына катышкандан кийинки химиктердеги пайда болгон проблемларды чечүүдө чоң маниге ээ болду. В.В. Коршактын илимий иштери молекулалардын реакцияга жөндөмдүүлүгү заттардын химиялык түзүлүшү менен тыгыз байланыштуулугун эксперименталдык жол аркылуу ачып көрсөттү.

2.16. Радикалдуу теломеризация реакциясы

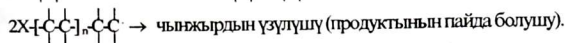
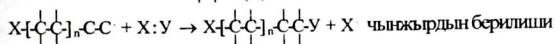
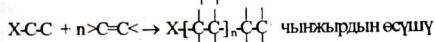
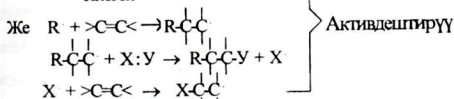
Полимерлешүү реакциясы учурунда чыңжырдын берилиши, эриткичтин молекуласы аркылуу системага ар түрдүү заттардын атайын киргизилиши менен жүрөт. Эриткичтин молекуласы аркылуу чыңжырдын берилишине төртхлордуу углероддун катышуусундагы этилендин полимеризация реакциясынын схемасын келтирүүгө болот.



Этилендин, анын туундуларынын төрт хлордуу углеводдун жана башка галогену углеводдордун катышуусундагы полимеризация реакциясы теломеризация же «үзүлгөн» полимеризация реакциясы деп аталып, өнөр жайда молекулалык салмагы төмөн болгон полимерлерди жана хлоралкандарды синтездөөдө кеңири колдонулат. Мономердин жана төрт хлордуу углеводдун реакциялык чөйрөдөгү катыштарын өзгөртүү менен молекулалык салмагы түрдүүчө болгон же төмөнкү молекулалык салмактагы полимерлерди синтездөөгө болот. Теломеризация реакциясынын механизми башка реакциялардыкына караганда татаал болуп төмөнкү схема боюнча көрсөтүлөт.



телоген



Реакциянын механизми мындан да татаал болушу мүмкүн, себеби реакциялык системадагы пайда болгон эркин радикалдардын баарысы реакцияга катышып, схемада көрсөтүлбөгөн түрдүүчө өзгөрүүлөрдү пайда кылышы мүмкүн.

Радикалдуу теломеризация дегенде биз кандайдыр бир зат (телоген) менен чексиз биригүүнүн чынжырлуу реакциясын түшүнөбүз. Бул биригүүнүн натыйжасында түрдүү молекулалуу салмактагы

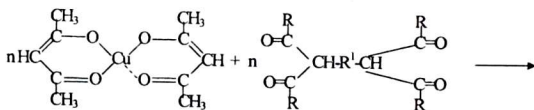
продуктылардын (теломерлердин) аралашмасы пайда болуп, теломерлерди макромолекулалары чексиз кошундунун бир нече молекулаларынан түзүлгөн жана өзүнө аяккы группаларды, телогендик фрагменттери камтыйт. Жалпы түрдө теломеризация реакциясы төмөндөгү схема менен көрсөтүлөт.

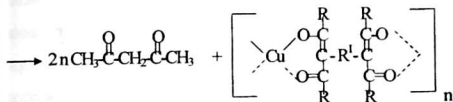


Радикалдуу реакциялардын өз алдынча тиби (түрү) катары теломеризация жөнүндөгү түшүнүккө химиктердин эки көз карашы болгон. Биринчиден мономердин полимеризация даражасына эриткич тарабынан таасир этишин изилдөө учурунда реакция чынжырынын 3-5 эриткичи аркылуу өтүшү жөнүдө жаңы түшүнүк иштелип чыккан. Мындай чынжырлуу өтүшү полимердин молекулалык салмагынын азайышына жана полимердин молекулаларына эриткичтин молекулалык фрагменттеринин кошулуусуна алып келген. Чынжырдын эриткич аркылуу берилип кичине молекулалык продуктылардын пайда болуусуна алып келгенде, биз бул чектүү учурду теломеризация деп билебиз. Экинчи көз караш боюнча, түрдүү аденддердин чексиз заттарга радикалдуу, чынжырлуу кошулуусун изилдөө кезинде жаңы продуктылардын пайда болуусу көп жолу байкалган.

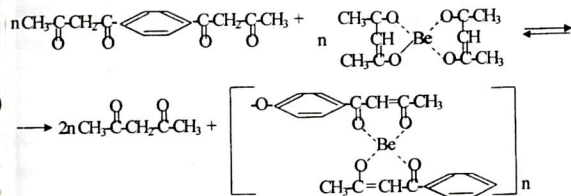
2.17. Координациялык полимерлер

Полимерлердин координациялык формасы көптөгөн окумуштуулардын көңүлүн буруп келген. Орус окумуштуулары В.В.Коршак, С.В.Виноградов ацетилацетонаттын бериллий жана жез менен болгон поликоординациялык реакцияларын изилдешкен. Тетракетондун жана ацетилацетат металлынын ортосундагы координациялык байланышынын схемасын төмөнкүчө көрсөтүшкөн:



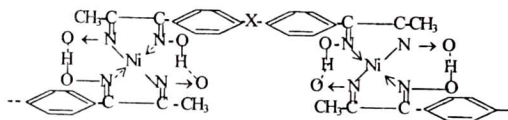


Координациялык полимерлердин ичинен ацетилацетонатбериллий менен 4,4-бис-(ацета-ацетил) - дифенилоксиддин координациялык реакциясы жакшы изилденген:

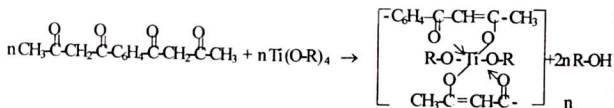


Реакциянын тең салмактуулугунун белгиси ацетилацетон менен жылыткан кезде полимер деструкцияланып, бериллийдин ацетилацетонатына ажырап кетет. Поликоординациялык реакцияны вакуумда жүргүзгөндө молекулалык салмагы жогору болгон полимер алынат. Ушул жол менен жүргүзүлгөн координациялык полимерлердин молекулалык салмагы 125.000ге чейин жеткен. Реакция кезинде полимердин составына кирген металлды башка металл сүрүп чыгаруу касиеттери да байкалган. Мисалы, бериллийдин полимерин 4,4'-бис-(ацтоацетил) – дифенилоксид менен ацетилацетонат жезди жылыткан кезде 4,4'- бис- (ацтоацетил) – дифенилоксиддин жез менен болгон полимерине айланган. Поликоординациялык реакциялардын эритмеде жүрүшүнүн закон ченемдүүлүктөрү да изилденген, мисалы: цинктин туздарынан жана 4,4-бис - (ацтоацетил) –дифенилоксидден полимердин пайда болушу. Реакциянын баштапкы стадиясында молекулалык салмак өсбөстөн, токтоп калышынын бирден бир себеби, эритмеде эрибеген полимердин чөкмө болуп, чөгүшү экендиги аныкталды. Тетракетондордун, мисалы, изофталидиацетофенон,

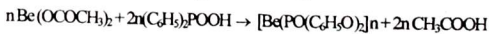
4,4-бис-(ацетоацетил) –дифенил, 4,4^l-бис (ацетоацетил) – дифенилметан, 4,4^l –бис (ацетоацетил) – дифенилоксиддердин бериллий, жез, кадмий, кобальт, цинк, марганец жана никель - металлдары менен координациялык полимерлери синтезделип изилденген. Синтезделген полимерлердин ажыроо температуралары 200дөн-400°C дагы ар түрдүү түстөгү катуу полимерлер болгон. Жез, цинк кадмий, кобальт, никелдин иондору дикарбон, α , α^1 – диоксидкарбон жана α , α –диметоксидкарбон кислоталары менен координациялык полимерлердин туздарын пайда кылышат. Тетраоксимдердин никель менен болгон поликоординациялык реакциясында эрүү температурасы 360°C болгон полимер алынат:



Алкилортотитанаттар терефталилдиацетон менен алмашуу реакциясына катышып, түзүлүшү төмөнкүчө болгон титан кармоочу координациялык полимерди пайда кылат:

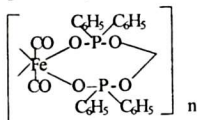


Блок жана анын кызматташтары дифенилфосфин же фенилметилфосфин кислоталарына бериллийдин, цинктин жана жездин туздарын таасир этүү менен координациялык полимерлердин синтезделишинин жаңы жолдорун табышкан.

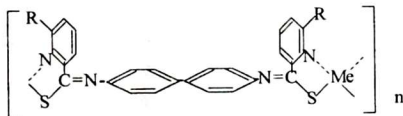


Ушул жол менен бериллий, цинк, жез, хром жана кобальттын координациялык полимерлери синтезделип алынган. Ошондой эле блок

кызматташтары менен хромдун ацетаты жана калий фосфинатынын аралашмасын суунун катышуусунда окистендирүү менен хромдун координациялык полимерин синтездеп алышкан. Поделл жана Лапалуки координациялык полимерлерди синтездөөнүн жаңы методун сунуш кылыпкан. Бул метод боюнча темирдин жана хромдун карбонилдик кошулмалары дифенилфосфин кислотасы менен реакцияга киргенде, түзүлүшү төмөнкүчө болгон координациялык полимер алынган:



А.П.Терентьев жана анын кызматташтары 4,4'-бис-(α -тиоалкилпиридинамид) – дифенилдин жез, никель, цинк жана кобальттын катышуусунда шакекчеде күкүртү бар хелаттык түзүлүштөгү кошулмаларды синтездешкен:



Координациялык полимерлер техниканын түрдүү тармактарында түрдүүчө максаттар үчүн кеңири пайдаланууда.

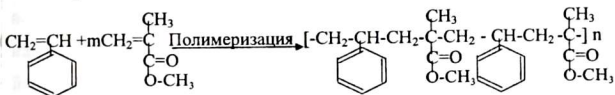
Глава 3. Техникада полимеризация жана поликонденсация реакцияларынын жүргүзүлүш жолдору

Техникада полимеризация реакциясы негизинен үч жол менен төмөнкүчө жүргүзүлөт: блоктук, эритмедеги жана эмульсиялык полимерлешүү реакциясы.

3.1. Блоктук же массадагы полимерлешүү реакциясы

Эриткич катышпаган абалда мономердин конденсациялык фазада полимерлешүү реакциясы блоктук же массадагы полимерлешүү реакциясы деп аталат. Блоктук полимерлешүү реакциясы кезинде реакция жүргүзүлгөн идиштин формасын берген монолиттүү катуу полимердин массасы (блок) алынат. Блоктук полимеризация реакциясы көбүнчө инициаторлордун, мисалы, органикалык перекистердин катышуусунда жүргүзүлөт. Блоктук жол менен термикалык жана фотохимиялык полимеризация реакциялырын жүргүзсө болот. Блоктук полимеризация кезинде чөйрөнүн илешкээктиги көбөйүп, температураны жөнгө салу мүмкүнчүлүгү болбойт. Ошондуктан полимеризатордун ар кайсы точкаларындагы температура ар түрдүү болот. Натыйжада, молекулалык салмагы түрдүүчө болгон полимерлер алынат. Жогоруда көрсөтүлгөн кыйынчылыктарды азайтуу үчүн блоктук полимеризация реакциясын аз өлчөмдө жана кичине ылдамдыкта жүргүзүшөт. Блоктук полимеризация кезинде алынган полимерлерди полимеризатордон алып чыгуу жана аны иштетүү да бир кыйла кыйынчылыкка турат. Ошондуктан, блоктук полимеризация реакциясын качан зарыл болгон учурда, иштетүү мезгилинде кошумча кыйынчылыктарды пайда болбоочу жерлерде

гана жүргүзүшөт. Блоктук жол менен тунук, органикалык айнектерди мисалы, «плексиглас» алынат:



Блоктук полимеризация реакциясы техникада абдан сейрек колдонулат.

3.2. Эритмедеги полимерлешүү реакциясы

Эритмедеги полимеризация реакциясын эки жол менен жүргүзүшөт. 1. Эриткичте мономер да, полимер да эрип «лактык» пайда кылат. Бул метод «лактык жол» деп да аталат. Пайда болгон «лак» түрүндөгү полимерди өндүрүштө ошол эле замат колдонушат, же болбосо, полимер-дин өзүн эритмеден чөктүрүү аркылуу, же эриткичти эритмеден буулантуу жолу менен бөлүп алышат. Эритмедеги полимеризация реакциясынын жүрүшүндөгү экинчи жолунда мономер эриткичте эрип, полимер эрибейт. Пайда болгон полимер чөкмө түрүндө чөгөт, аны эритмеден филтрлөө аркылуу бөлүп алышат. Полимеризация реакциясын эритмеде жүргүзгөндө температураны башкаруу жеңил болот, бирок, мономердин концентрациясынын азайышы менен төмөнкү молекулалык салмактагы полимер алынат. Эритмеде, көбүнчө каталитикалык полимеризация реакцияларын жүргүзүшөт.

3.3. Эмульсиялык полимерлешүү реакциясы

Эмульсиялык полимеризация реакциясы синтетикалык полимерлерди алууда дүйнөнүн бардык өлкөлөрүнүн өнөр жайларында кеңири таралган. Эмульсиялык полимеризация

реакциясы комнаттык температурада абдан жогорку ылдамдыкта жүрүп, орточо жана жогорку молекулалык салмактагы полимерлер алынат. Эмульсиялык полимеризация кезинде дисперсиялык чөйрө катарында сууну колдонушат, составы 30-60% мономерден турган суудагы аралашманы - эмульсия даярдашат, бирок, мындай эмульсиялар туруктуу болбогондуктан чөйрөгө эмульгаторлорду кошушат. Эмульгаторлор катарында самынды, пальмитаттарды, жыпар жыттуу сульфокислоталардын натрий туздарын, мисалы, диизобутилнафталинмоносальфокислотасынын натрий тузун колдонушат. Эмульгаторлордун молекуласы абдан узун углеводороддук чынжырлардан (полярдун эмес) жана карбоксил же сульфогруппаларынан турат. Эмульгаторлор углеводород - суу чек араларындагы беттик тартылыштарын төмөндөтүп, мономердин суудан бөлүнүшүн жеңилдетет. Эмульгаторлордун мономердин тамчыларынын бетинде кабыкчаларды (пенкаларды) пайда кылуусу эмульсиянын туруктуулугун күчөтөт. Самындын молекуласынын суудагы эриткичтиги абдан эле аз болгондуктан самын суудагы эритмесинде мицелла абалында болот. Мицелладагы самындын молекуласынын полярдун жагы суу фаза жагына багытталып, ал эми мономер эриген углеводород жагы мицелланын ичин көздөй багытталган болот. Эмульсиялык полимеризация кезинде көбүнчө системага регуляторлорду жана pH чөйрөнү, эмульсиянын туруктуулугун камсыз кылуу үчүн буфердик заттарды (бикарбонаттарды, фосфаттарды, ацетаттарды) кошушат.

Полимерлешүү реакциясынын башталышы самындын углеводороддун бөлүгүндө эриген мономердин мицеллада турган жеринде башталат, ал эми үстүнкү катмарда сууда ээрүүчү инициатордук катмар болот.

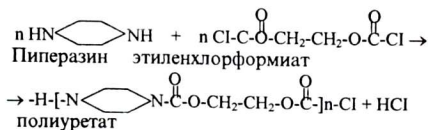
Эмульсиядагы полимердин саны 3-29% ке жеткен кезде мицелла толук жоголуп, эмульгаторлордун бардыгы полимердик бөлүкчөлөрдүн адсорбциялык катмарына өтүп кетет. Эмульгаторлордун концентрациясы көбөйгөн сайын полимерлешүү реакциясынын ылдамдыгы өсөт. Эмульгаторлордун системадагы концентрациясы туруктуу болсо, полимеризация реакциясынын ылдамдыгы өсөт.

Техникада поликонденсация реакциясын жүргүзүүнүн үч жолу колдонулат. Алар:

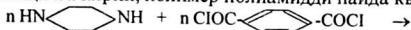
1. Балкып эриген абалында.
2. Эки фазанын беттик тийишкен аралыгындагы поликонденсация реакциясы.
3. Эритмеде жүргүзүлгөн поликонденсация реакциясы.

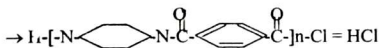
Эгерде баштапкы мономерлердин балкып ээрүү температурасы 200-280° туруктуу болушса поликонденсация реакциясын балкып эриген абалында жүргүзүшөт. Реакция кезинде аралашманы бирдей жылытуу чоң мааниге ээ болот. Реакциянын жүрүшүндө негизги продукты полимерден башка да аралык заттардын, мисалы, суу, аммиак, хлордуу водородду бөлүп чыгаруу үчүн, жана окистенүү, деструкция реакцияларына жол бербес үчүн реакцияны вакуумда инерттүү газдын атмосферасында жүрүзүшөт. Поликонденсация реакциясынын бүтүшүндө реактордун муздашы менен идиштин формасын берген полимер реактордо катып калып, идишти бошотууда бир топ кыйынчылыктарды пайда кылат. Ошондуктан реакция бүтөрү менен али муздай элек полимерди реактордон лента түрүндө чыгарып алып, муздагандан кийин аны майдалап, ар кандай буюмдардын формасын берип, прессдешет. Балкып эриген абалындагы поликонденсация реакциянын артыкчылыгы эриткичтин жоктугу жана регенерация болбогондугунда. Эгерде

эриткичти кошо турган болсо, анда поликонденсация реакциясынын ылдамдыгы азайып, циклдик кошулмалардын пайда болуусу менен реакция тескери багытка жүрүп кетиши мүмкүн. Балкып эриген абалында поликондесация реакциясынын жүргүзүү жолу мезгил - мезгили менен же үзгүлтүксүз жүргүзсө да болот. Поликонденсация реакциясын эритмеде жүргүзүүнүн артыкчылыгы болуп: реакция төмөнкү температурада жүргүзүлөт. Поликонденсация реакциясын эритмеде жүргүзүү методу илим изилдөө иштеринде гана колдонулат. Эгерде реакцияга катышуучу мономерлердин жана полимердин балкып ээрүү температурасы кезинде туруксуз келип ажырап кетсе, анда эритмеде жүргүзүү методу тандалып алынат. Поликондесация реакциясынын эритмеде жүргүзүү методу өнөр жайда колдонулбайт. Поликондесация реакциясынын өнөр жайда эң кеңири колдонуу методдорунун бири, аралашпаган суюк эки фазанын беттик аралыгындагы реакциянын жүрүүсү. Азыркы кезде бул метод менен полиэфирлер, полиамиддер, полимочевиналар, полиуретандар ж.б полимерлер алынды. Мисалы, полиуретанды синтездөө үчүн диаминди сууда эритишет, кислотанын хлорангидридин бензолдо, же хлороформда эритишет. Суу менен бензол, же хлороформ арлашпайт. Поликондесация реакциясы суу менен бензолдун же хлороформдун беттик тийишкен жеринде жүрөт:



Пиперазин терефтал кислотасынын хлорангидриди менен реакцияга кирип, полимер полиамидди пайда кылат.



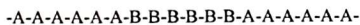


Полиамид

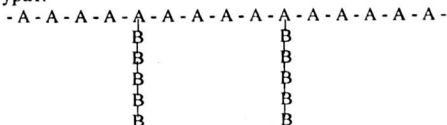
Эритмедеги HCl ду байланыштырыш үчүн эритмеге сооданы кошот. Эки суюк фазанын беттик тийишкен жериндеги пайда болгон полимерди реакциялык чөйрөдөн бөлүп алат. Кээде поликондесация реакциясын аралашпаган эки суюк эмульсиянын ортосунда да жүргүзүшөт, пайда болгон полимер чөкмө түрүндө чөгөт. Поликондесация реакциясынын аралашпаган эки суюк фазанын беттик тийишкен жеринде жүргүзүү комнаталык температурада эң жогорку ылдамдыкта жүрүп, молекуланын салмагы жогору болгон полимерди пайда кылат.

Блок сополимерлер жана жалганган сополимерлер

Кадимки сополимерлердин макромолекуласынын чынжыры кезектешип, же башаламан жайланышкан мономерлердин бөлүкчөлөрүнөн турса, ал эми блок сополимерлердин макромолекулаларынын чынжырынын ар бир бөлүгү (блогу) А жана В мономеринен синтезделген болот:



Жалганган сополимерлердин макромолекулалары бутакталган түзүлүшкө ээ болуп, негизги чынжыр А мономеринен турса, ал эми каптал чынжыры негизги чынжырга «жалганган» В мономерден турат.



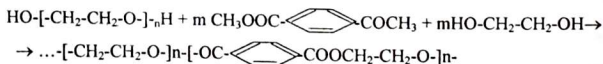
Блоктуң жана жалганган сополимердин синтездик жолдорунун онүгүшү, жаратылыш полимерлеринин бир бөлүгүнө синтездик

полимерлерди «жалгоо» жолу менен жогорку сапаттагы ар түрдүү касиеттерге ээ болгон полимерлерди алууга жол ачты.

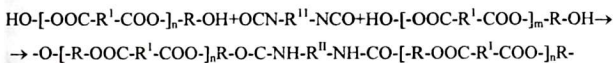
Блоктук жана жалганган сополимерлерден алынган пласмассалар, синтетикалык каучуктар жана булалар өнөр жайдын бардык тармактарында кеңири колдонулууда.

Блок сополимерлердин синтезделиши

Блок ополимерлердин синтезделиши төмөнкү молекулалык салмактагы полимерлердин акыркы функционалдык группаларын пайдаланууга же болбосо, В мономеринин полимеризация процесси кезинде ага А звеносунан куралган макрорадикалдарды таасир этүүсүнө негизделген. Төмөнкү молекулалык салмактагы белгилүү функционалдык группасы бар полимерлерди, бир компонентинен ашыгыраак алып, поликонденция же кээ бир инициаторлордун катушуусунда чынжырлуу полимеризация реакциясы аркылуу алса да болот. Эгерде бир компоненттин көбүрөөк болушу менен полиэфирдик синтезди жүргүзсө, анда синтезделген полиэфирдин молекуласынын акырында гидроксил – OH, же карбоксил –COOH группалары пайда болот. Ушул эле жол менен синтезделген полиамиддин молекуласынын акырында амин –NH₂, же карбоксил –COOH группалары көрүнөт. Блоксополимерлерди алууда макромолекуланын акырында гидроксил - OH группасын пайда кылуучу полиоксилэтиленди пайдаланса да болот. Мисалы, полиоксилэтиленди, этиленгликолду жана диметилтерефталатты жылуутууда полиоксилэтилендин жана полиэтилентерефталаттын блоксополимери синтезделген.

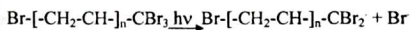


Чынжырлуу полимеризация методу боюнча синтезделген полимердин акыркы функционалдык группасы тандалган инициаторго жараша болот. Эгерде инициатор катарында водород пероксидин, эки валенттүү темирдин тузун колдонсо акыркы жактарында гидроксил -ОН группасы бар полимер алынат. Полимердин молекуласынан эки жагында бирдей эки функционалдык группалары болуп реакцияга кирсе, мисалы, полиэфирдик блокторунун диизоцианаттар менен реакциясында жогорку бекемдиктеги сүрүлүүгө жөндөмдүү болгон физико-механикалык баалуу касиеттери бар синтетикалык каучук алынат:

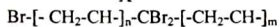


Блок сополимердин синтезделишинде мономерлердин полимеризацияланышында ага кошулуучу макрорадикалдарды түрдүүчө жолдор менен алса болот:

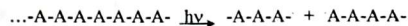
1. Полимеризация реакциясын жүргүзүздө регуляторлор катарында галоиддик алкилдер, мисалы, CBr_4 же CBrCl_3 катышса, анда пайда болгон макромолекуланын акыркы жагында - CBr_3 же CBr_2Cl_2 группалары пайда болот. Бул полимерлерди нурландырганда акыркы группалары макрорадикалдарга ажырап кетет:



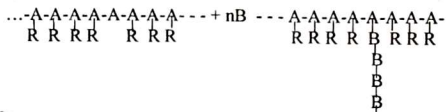
Мономер $\text{CH}_2=\underset{\text{X}}{\text{C}}\text{H}$ менен реакцияга киргенде блок сополимерде пайда кылат



2. Макромолекуланын эки жагында активдүү группалары болбогон (A)_n полимерлерин нурландырганда полимер эркин радикалдарга ажырайт:



Эгерде (A)_n полимерин В мономеринин катушуусунда нурландырса же механикалык жактан иштетсе, анда блок сополимер пайда болот:

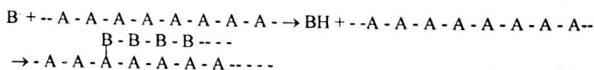


Эки полимердин аралашмасын майдалоо, вальцовкалоо (ийлоо) жолу менен блоктук жана жалганган сополимерлердин аралашмасын алууга болот. Бул жол менен табигый, синтетикалык каучуктардын, полисахариддердин жана карбоцептик полимерлердин сополимерлери алынат.

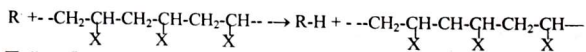
Жалганган сополимерлердин синтезделиши

Жалганган же уланган сополимерлер мономердин жупташпаган электронун полимердин чынжырына өткөрүп берү жолу менен синтезделет.

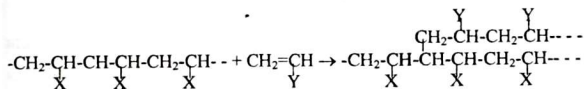
1. В мономеринин (A)_n полимеринин катышуусунда полимерлениши:



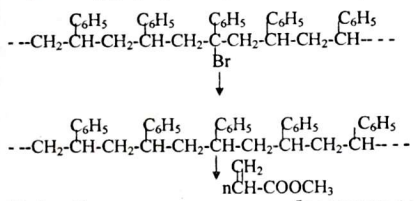
Мисалы, карбоцептик уланган сополимердин пайда болушунда инициаторлордун таасиринде радикал R жупташпаган электронун полимердин макромолекуласына өткөрүп берип, полимердик чынжыр эркин радикалга ээ болот:



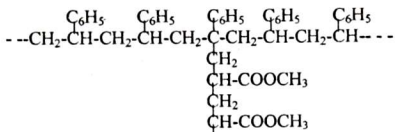
Пайда болгон радикал $\text{CH}_2 = \underset{\text{Y}}{\text{CH}}$ мономерин активдештирип, каптал чынжырды пайда кылат.



Ушул метод аркылуу поливинилацетаттын каптал чынжырында полиакрилонитрилдик, полиметакрилат каптал чынжырында п-хлорстиролу бар, полистиролполивинилхлориддик каптал чынжыры менен уланган сополимерлер синтезделген. Бул методдун жетишпеген жагы, реакция кезинде таза түрүндөгү уланган сополимер алынбастан баштапкы (A)_n полимер менен (B)_n полимеринин аралашмасы да алынат. Уланма сополимерлерди синтездөөдө реакциянын ылдамдыгын күчөтүү үчүн реакциялык чөйрөгө кыймылдуу «атомдорду» киргизишет. Мисалы, стиролдун бромстирол менен сополимеризация реакциясында бромду жеңил бөлүп чыгаруучу бром кармаган полимер пайда болот:



Пайда болгон эркин радикалы бар чынжыр метакрилат менен реакцияга кирип уланма сополимерди пайда кылат:

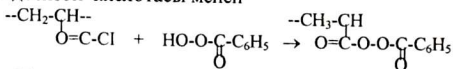


2. Полимерге перекистик группаларды киргизгенде аларды жылытууда, же нурландырганда макрорадикалдарды пайда кылуу менен жеңил ажырашат. Мындай макрорадикалдар башка мономерлердин полимеризацияланышы үчүн инициатор катарында

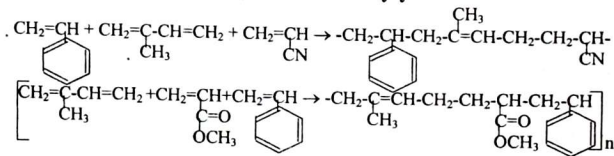
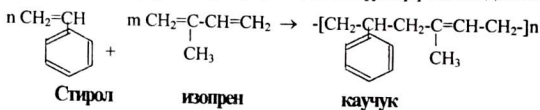
колдонулат. Полимерди кыслорддун катышуусунда нурландырганда, же эки мономердин бири перекись болгон (мисалы, изопропилдин гидроперекиси, малеин кислотасынын моноперекиси HOOC-CH=CH-COOH , акрил кислотасы $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$ эки мономердин сызыктуу сополимеризация реакциясына киргизген кезде перекистик группалар пайда болот:



же надбензой кислотасы менен



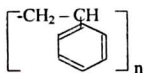
3. Полимердин элементардык звеносунун функционалдык группасы менен бифункционалдык кошулмалардын өз ара аракеттениши. Бул метод менен составында кыймылдуу водород атому бар полимерлерге полиоксиэтилендик чынжырды бутактантып уласа болот. Мисалы, мындай полимерлерге целлюлозанын крахмалдын молекулаларына каптал чынжырлары аркылуу оксиэтилендик молекулалар киргизилген. Полимердин элементардык звеносунун функционалдык группаларынын жардамында табигый каучуктун стирол, полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, поливинилиденхлориддер менен ар кандай бутакталган түзүлүштөгү каучуктардын түрлөрү синтезделген:



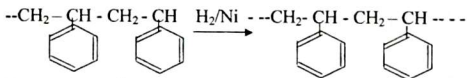
Глава 4. Карбоцептик полимерлер.

4.1. Полимердин функционалдык группаларындагы реакциялар

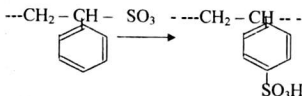
Жогорку молекулалуу углеводороддор төмөнкү молекулалуу парафиндер сыяктуу эле химиялык касиеттери жагынан инерттүү келишет. Алар көбүнчө полимерлердин ажыроо абалына туура келген жогорку температурада гана химиялык реакцияларга катышышат. Мисалы, полиэтилен төмөнкү молекулалуу парафин сыяктуу жогорку температурада гана хлордоо реакциясына катышат. Ал эми бул температурада хлордоо реакциясы менен бирге пиролиз (ажыроо) реакциясы да жүрөт. Эгерде полиэтиленди иоддун, же иод менен хлордуу сурьманын катышусунда фотохимиялык хлордоо реакциясын жүргүзсө, реакция бир канча жеңил шарттарда жүрөт. Реакциянын натыйжасында алынган хлордонгон продукт ээрибөөчү касиетке ээ болот. Углеводороддордун чектүү полимерлерине полистирол (поливинилбензол) кирет:



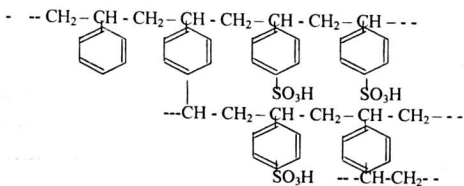
Полимердин молекуласындагы бензолдун шакекчеси үчүн ароматтык кошулмалардын бардык химиялык реакциялары мүнөздүү. Бирок, ал реакция кезинде көбүнчө алифатикалык чынжырда деструкция (ажыроо) реакциясы жүрүп кетип, мейкиндиктик полимерлер пайда болот. Полистиролду никель катализатордун катышуусунда 200° температурада жана 100-140 атм. басымда тетралинде гидрлегенде, 150-200° температурада жумшаруучу полигидростирол полимери алынат:



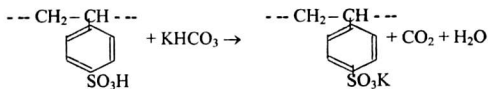
Диоксандык чөйрөдө полистиролдуу күкүрт ангидриди менен сульфирленгенде элементардык звенодо 0,5ден 1,7ге чейин сульфогруппасы бар продукт пайда болот :



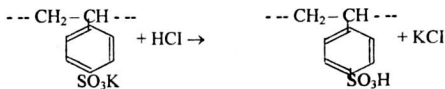
Сульфирленген полистирол сууда эригичтиги жакшы болгондуктан химиялык өнөр жайларда эмульгаторлор катарында колдонулат. Стирол жана дивинилбензол сополимери катализатор катарында күмүштүн сульфатынын катышуусунда күкүрт кислотасы менен сульфирленет. Сульфирленген продукт түзүлүшү жагынан мейкиндиктик структурага ээ болгондуктан ар кандай эриткичтерде эрибейт. Бул полимердик заттар полиэлектролиттер деп аталып, өнөр жайда ион алмашкыч чайырлар катарында колдонулат. Полиэлектролиттер деп, полимердин составына диссоциация кезинде кыймылдуу иондорду жана көп заряддалган полимердик макроиондорду пайда кылуучу группалар кирген кошулмалар болот. Полиэлектролиттер составында кыймылдуу катиону болсо, катиониттер, ал эми кыймылдуу аниондору болсо, аниониттер деп аталат.



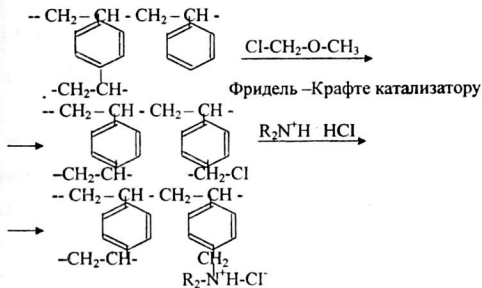
Стирол менен дивинилбензолдун сульфирленген сополимери катиониттер деп аталат. Себеби, составына башка катиондор менен орун алмашуучу кыймылдуу водород атому бар. Катион алмашуу реакциясы төмөнкүчө жүрөт:



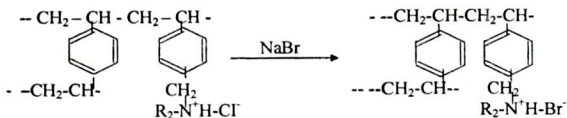
Ион алмашкыч чайырлардын регенерацияланышы (мурдагы абалына келиши):



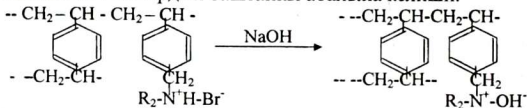
Хлорметилденген стирол менен дивинилбензол сополимеринин хлорметилденген группасын экинчилик амин менен аминдөө реакциясын жүргүзгөндө анион алмашкыч чайыр алынат:



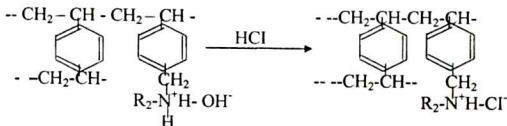
Мындай түзүлүшкө ээ болгон полиэлектролиттер төмөнкү схема боюнча анион алмашуу реакциясына катышат:



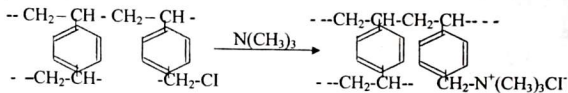
Ион алмашкыч чайырдын баштапкы абалына келиши:



+NaBr

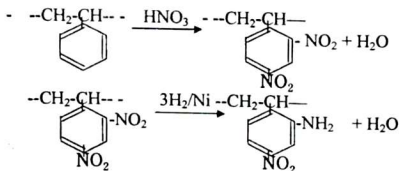


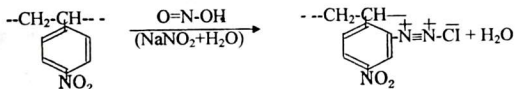
Хлорметилденген стирол менен дивинилбензолдун сополимерине үчүнчүлүк аминдерди таасир эткенде, жогоркудай эле, ион алмашкыч чайыр, полимердин төртүнчүлүк аммоний тузу алынат:



Үчүнчүлүк аминдер катарында үцметиламин, диметилэтанолламин жана пиридин колдонулат.

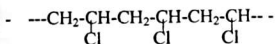
Полистиролду нитрлеген кезде нитро NO₂ группасы бензолдук шакекчеде түрдүү абалда болуп, аны калыбына келтиргенде шакекчеде амин NH₂ жана нитро NO₂ группалары болгон полимер алынат. Мындай полимерлер диазотто реакциясына катышып төмөнкүдөй түзүлүштөгү полимерлер синтезделет:



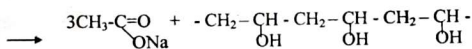
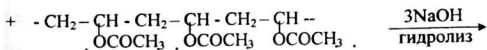
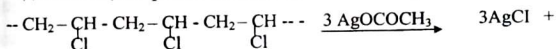


4.2. Углеводороддордун галогендик туундулары

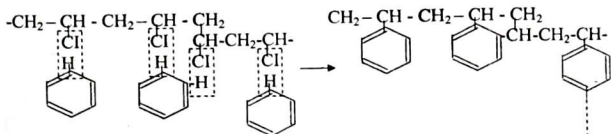
Углеводороддордун галогендик туундуларга айланышы поливинилхлориддин молекуласынын пайда болушунда $(\text{---CH}_2\text{---CHCl})_n$ жакшы текшерилген. Этиленди хлордогон кезде бир элементардык звеного бир атом хлор туура келип, составында 62-65% хлору бар продукт алынган.



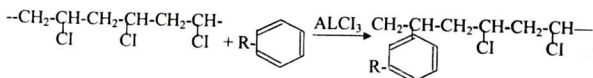
Поливинилхлоридди күмүш ацетаты менен иштеткенде хлор атому ацетил группасы менен орун алмашып, поливинилацетатты пайда кылып, гидролиздегенде поливинил спирти алынат:



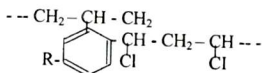
Поливинилхлоридди бензол менен конденсация реакциясына катыштырганда бензолдук шакекченин ар түрдүү абалында алкилдөө реакциясы жүрөт. Реакциянын мындай абалда жүрүшү молекулалык чынжырдын ички шакектенүүсүнө алып келип, натыйжада мейкиндиктик түзүлүштөгү эрибеген полимерди пайда кылат:



Поливинил хлоридди толуол, ксилол жана башка бензолдун туундулары менен конденсация реакциясына киргизгенде эрүүчү полимерлер алынат.

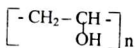


Бирок, пайда болгон полимер молекулалык ички циклдүү кошумчаларды да пайда кылат.

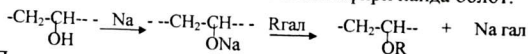


4.3. Спирттер жана алардын туундулары

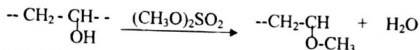
Синтетикалык полимерлердин ичинен поливинил спирти эң кеңири изилденген.



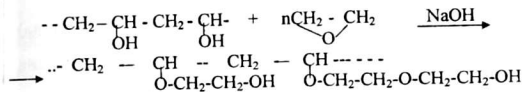
Поливинил спирти спирттерге мүнөздүү болгон бардык химиялык реакцияларга катышат. Мисалы, поливинил спиртке суюк аммиактын катышуусунда натрий металлын таасир эткенде поливинил натрий алкоголяты алынат, ага галлоиддик алкилди R-га таасир эткенде поливинил жөнөкөй эфири пайда болот.



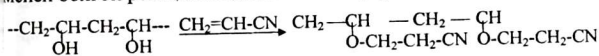
Поливинил спиртине диметил сульфатты таасир эткенде (щелочтуу чөйрөдө) поливинил спиртинин метил эфири алынат, бирок, реакциянын ылдамдыгы абдан төмөн болгондуктан метилдөө реакциясы аягына чейин жүрбөйт:



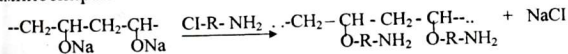
Поливинил спиртине щелочтүү чөйрөдө этилендин оксидин таасир эткенде каптал чынжырынын узундугу түрдүүчө болгон поливинил спиртинин оксиэтилендик туундулары алынат:



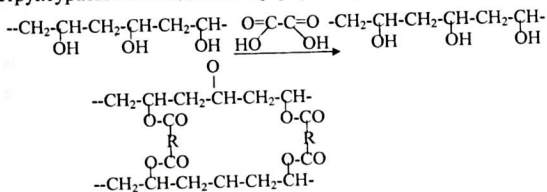
Алынган полимер поливинил спиртке караганда сууда эригичтиги жакшы. Полиэфирдин составындагы оксиэтилендик группа 25% болгондогусу ак түстөгү порошок, 25-35% абалы каучук сыяктуу продукт, ал эми 35% тен жогоркусу бир аз тунугураак келген янтар түстөнгөн катуу зат. Поливинил спирти акрилонитрил менен болгон реакциясында цианэтил эфирин пайда кылат:



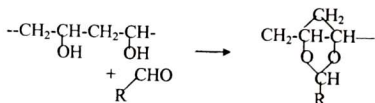
Поливинил спиртинин цианэтил эфирлери сууга туруктуу келген жана башка физико-механикалык баалуу сапаттарга ээ болот. Поливинилнатрий алкогольатына галоидоалкиламинди таасир эткенде поливинил спиртинин жөнөкөй эфири жана аминоспирти алынат:



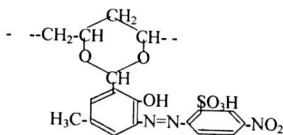
Поливинил спиртине эки негиздүү карбон кислотасы менен поликонденсация реакциясын жүргүзгөндө сууга туруктуу келген, структурасы мейкиндиктик түзүлүштөгү полимер пайда болот:



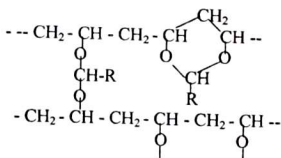
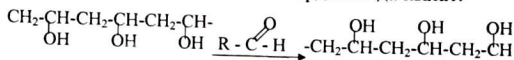
Поливинил спирти кычкыл чөйрөдө (катализатор катарында) алифатикалык жана ароматтык альдегиддер менен конденсация реакциясына кирип, поливинил ацеталдарды пайда кылат:



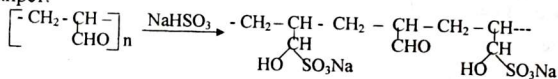
Полиацеталдар техникада клейлерди, лактарды жана ар түрдүү каптагычтарды даярдоодо колдонулат. Поливинил спирти менен чексиз каныкпаган, же ароматтык алдегиддердин өз ара аракеттенүүсүнөн, составында реакцияга жөндөмдүү болгон функционалдык группалары бар поливинил ацетаттарды синтездөөгө болот. Поливинил спиртинин ароматтык альдегид менен өз ара аракеттенүүсүнөн, diazotтоо жана азо биригүү реакцияларына жөндөмдүү болгон поливинил ацетаты алынат. Ал полимердин түзүлүшү төмөнкүчө болгон жогорку молекулалуу боек заты синтезделет:



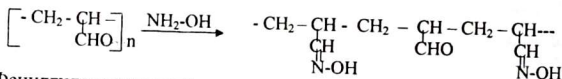
Катуу полимерге альдегиддерди таасир эткенде молекулалар ортосунда ацеталдык байланыштарды пайда кылат:



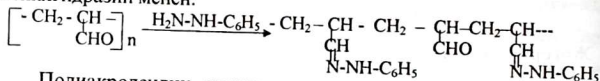
Полиакролеин натрий бисульфити менен төмөнкүчө реакцияга кирет:



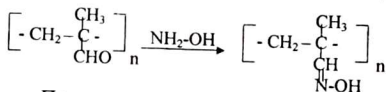
Акролеин гидроксилмин $\text{NH}_2\text{-OH}$ жана фенилгидразин $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-NH}_2$ менен реакцияга киргенде альдегид группасынын 75% и реакцияга кирет:



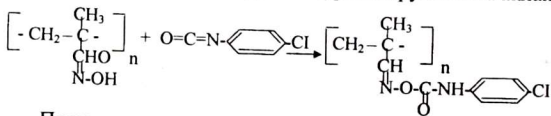
Фенилгидразин менен:



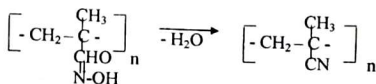
Полиакролендин толугу менен реакцияга кирбөөсү, анын түзүлүшүнүн өзгөчөлүгү менен түшүндүрүлөт. Полиметакролеин, полиакролеинден айрымаланып, гидроксилмин менен толук реакцияга кирип, полимердик оксимди пайда кылат:



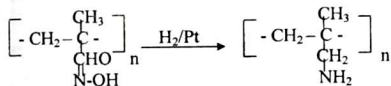
Полиметакролеиноксим n-хлорфенилизационат менен реакцияга киргенде оксим группасы уретан группасына айланат:



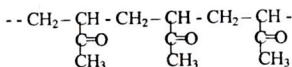
Полиметакролеин оксимди дегидратациялаганда полиметакрилонитрилге айланат:



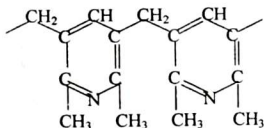
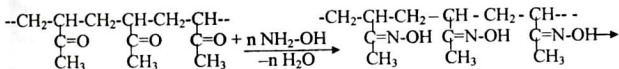
Полиметакролеин оксимди катализатор платинанын катышуусунда водородду таасир эткенде (гидрленгенде) 60-70% оксимдик группа полиизобутиленаминге айланат:



Жогорку молекулалуу кетондордон жакшы изилденгени поливинилметилкетон болуп саналат:

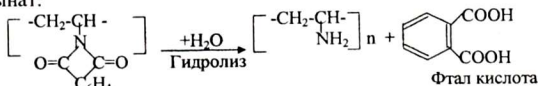


Поливинилметилкетонго гидроксиламинди таасир эткенде оксим пайда болуп аны, туз кислотасынын спирттеги эритмеси менен жылыткан кезде 87% 2,6 - диметилпиридиндик шакекчени пайда кылат:



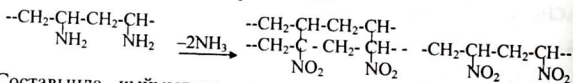
4.5. Аминдер жана нитрокошулмалар

Поливинилфталимидди гидролиздегенде поливиниламин алынат:

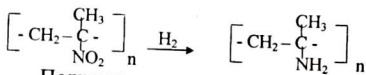


Поливиниламин салыштырмалуу аз молекулалык салмакта болот. Ал сууда, спирте жана уксус кислотасында жакшы эрийт. Полинитроэтиленден поливиниламинди алыш үчүн жогорку басым

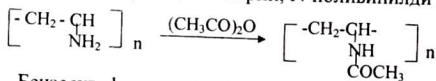
жана температурада катализатор Ренейдин (Ni) катышуусунда водородду таасир эткенде, баштапкы заттагы кыймылдуу водород атому менен амин группасынын өз ара аракеттенүүсүнөн түзүлүшү мейкиндиктик болгон полимер алынган:



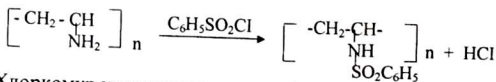
Составында кыймылдуу α -водород атому болбогон поли- α -нитропропиленди водород менен калыбына келтиргенде ээрүүчү полимер-полипропиленамин алынат:



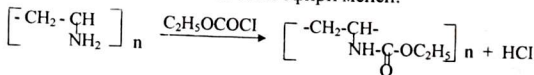
Поливинилпропиламинде азоттун саны теориялык жактан салыштырганда аз болот. Жогорку температурада жылыткан кезде полимер ээрибөөчү формага өтөт. Поливинилфталимидди гидролиздөөдөн алынган поливиниламин биринчилик аминдерге мүнөздүү болгон бардык реакцияларды берет, мисалы, уксус ангидриди менен реакцияга кирип, N-поливинилди пайда кылат:



Бензосульфохлорид менен:

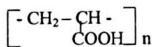


Хлоркөмүр кислотасынын этил эфири менен:



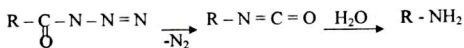
4.6. Карбон кислоталар

Жогорку молекулалуу карбон кислоталардан полиакрил кислотасынын касиеттери толук изилденген.



Полиакрил кислотасы химиялык касиеттери боюнча көп негиздүү карбон кислоталарынын касиеттерине окшош болот. Полиакрил кислотасы негиздер менен реакцияга киргенде туздарды, спирттерди жана татаал эфирлерди пайда кылат.

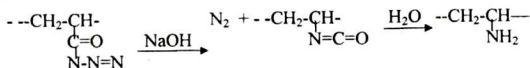
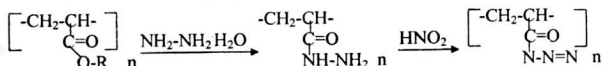
Керн тарабынан полиакрил кислотасынын кызыктуу туундусу синтезделип алынган. Ал полиакрил кислотасынан, поливиниламинди синтездөө максатында, органикалык химияда белгилүү методдордун бири болгон Курциустун методу боюнча кислотанын азидине щелочту таасир этүүдөн баштаган:



Кислотанын азиди

амин

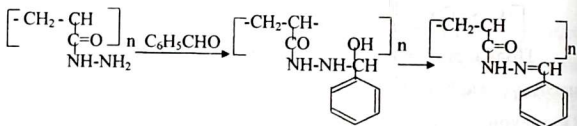
Полиакрил кислотасынын азиди гидроазингидрат менен иштетүүдөн жана ага азоттуу кислотасын таасир этүүдөн төмөнкүдөй реакция жүргүзгөн:



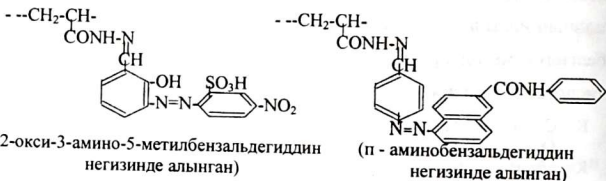
Изоционаттык жана аминдик группалар өз ара аракеттенишип, эрибөөчү мейкиндиктик полимерди пайда кылышат:



Полиакрил кислотасы бензальдегид менен реакцияга кирип, уксус кислотада, бензальдегидде, пиридинде жана диметил формалинде эрүүчү полимердик гидразонду пайда кылат:

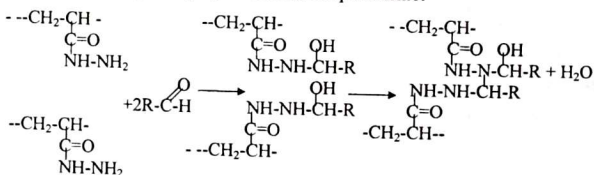


Жыпар жыттуу альдегидден алынган диазокошулмалардын полиакрилгидразон менен азо биригүү реакциясына кирип, жогорку молекулалуу азо-боек заттары алынат:

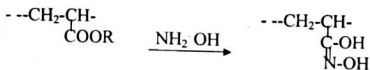


Бул полимердик боек заттардын спектри максимум жутулуу тилкелери, төмөнкү молекулалуу моделдик боек заттардын максимум жутулуу тилкелерине туура келет.

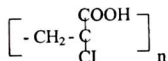
Полиакрил кислотасынын гидразиди алифатикалык альдегиддер менен реакцияга кирип, сууну бөлүп чыгарганда эрибөөчү молекулалар аралык полимер алынат.



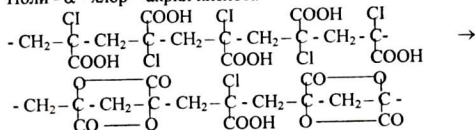
Керн полиакрилатка гидроксиламинди таасир этип, сууда эрүүчү электролиттик касиетке ээ болгон полиакрильгидроксаль кислотасын алган:



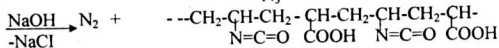
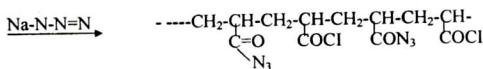
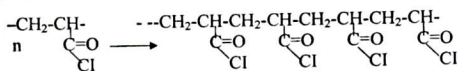
Реакция кезинде функционалдык группалар циклдик түзүлүштөрдү пайда кылат. Мисалы, поли-α-хлоракрил кислотасы реакция кезинде төмөнкүдөй лактондук, полимердик кошулманы пайда кылат:



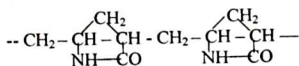
Поли-α-хлор-акрил кислота



Сметс кислотасынын азиддеринен аминди алуу методун колдонуп, полиакрилхлоридге натрий азидин таасир этип, полиакрил кислотасынын азидин алган, алынган кошулманы щелоч менен иштетип изоционатка айландырган.



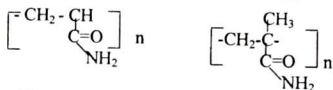
Сополимердеги катар жайланышкан функционалдык группалар реакцияга кирип, көмүр кислотасын бөлүп чыгарып, циклдик лактамдык түзүлүштү пайда кылат:



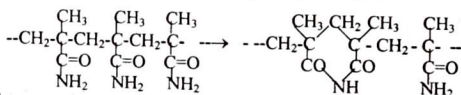
Лактамдык түзүлүштөгү полимерди кычкыл чөйрөдө гидролиздегенде аминокарбон кислотасынын полимери же акрил кислотасынын жана виниламиндин сополимерлери алынат.

4.7. Карбон кислоталарынын амиддери

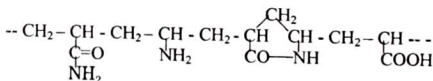
Карбон кислоталарынын амиддеринен: акрил жана метакрил кислоталарынын амиддери белгилүү.



Полиакриламиддерде азоттун сан мааниси ар дайым теориялык жактан аз болот. Мындай болушунун себеби, полимердик чынжырдагы амиддик группалардын аракеттенүүсүнүн натыйжасында амиддик циклдер пайда болот:

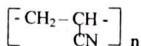


Алынган полимердин составы абдан татаал болот. Полимердик чынжыр акриламиддик, виниламиндик, акрил кислотасынан жана ички молекулалык циклденүүдөн пайда болгон беш мүчөлүү γ -лактамык звенодон турат:

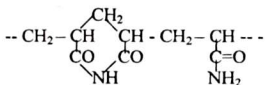


4.8. Карбон кислотасынын нитрилдери

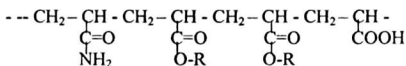
Полиакрилонитрит (поливинилцианит)



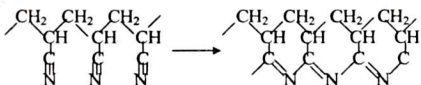
Молекуласында ар кандай химиялык реакцияларга жөндөмдүү болгон нитрилдик группа бар. Полиакрилонитрилди концентрацияланган күкүрт кислотасынын катышуусунда гидролиздегенде 1,2 жана 1,3-динитрилдик циклдешүү реакциялары жүрөт.



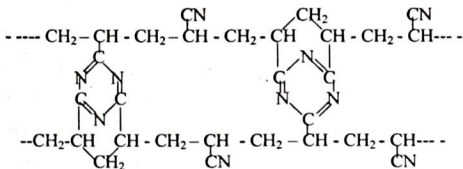
Натыйжада, составында 70% - ке чейин акриламиддик жана метиленглутаримиддик звенолору бар сополимер алынат. Полиакрилонитрилди спирттик чөйрөдө көбүрүү реакциясын жүргүзгөндө составында 80-85% ке чейин эфирдик группалары бар полимер алынат:



Полимерди суюлтулган күкүрт кислотасынын катышуусунда андан ары көбүрүү реакциясын жүргүзгөндө карбоксил группасынын саны теориялык сандарга туура келген акрил кислотасы алынат. Бирок, реакция полимердин деструкциялык жагына карай да жүрөт. Полиакрилонитрилди узак убакытка чейин жылытууда касиеттери да тез өзгөрүп кетет. Жогорку температурада молекуладагы нитрилдик группалар өз ара реакция- га кирип, ички молекулалык нафтириндик циклди пайда кылат:



Же углерод атомдору системада триазиндик шакекчелер аркылуу байланышкан мейкиндиктик түзүлүштөгү полимерди пайда кылат:

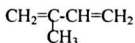


Мындай түзүлүштөгү полимерлер жогорку физико-механикалык касиеттерге ээ болуп, эч кандай эриткичтерде эрибейт.

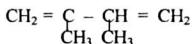
4.9. Чексиз каныкпаган углеводороддор. Каучуктар

XIX кылымдын акырында техниканын дүркүрөп тез өсүшү айрыкча автотранспортун, авиациянын, айыл чарбасынын жана башка тармактарынын резинага болгон жогорку талаптары каучукту өндүрүп чыгарууну дагы да көбөйтүүнү талап кылды. Резинадан жасалган буюмдардын ассортименти миңдеп санала баштады. Ушул себептер менен XIX кылымдын башталышынан тартып бүткүл дүйнөнүн окумуштуулары табигый каучуктун (ТК) структурасын үйрөнүшүп, түзүлүшү жагынан табигый каучукка окшош, же керектүү резинадан жасалган буюмдарды алууда табигый каучукту толук бойдон алмаштыра турган синтетикалык каучукту алуу жолун ойлонуштурушту. Табигый каучуктун химиялык составы Фарадей тарабынан 1826-жылы аныкталып, анын элементардык составына углерод жана водород кирерин көрсөтүп, эмпирикалык формуласы C_5H_8 болот деген. Ушунан кийин, окумуштуулардын бир тобу табигый каучукту кургак бууландырып, фракциясынын составын текшергенде C_5H_8 болгон углеводороддон тураары белгилүү болуп, аны изопрен деп аташты. Табигый каучуктун составын андан ары үйрөнүүдө ал молекулалык массасы жогору болгон полимер экендиги аныкталды. Ошондон баштап окумуштуулар изопренди синтездик жол менен алууну изилдей башташты. 1879-жылы химик Г. Бушарда изопренди туз кислотасынын катышуусунда жылытып, касиеттери боюнча серпилгич, созулгуч келген табигый каучукка окшогон затты алган. Бирок, ошол кезде окумуштууларды изопренди синтетикалык жол менен алуу анчалык кызыктырган эмес. Бир аз сандагы изопренди, табигый каучукту кургак буулантуу аркылуу алышкан. 1889-жылы

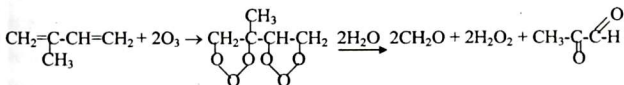
Тилден изопрендин структуралык формуласын төмөнкүдөй жазууну сунуш кылган:



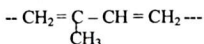
И. Кандаков 1899-жылы изопрендин гомологу болгон -2,3-диметил-бутадиен - 1,3 алган:



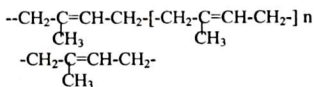
И. Кандаков 2,2-диметил бутадиен - 1,3 катализатордун катышуусунда жарыктын таасиринде полимеризацияланып, каучук сыяктуу затты пайда кылаарын далилдеген. Табигый каучуктун касиеттерине жакын болгон синтездик каучукту алуу үчүн табигый каучуктун структуралык, түзүлүшүн, аныкташ керек эле. Ушул максатта 1924-жылы немец химяги Штаудингер тарабынан табигый каучукту озондоо (озон менен иштетүү) методу сунуш кылынган. Озонду (O₃) таасир эткенде табигый каучук составы C₁₀H₁₆O₆ болгон озонидди пайда кылган. Озондун молекуласы табигый каучуктун кош байланышы аркылуу кошулган:



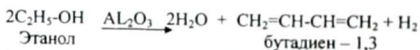
Штаудингер озондоо жолу менен табигый каучуктун молекуласы изопрендик группадан тураарын көрсөткөн.



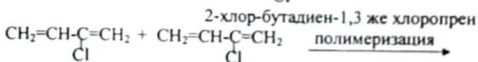
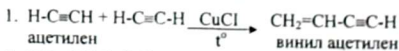
Ушунун негизинде табигый каучук C₅H₈ группаларынан түзүлгөн углеводороддук узун чынжырдуу түзүлүштө болоорун Штаудингер төмөнкүдөй божомолдуу түзүлүшүн көрсөтөт.

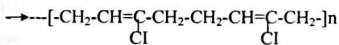


1870-жылдан баштап А.М Бутлеров чексиз углеводороддорду изилдөөнү баштаган. Ал эми 1881-жылы А.Фаворский составында кош жана үчтүк байланышы бар углеводороддун касиеттерин изилдөөдө бир катар тажрыйбаларды жүргүзгөн. 1909-1914 - жылдары С.В. Лебедев синтетикалык каучукту ар түрдүү диендик углеводороддордон, ошолордун ичинен формуласы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ болгон бутадиенден алынаарын далилдеген. С.В Лебедев 1927-жылы өзүнүн илимий ишкерлери менен дегидратациялоочу жана дегидрлөөчү касиеттерге ээ болгон катализаторлордун катышуусунда спирттен бутадиенди алуунун өнөр жайлык жолун иштеп чыгышкан. Ал эми алынган бутадиенден щелочтук катализатордун таасиринде полимеризация реакциясынын механизмин аныкташкан.

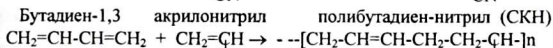
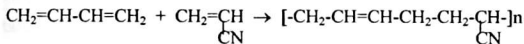


С.В.Лебедев тарабынан 1932-жылы дүйнөдө биринчи жолу натрий бутадиен каучугу (СКБ) өнөр жайда чыгарыла баштаган. Синтетикалык бутадиен каучугунун Россияда алынышы импорттук табигый каучуктун өлкөгө келишин азайтып, резиналык, шиналык жана башка өнөр жайлык тармактардын резинага болгон талаптарын кыскартты. 1940-жылдан баштап синтетикалык каучукту алуунун өлкөдө экинчи этабы болгон, хлоропрен каучугун өнөр жайда алуу жолу башталды. Өлкөдө хлоропренди жана хлоропрен каучугун синтездөө Россияда И. Долгополскийдин жетекчилиги астында жүргүзүлгөн. Реакция эки баскычта жүрөт:





Полихлоропрен каучугу согуштан кийинки жылдары өлкөдө бутадиен - нитрилдик СКН жана бутадиен стиролдук (СКМС) (α -метил-стиролдук) каучуктарды өнөр жайында синтездөө жолго коюлду:

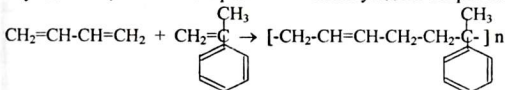


стирол



полибутадиен-стирол каучугу (СКС)

Бутадиен -1,3

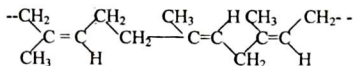


α -метил-стирол полибутадиен- α -стирол каучугу (СКМС)



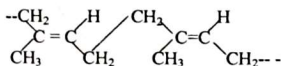
Натрий- бутадиен, бутадиен - стирол (α -метил-стирол),

хлоропрен жана бутадиеннитрил каучуктарынын комплекси касиеттери боюнча табигый каучукка жетишпейт, бирок, кээ бир касиеттери, мисалы, майга жана бензинге туруктуулугу боюнча табигый каучуктан жогору турушат. 1940 - жылдардан кийинки изилдөөлөрдө табигый каучуктун түзүлүшү 97-99% 1,4-полиизопрендик цис - түзүлүштө экендиги аныкталды:



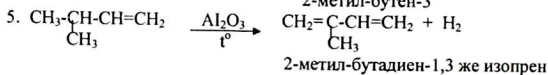
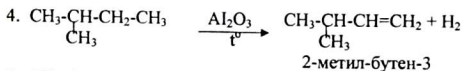
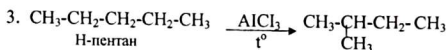
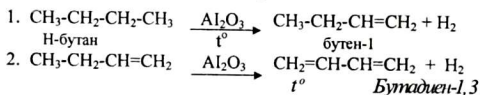
Ал эми табигый каучуктун стереоизомери - гуттаперча түзүлүшү

боюнча транс - конфигурацияга ээ болот:



Мейкиндиктик түзүлүштөгү бул эки стереоизомерлер касиеттери жагынан бири-биринен кескин айрымаланышат. Цис-стерео-

изомердеги CH_2 группаларынын бир катарда болушу табигый каучукка баалуу касиеттерди берет. Табигый каучуктун ушул касиеттерин эске алып, бир катар өлкөлөрдүн окумуштуулары диендик углеводороддордун полимеризация реакциясы кезинде стереорегулярдык түзүлүштөгү синтездик каучукту алууда изилдөө иштерине интенсивдуу киришишти. 1964-жылы А. Коротковдун жетекчилиги астында стереорегулярдуу түзүлүштөгү полиизопрен каучугун чоң масштабда өндүрүп чыгаруу иши башталган. Полиизопрендин жана полибутадиен каучугунун баштапкы сырьесу жаратылыш жана нефть газдарынан алынат:



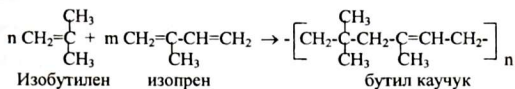
Азыркы кезде дүйнөлүк масштабдагы өнөр жайларда 160 каучуктун жана латекстин түрлөрүн чыгарат. Жогоруда көрсөтүлгөн каучуктун түрлөрү шарттуу түрдө жалпы максатта жана атайын максатта пайдалануучу каучуктар болуп экиге бөлүнөт. Жалпы максатта колдонуучу каучуктарга: табигый каучукту бир аз санда, же толугу менен алмаштыруучу каучуктар кирет. Бул каучуктар автотранспорт, авиация жана айыл чарбасынын бардык тармактарында колдонулуучу шиналык, резиналык буюмдар даярдалуучу каучуктар болуп саналат.

Каучуктун бул категориясына бутадиен стиролдук, (метил-стиролдук), изопрендик жана стерео регулярдуу бутадиен каучуктары кирет. Ал эми атайын максатта колдонуучу каучуктары: алардан жасалган резиналар жогорку сапаттагы физико-механикалык касиеттерди берүүчү, мисалы, майга, бензинге, температурага, басымга, газ, аба өткөрбөстүгүнө жана башка ар кандай агрессивдүү чөйрөлөргө туруктуу келген сапаттары айтылат. Каучуктун бул түрлөрүнө бутадиен -нитрилдик, хлоропрендик, бутилкаучук, полиизобутилен, силоксандык, фторкаучук, уретандык каучуктар, тиоколдор жана хлорсульфирленген полиэтилендик каучуктар кирет.

Атайын максатта колдонулуучу каучуктар .

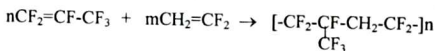
Бутадиен - нитрилдик каучугу бутадиен менен акрил кислотасы-нын нитрилин эмульсиялык полимеризациялоо жолу менен алынат. Бутадиен - нитрил каучугунун баалуу касиеттери болуп, майга жана бензинге, агрессивялык чөйрөлөргө туруктуу болгон резиналар жасалат.

«Найрит» - деп аталган хлоропрендик каучуктар хлоропрен менен винилдик кошулмалардан суу - эмульсиялык чөйрөдө полимеризацияланып алынат. Бул каучуктун молекуласындагы хлордун саны майларга, кислоталарга туруктуу жана күйбөс касиеттерди берет. Бул каучуктан жасалган резиналар озонго, майларга туруктуу келген электропроводдорду, кабелдерди даярдоодо колдонулат. Бутил каучукту метилхлориддин эритмесинде изобутиленди бир аз сандагы изопрен менен полимеризациялап алышат:

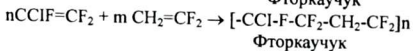


Бутил каучук башка синтетикалык каучуктардан газ, озон өткөрбөстүгү менен температурага, химиялык чөйрөлөргө туруктуулугу менен айрымаланат. Техникада бутил каучук машиналардын автокамераларынын, электроизоляциялык резиналардын, прокладкалардын жана химиялык аппаратуралардын ичине коюлуучу материалдар катарында колдонулат. Фтор каучугунун эки түрү чыгарылат:

1. Гексафторпропилендин ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$) винилиденфторид менен ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) болгон сополимери;
2. Үчфторхлорэтилендин ($\text{CClF}=\text{CF}_2$) винилиденфторид ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) менен болгон сополимери.



Фторкаучук

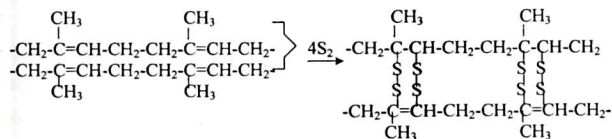


Фторкаучук

4.10. Фторкаучук

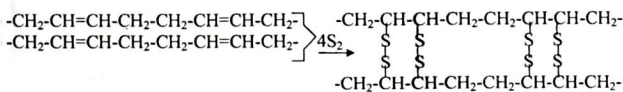
Фторкаучуктар майга, бензинге 250° температурага чейин туруктуу келет. Фторкаучуктун жетишпеген жагы - 20° температурада өзүнүн эластикалык касиетин жоготот. Техникада фторкаучуктар двигательдердин прокладкаларын, сальниктерди, тормоздук манжеттерди ж.б деталдарды жасоодо колдонулат. Каучуктун серпилгичтик, созулгучтук касиеттери белгилүү температурада гана (20° ка чейин) сакталат. Ал эми жогорку температурада жылбышкак болуп, төмөнкү температурада морт болуп сынгыч келет. Каучуктун баалуу касиеттерин сактап калуу үчүн аны күкүрт менен иштетишет. Бул процессти вулканизация деп аташат. Каучукту вулканизациялоо 1939-жылы Генкок жана Ч. Гудьир тарабынан ачылган. Бул физико-химиялык татаал

процесстин таасиринде каучуктун физико-механикалык касиеттери кескин өзгөрөт. Вулканизацияланган каучуктун эригичтиги жоголуп, катуулугу, жогорку эластикалык деформациялуулугу жана серпилгичтик модулу көбөйөт. Каучукту вулканизациялоо жогорку температурада тездеткичтердин жана активаторлордун (меркаптандар, гуанидиндер, активаторлор катарында көп валенттүү металлдардын оксиддери колдонулат) катышуусунда жүргүзүлөт. Каучуктун күкүрт менен аракеттенүүсүнүн натыйжасында каучуктун сызыктуу түзүлүштөгү макромолекуласы торчо түрүндө мейкиндиктик түзүлүштөгү системага айланат. Бир эле убакытта каучуктун эки макромолекуласынын күкүрт менен аракеттенүүсү кош байланыштын ачылышынын негизинде пайда болгон эки углерод атомдоруна күкүрттүн кошулуусу менен жүргүзүлөт. Мисалы, полиизопрен жана полибутадиен каучугунан резинанын пайда болуу реакциясынын схемасы төмөнкүдөй болот:



Полиизопрен каучугу

Резина



Полибутадиен каучугу

Резина

Каучуктун макромолекуласындагы күкүрт атомдорунун саны көбөйгөн сайын пайда болгон резинанын физико-механикалык касиеттери өзгөрө баштайт. Каучуктун макромолекуласындагы күкүрттүн саны 32%ке жеткенде резинанын серпилгичтик, созулгучтук касиеттери жоголуп, катуулугу жогору болгон

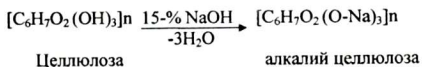
пласстмасса «эбонит» алынат. Каучукту вулканизациялоо процессин нитрокошулмалардын, диазокошулмалардын бензоил пероксидинин катышуусунда да жүргүзүшөт. Жогоруда аталган заттардын баарысы водородду тартып алгычтар (водород ацепторлору) болуп саналгандыктан, вулканизация процесси молекуланын чексиздигин азайтпастан, макромолекулалар ортосундагы углерод - углерод байланышын пайда кылуу менен жүрөт:



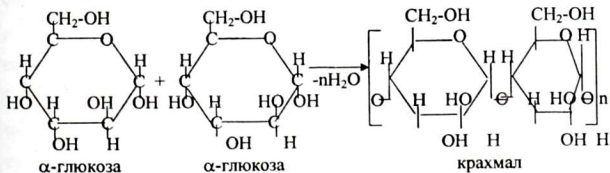
Каучуктун вулканизация методунун бул түрү азырынча техникалык жактан колдонууга ээ боло элек.

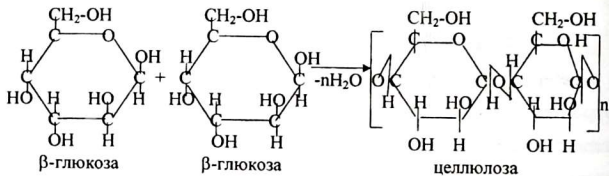
Глава 5. Гетероцептик полимерлер

Гетероцептик полимерлерге, негизги чынжырдын составында гетероатомдор болот. Мисалы: кислород, азот, күкүрт, ж.б гетероатомдор кошулган макромолекулалар болуп саналат. Буларга полиоксометилен $[-O-CH_2-]_n$, полиацеталдар кирет. Полиацеталдарга химиялык касиеттери толук изилденген полисахариддер же целлюлозалар саналат. Целлюлоза же клетчатка көп атомдуу спирттер деп каралып, негиздер менен реакцияга кирип алкогольаттарды пайда кылат. 1842- жылы орус инженерии Мерсер целлюлозаны 10-15% түү NaOH эритмеси менен иштеткенде целлюлозанын физико-механикалык касиеттери өзгөргөн абалында анын алкогольатын алган. Бул процессти мерсерленген целлюлоза деп атаган.

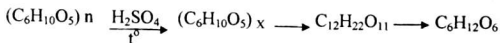


Целлюлоза, крахмал - булар гетероцептик түзүлүштөгү жаратылыш полимертери болуп саналат. Целлюлозанын молекулалык формуласы крахмалдыкы сыяктуу эле $(C_6H_{10}O_5)_n$ болот. Целлюлозанын макромолекуласы көптөгөн α - глюкозалык калдыктан турат. Ал эми крахмалдыкы болсо β - глюкозалык калдыктар болот.





Крахмал - муздак, сууда эрибей турган ак порошок. Ысык сууда крахмал көөп, батты пайда кылат. Крахмалдын мүнөздүү реакциясы, анын йод менен өз ара аракеттенүүсү болот. Эгерде муздаган крахмал батына иоддун эритмесин кошсо, анда ал көк түскө боелот. Батты ысытканда көк түс жок болуп кетет да, ал эми муздатканда ал кайрадан пайда болот. Тамак продуктуларындагы крахмалды аныктоодо бул касиетти пайдаланышат. Мисалы, эгерде иоддун бир тамчысын бир кесим картошкага же бир үзүм нанга тамызса анда ал көк тускө боелот. Крахмал кычкыл чөйрөдө салыштырмалуу оңой гидролизденет:

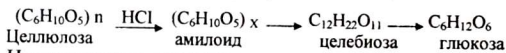


Крахмал декстрин мальтоза глюкоза

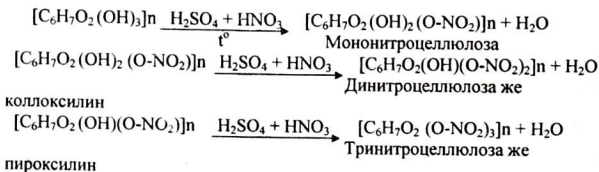
Крахмал баалуу азык продуктусуна кирет. Анын сиңирилишин оңойлотуу үчүн крахмалы бар продукттага жогорку температураны таасир этет ж.б. картошканы, нанды бышырышат. Бул шарттарда крахмал анча-мынча гидролизделет да, сууда эрий турган декстриндер пайда болот. Декстриндер андан ары тамак сиңирүү жолунда организм сиңире ала турган глюкозага чейин гидролизденет. Глюкозанын ашыгы гликогенге (жаныбар крахмалына) айланат. Глюкогендин составы крахмалдыкы сыяктуу келет - $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ бирок анын молекулалары бир кыйла бутактанган болот. Глюкоген боордо өзгөчө көп (10% ке чейин) . Организмде глюкоген резервдик зат болуп саналат. Глюкоген

клеткаларда глюкозанын сарпталышына жараша глюкозага айланат. Өнөр жайда крахмалды гидролиз жолу менен патокага жана глюкозага айландырышат. Бул үчүн аны суюлтулган күкүрт кислотасын кошуп ысытышат, ашыгын бор менен нейтралдаштырышат. Пайда болгон кальцийдин сульфатынын чөкмөсүн сүзүп, эритмени бууландырышат да, глюкозаны бөлүп алышат. Эгерде крахмалдын гидролизин аягына чейин жеткирбесе, анда декстриндердин глюкоза менен болгон аралашмасы - патока пайда болот. Патока кондитер өнөр жайында колдонулат. Крахмалдан алынуучу декстриндер желим катарында кездемеге сүрөт түшүрүүдө боекторду коюлатуу үчүн пайдаланылат. Крахмал шейшептерди кир-кокту, крахмалдоо үчүн колдонулат. Үтүк менен басканда крахмал бир аз гидролизденип, анын декстриндерге айланышы жүрөт. Декстриндер кездеменин бетинде тыгыз челди пайда кылат. Ал эми тыгыз чел болсо, кездемени өңүнө чыгарып, кир чалуудан сактайт. Целлюлоза, крахмал сыяктуу эле өсүмдүктөрдө фотосинтез реакциясы убагында пайда болот. Целлюлоза өсүмдүктөрдүн клеткаларынын чел кабыгынын негизги составдык бөлүгү болуп саналат. Анын целлюлоза деген аты (целлула-клетка) мына ушундан келип чыккан. Пахтанын буласы - бул деерлик таза целлюлоза (98% ке чейин). Зыгырдын жана кара куурайдын буласы да негизинен целлюлозадан турат. Жыгачтын сөңгөгүндө ал болжол менен 50% ке чейин болот. Тазаланган пахтадан алынган кебез деерлик таза целлюлозанын үлгүсү болуп саналат. Целлюлозанын негизги массасын сөңгөктөн бөлүп алышат. Сөңгөктө ал башка заттар менен бирге болот. Биздин өлкөдө целлюлозаны алуунун бир кыйла кеңири таралган методу, сульфиттик деп аталган метод колдонулат. Бул метод боюнча майдаланган сөңгөктү кальцийдин гидросульфитинин эритмесин

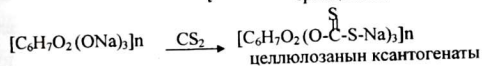
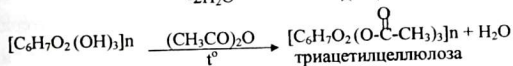
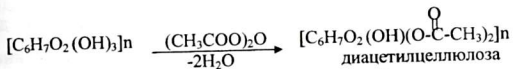
$\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ же натрийдин гидросульфитинин эритмесин (NaHSO_3) катыштырып, автоклавдарда 0,5-0,6МПа басымдын астында жана 150°C температурада ысытышат. Мында башка заттардын бардыгы бузулат. Ал эми целлюлоза болсо салыштырмалуу таза түрүндө бөлүнүп чыгат. Аны сууга жууп, кургатып андан ары иштетүүгө болот. Анын көп бөлүгү кагаз өндүрүүгө жумшалат. Целлюлоза сууда жана органикалык эриткичтерде да эрибей турган булалуу зат. Анын эриткичи болуп Швейцер реактиви $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$ - жездин (II) гидроксидинин аммиак менен болгон эритмеси саналат. Бул эритмеде эрүү менен бирге целлюлоза аны менен өз ара аракеттенишет. Целлюлозанын мүнөздүү касиеттеринин бири - кислоталардын катышуусунда гидролизденет.



Целлюлозанын макромолекуласында гидроксил группалары болгондуктан, ага эфирленүү (этерификация) реакциялары мүнөздүү болот. Алардын ичинен целлюлозанын азот кислотасы жана уксус ангидриди менен болгон реакциялары чоң мааниге ээ. Концентрацияланган күкүрт кислотасы катышып, целлюлоза азот кислотасы менен өз ара аракеттенишкенде шарттарга байланыштуу татаал эфирлер: динитроцеллюлоза жана тринитроцеллюлозалар пайда болот:

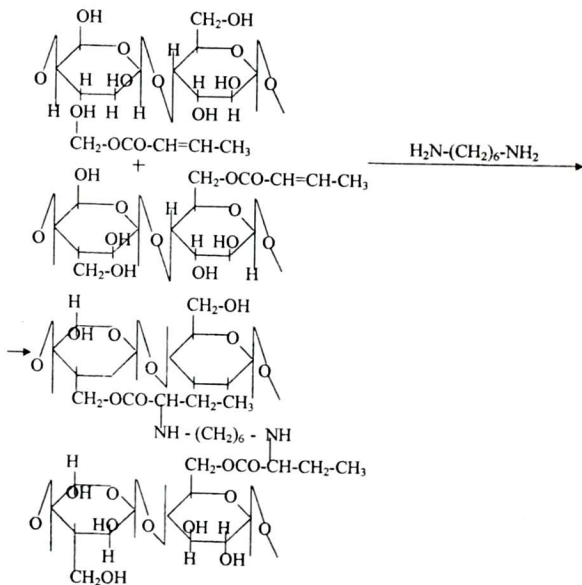


Целлюлоза уксус ангидриди менен өз ара аракеттешүүдө диацетил же триацетилцеллюлоза алынат.



Целлюлоза күйөт. Мында углероддун (IV) оксиди жана суу пайда болот. Аба катыштырбай сөңгөктү ысытканда целлюлозанын жана башка заттардын ажырашы жүрөт. Мындан жыгач көмүрү, метан, метил спирти, уксус кислотасы, ацетон жана башка продуктылар алынат. Адам баласы эң байыркы убактардан бери эле целлюлозаны пайдаланып келген. Анын колдонулушу өтө ар түрдүү болот. Целлюлозанын этерификациялоо продуктылары чон мааниге ээ. Мисалы, ацетилцеллюлозадан ацетат жибегин алышат. Ал эми целлюлозанын ксантогенатынан вискоздук жибек алынат. Бул үчүн триацетилцеллюлозаны дихлорметан менен этанолдун аралашмасында эритишет. Пайда болгон илешкээк эритмени фильтрлер - көп сандаган тешиктери бар металл калпакчалар аркылуу кысып өткөрүшөт. Эритменин чубатылган ичке агымдары шахтага түшүрүлөт да, ал аркылуу ысытылган аба карама-каршы агым менен өтүп турат. Натыйжада эриткич бууланып, кетет да, триацетилцеллюлоза узун жипчелер түрүндө бөлүнүп чыгат. Аларды чыйратып ацетат жибегин даярдашат. Ацетил целлюлоза ошондой эле күйбөс пленкаларды жана ультрагүлгүн нурларды өткөрүүчү органикалык айнекти өндүрүүгө жумшалат. Тринитроцеллюлоза (пироксилин) жарылгыч заттар катарында жана түтүнсүз дарыны жасап чыгаруу үчүн пайдаланылат. Бул үчүн тринитроцеллюлозаны этилацетатта же ацетандо эритишет. Эриткичтерди бууландыргандан кийин тыгыз массаны майдалап,

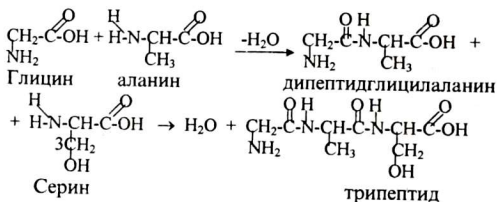
түтүнсүз дарыны алат. Динитроцеллюлоза (коллоксилин) да ошондой эле коллодийди алуу үчүн пайдаланылат. Бул үчүн аны спирт менен эфирдин аралашмасында эритет. Эриткичтерди бууландыргандан кийин тыгыз пленка - коллодий калат, ал медицинада колдонулат. Динитроцеллюлоза ошондой эле целлюлоид пласстмассасын өндүрүүгө жумшалат. Целлюлоид пласстмассасын: -динитроцеллюлозага камформаны кошуп, балкытып, эритип алышат. Целлюлозанын каныкпаган эфирлерине, мисалы: целлюлозанын кротонатына гексаметилендиаминди таасир эткенде эч кандай эриткичтерде ээрибөөчү мейкиндиктик түзүлүштөгү полимер алынат:



5.1. Азот кармбочу полимерлер. Белоктор

Белоктор - булар составы жана молекулаларынын түзүлүшү татаал болгон азоту бар жогорку молекулалуу органикалык заттар. Углеводдор жана майлар сыяктуу эле белоктор биздин тамакашыбыздын негизги бөлүгүн түзөт. Бүткүл тиричилик процесстери белокторго байланыштуу. Белоктор тирүү организмдердин клеткаларынын жана ткандарынын составына кирет. Белоктун составына углерод, водород, кислород жана азот кирет. Андан башка көпчүлүк белокторго күкүрт жана айрым учурларда фосфор, темир катышат. Белоктордун салыштырмалуу молекулалык массасы өтө чоң. Мисалы, тооктун жумурткасынын белогунун салыштырмалуу молекулалык массасы 36.000ге барабар. Ал эми булчуң белогунун биринин молекулалык массасы 150.000ге жетет. Ошондой эле кээ бир белоктордун салыштырмалуу молекулалык массасы 300.000, же андан да чоңураак болот. Белокторду гидролиздөөнүн натыйжасында көп учурларда ар түрдүү 20 амин кислоталары алынат. Эгер белоктун молекуласынын составында бул 20 амин кислоталарынын ар биринен бирден эле молекула болсо, алар бири-бири менен кошулуп, $2,4 \cdot 10^{18}$ ден ашык ар түрдүү комбинацияларды түзө алат. Мына ушул себептен белоктун молекулалары ар башка жана татаал түзүлүштө болот. Орус биохимиги А.Я. Данилевский 1888-жылы белоктун молекулаларында атомдордун кайталануучу пептид группалары - $O=C - N-H$ - бар экендигин тапкан. XX кылымдын башында немец окумуштуусу Э. Фишер жана башка окумуштуулар белоктун молекулаларында ар түрдүү амин кислоталарынын 18 калдыгы бар жана пептид байланыштары менен кошулган бирикмелерди синтездеп алышкан. Бул полипептиддер айрым касиеттери жагынан

белокко окшош. Полипептиддердин синтезин кыскача төмөнкүдөй жазууга болот:



Биринчи баштапкы зат глицин - малдын сөөктөрүнөн алынган желимди гидролиздөөдөн алынат. Ал эми экинчи зат - аланинди дээрлик бүткүл белоктордон алууга болот. Белоктордун молекуласында амин кислоталарынын калдыктары өтө так ыраатуулукта көп ирет кайталанат. Түз сызыктуу полипептид чынжырындагы амин кычкыл звенолорунун мындай ырааттуулугу белок молекуласынын биринчилик структурасы деп аталат. Белок молекуласынын спираль түрүндөгү мейкиндиктик конфигурациясы С=О жана -NH группаларынын арасында көп сандаган водороддук байланышынын натыйжасында түзүлөт. Мындай структура белоктун экинчилик структурасы деп аталат. Мейкиндиктеги спиралдай буралган полипептид чынжыры белоктун үчүнчүлүк структурасын түзөт. Үчүнчүлүк структура полипептид чынжырынын ар түрдүү функциялык группаларынын өз ара аракеттенишүүлөрүнүн натыйжасында кармалып турат. Мисалга алсак, күкүрт атомдорунунун ортосунда көп учуларда дисульфит көпүрөөсү (-S-S-) түзүлөт. Карбоксил - COOH группасы менен гидроксил - OH группасынын ортосунда татаал эфир көпүрөсү бар. Ал эми карбоксил группасы менен амин NH₂ группасынын ортосунда түз көпүрөсү түзүлөт. Белоктордун үчүнчүлүк

структурасы көп учурларда белок молекуласынын биологиялык өзгөчө активдүүлүгүн камсыз кылат. Кее бир белоктордун макромолекулалары бири - бири менен кошулуп, башкаларга караганда ири агрегаттарды түзүшү мүмкүн. Мономерлери белоктун макромолекулаларынан турган белоктордун мындай полимерлешүү жолу менен пайда болушу белоктордун төртүнчүлүк структурасы деп аталат. Мисалы, мындай белокко гемоглобин кирет, анткени гемоглобин төрт молекуладан турган комплекс болуп эсептелет. Структуралык түзүлүшү ушундай гемоглобин организмде кислородду сиңирүү, айлануу процесин ишке ашыра алат. Белок органикалык заттардын, өрчүп өнүгүүсүнүн эң жогорку формасы. Белокто органикалык кошулмалардын ар түрдүү класстарынын белгилери топтолгон. Бул белгилердин айкалышуусу организмдин тиричилик процесстеринде чоң мааниге ээ болуучу сапаттарды жаратат. Белоктордун сууда эрий тургандары жана эрибей тургандары болот. Айрым бирөөлөрү суу менен кошулуп, коллоиддик эритмени пайда кылат.

Химиялык касиеттери

1. Белокторго чөкмө пайда кылуучу реакциялар мүнөздүү. Айрым учурларда эгерде суу ашыкча болсо, чөкмө кайра эрип кетет. Ал эми башка бир учурларда белоктор таптакыр эрибей турган болуп уюйт, б.а. денатурацияланат. Натыйжада белоктун молекулалары кайталанбас химиялык өзгөрүүлөргө дуушар болот. Мисалы, этанол белокту ар кандайча жол менен чөкмөгө айландырат. Мисалга алсак, жумуртканын белогуна суюлтулган этанолдун эритмесин аз убакыт гана таасир эткенде алынган чөкмөнү кайрадан сууда ээритүүгө болот. Ал эми белокко суюлтулган спиртти таасир этсе белок денатурацияланат.

Белокторго жеңил металлдардын туздарын жана аммоний туздарын (NaCl, MgSO₄, ZnSO₄, (NH₄)₂SO₄) ж.б. таасир этсе чөкмө чөгөт. Ал чөкмөнү кайрадан сууда ээритүүгө болот. Ал эми оор металлдардын туздарын (Fe, Pb, Hg ж.б.) жана концентрацияланган азот кислотасын таасир этсе белоктор ээрибейт, уютт. Белоктор ысытканда да кайталанбас абалга дуушар болот.

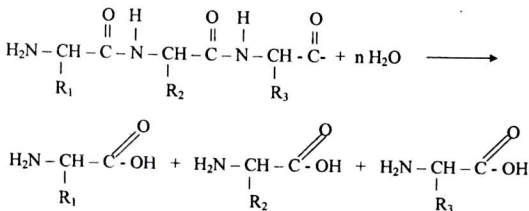
Белоктордун түстүү реакциялары

1) Эгерде белоктун бир аз сандагы эритмесине натрий гидроксидинин эритмесинен азыраак куюп, анын үстүнө жез (II) сульфатынын эритмесинен тамчылатсак кызгылт-көк түс пайда болот. Пептид группалары бар башка кошулмаларда ушундай эле реакциялар жүрөт.

2) Концентрацияланган азот кислотасын таасир этсек, белок сары түскө боелот. Бул реакция белоктун составында ароматтуу амин кислотасынын калдыгы бар экендигин билдирет.

3) Эгер белоктун эритмесине коргошун (II) ацетатын, андан кийин натрий гидроксидинин эритмесин кошуп ысытканда кара чөкмө пайда болот. Кара чөкмө белоктун составында S күкүрт бар экендигин билдирет.

4) Белоктордун гидролизи. Белокторго жегич, же кислота кошуп ысытканда гидролиз реакциясы жүрөт.



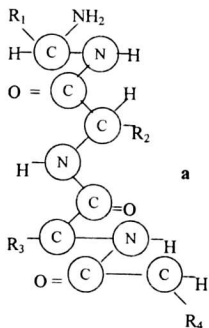
Белоктордун организмде айланышы

Адамдын жана жаныбарлардын организмдинде ферменттердин (трипсин, глицин, эрепсин ж.б) таасири менен белоктордун гидролизи жүрөт. Белоктордун гидролизинин натыйжасында амин кислоталары пайда болуп, алар ичеги түктөрү аркылуу каңга сиңет да, организмдерге керектүү белокторду түзүү үчүн пайдаланылат. Белокторду синтездөө энергиянын сиңирилиши менен жүрөт. Ал эми бул энергияны АТФ молекуласы алып келет. Организм белоктордун синтезделиши менен бир мезгилде адегенде амин кислоталарына, андан соң углерод оксидине (IV), аммиакка, мочевинага жана сууга чейин толук ажырашы үзгүлтүксүз жүрүп турат. Бул процесстерде энергия бөлүнүп чыгат. Бирок, углеводдор жана майлар ажыраганда бөлүнүп чыккан энергияга караганда азыраак болот.

Белокторду изилдөөдөгү жана синтездеп алуудагы жетишкендиктер

Белокторду изилдөөдө биз алардын молекулалары өтө татаал түзүлүштө экендигин көрдүк. Химия илиминин өнүгүшүндө белоктордун молекулаларынын структураларын изилдөө өтө татаал. 1954-жылы биринчи жолу инсулин белогунун (кандагы канттын санын жөнгө салат) биринчилик структурасы чечмеленди. Бул изилдөөгө 10 жыл убакыт жумшалган. Инсулиндин молекуласы эки полипептид чынжырдан турат. Анын бир чынжырында 21, ал эми экинчи чынжырында - 30 амин кислотасынын калдыктары бар. Азыркы учурда инсулинди синтездеп алуу иш жүзүнө ашырылды. Бир полипептид чынжырын алуу үчүн 89 реакцияны, ал эми экинчи чынжырын алуу үчүн 138 реакцияны жүргүзүүгө туура келген. Тирүү организмдерде белоктордун синтезделиши өтө тез жүрөт

(айрым учурларда көз ачып жумганча). Ошондуктан окумуштуулар синтезделүү механизмдин өтө тактык менен изилдөөдө. Белоктордун лабораторияда жана химиялык заводдордун шарттарында синтездөө өтө татаал проблема болуп саналат.



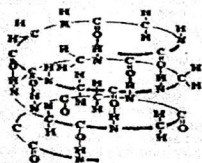
Сүрөт 5.1. Белоктордун структурасы

а - биринчилик структурасы

б - экинчилик структурасы

в - үчүнчүлүк структурасы

г - төртүнчүлүк структурасы



б



в



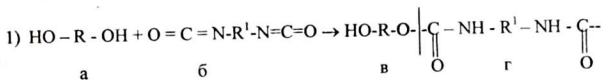
г

Бул проблеманын чечилиши менен бүткүл адамзат эң зор жеңишке ээ болмок эле. Анткени, техникада, медицинада ж.б жерлерде керектелүүчү ар түрдүү заттарды жана материалдарды алуунун эбегейсиз булактары ачылмак. Тамак-ашты биоимиялык жана синтездөө жолу менен да алса болмок. Жасалма тамак-аш, азык - түлүктөрүн өндүрүү боюнча микробиологиялык өнөр жайларды

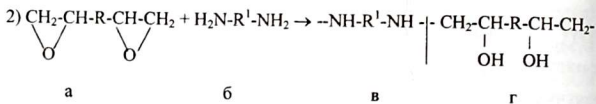
гүзүү жаатында улуу окумуштуу А.Н. Несмеянов кеңири изилдөөлөрдү жүргүзгөн. Окумуштуунун бул ишин кийинки окуучулары улантууда. Азыркы учурда жасалма эт жана жасалма балык азыктарынын 120 дан ашык түрлөрүн алуу жолдору иштелип чыккан. Азык-түлүктөрдү жасалма жол менен алууну ишке ашыруу эки багытта жүргүзүлүүдө. Биринчи багыт- бул өсүмдүк белокторун, мисалы, маш буурчакты пайдаланууга, экинчи багыт-микробиологиялык жол менен нефти- ден алынган продуктылардын белокторун колдонууга негизделген.

5.2. Блоксополимерлер

Блоксополимеризация реакциясы, мономерлердин же полимерлердин акыркы функционалдык группаларынын эсебинен жүрүүчү реакциялар болуп саналат. Баштапкы блоктун пайда болушу үчүн поликонденсация же миграциялык полимеризация реакцияларын пайдаланышат. Биринчи учурда акыркы функционалдык группалары карбоксил -COOH же гидроксил OH болгон блокполимерди даярдашат. Экинчи учурда акыркы функционалдык группалары амин -NH₂-же карбоксил - COOH болгон блок полимерди даярдашып, аны биринчи блок полимер менен реакцияга киргизишет. Мисалы:



- а) Акыркы группасы -OH болгон полиэфирдик блок.
- б) Акыркы группасы -N=C=O болгон полиуретандык блок.
- в) Полиэфирдик блок.
- г) Полиуретандык блок.

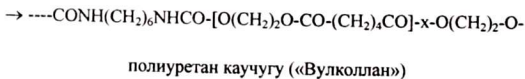
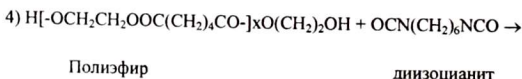
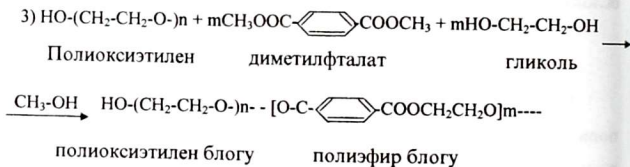


а) Полиэпоксид.

б) Акыркы группасы $-\text{NH}_2$ болгон полиамид.

в) Полиамиддик блок.

г) Эпоксиддик блок.



Акыркы функционалдык группалары $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ ж.б болгон полимерлерди хлорангидриддердин жардамы менен эки аралашпаган фазанын беттик тийишкен жеринде поликонденсация методу боюнча уланма сополимерди алууга болот. Пайда болгон полимерлердин түзүлүшү мейкиндиктик түзүлүшкө ээ.

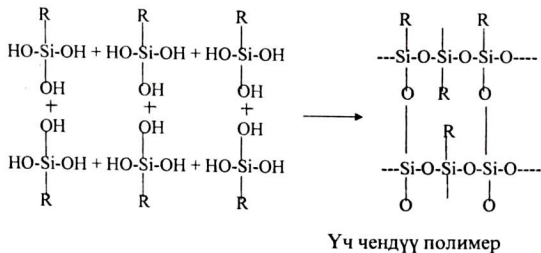
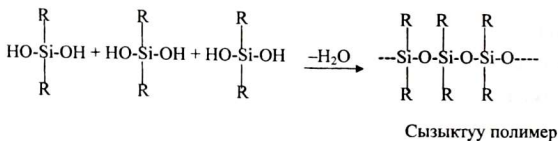
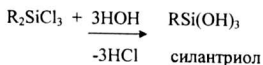
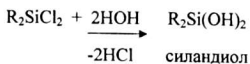
Полиформальдегид

Формальдегиддин полимери мурда эле белгилүү болсо да техникалык жактан жарактуу болгон термостабилдүү полимерлери жакында эле алынды. Формальдегиддин полимерлешүү реакциясы чектүү же ароматтык углеводороддун катышуусунда (эриткичтер катарында) аминдердин жана Фридель-Крафтстын катализаторлорунун катышуусунда -50° дан $+70^{\circ}$ температурада жүргүзүлөт. Полиформальдегид (поликсиметилендер) АКШ да «дельрин» деген ат менен иштетилет. «Дельрин» эрүү температурасы $+175^{\circ}$ - 180° С болгон жогорку диэлектриктик касиети бар, органикалык эриткичтерде ээрибеген механикалык катуулукка ээ болгон ак түстөгү кристаллдык зат. Полимерди өндүрүүдө чыгымдын аз сарпталышы, жогорку механикалык сапаттары, полимерди техникада кеңири колдонууга жол ачат. Мисалы: дельринден Америкада синтетикалык булаларды, пленкаларды, подшипниктерди майлоону талап кылбаган шестерналарды жасап чыгарышат.

5.3. Кремний органикалык полимерлер

Бул группадагы полимерлердин башка полимерлерден айрымаланган өзгөчөлүгү болуп макромолекуланын чынжырында кремний жана кислород атомдору кезектешип жайланышкан болот. Молекулада $-Si-O-Si-$ болгон силоксандык байланыштын болушу бул заттарды органикалык эмес полимерлерге, мисалы, кремнеземге, кварцка, асбестке жана жаратылыш силикаттарына жакындаштырат. Силоксандык чынжырдагы кремний атому менен байланышкан каптал чынжырдагы алкил же арил группаларынын болушу, көп жагынан жогорку молекулалуу кошулманы

органикалык полимерлерге окшоштурат. Башкача айтканда бул кошулмалар органикалык жана органикалык эмес заттардын касиеттерин бириктирет. Өнөр жайда хлоралкил жана хлорарилсиландарды гидролиздеп, силанолдорду алышат. Силандиолдорду поликонденсация реакциясына катыштырганда сызыктуу полимерлер, ал эми силантриолдордон үч чендүү мейкиндиктик түзүлүштөгү полимерлер алынат :



Сызыктуу жана үч чендүү түзүлүштөгү силоксандык полимерлердин жогорулатылган термостабилдүүлүккө ээ болушунун себеби, -Si-O- байланышынын жогорку энергияга ээ

болушунда болуп саналат. Мисалы, $-Si-O-$ байланышынын энергиясы $9,3$ кДж га, $-C-C-$ байланышыныкы $-79,3$ кДж га, $-C-O$ байланышыныкы -70 кДжга, $-C-N-$ $48, 6$ кДжга барабар. Молекулалык салмагы төмөн болгон кремний органикалык кошулмалары суюк заттар, ал эми жогорку молекулалуу кошулмалары катуу же каучукка окшогон серпилгич, созулгуч келген заттар болушат. Силоксандык полимердеги органикалык радикалдардын узундугу чоң мааниге ээ болот. Органикалык радикалдар канчалык узун болсо, силоксандык чынжырдагы тартылуу күчтөрдүн таасири начарлайт, полимердин жумшактыгы, серпилгичтиги артат. Ал эми негизги чынжырдагы радикалдардын бутактануусу полимердин жумшактыгын азайтат. Чексиз каныкпаган радикалдардын болушу полимердин «сеткалануусуна» шарт түзөт. Кремний органикалык полимерлер $250^{\circ}C$ га чейин турктуу келишет, ал эми кремний органикалык каучуктары болсо серпилгичтүүлүгүн $-65^{\circ}C$ га чейин сактайт. Кремний органикалык полимерлерди жогорку температурада иштөөчү аппараттарды, приборлорду, каптоочу эмалдарды жана лактарды даярдоодо колдонулат.

Глава 6. Жогорку молекулалуу кошулмалардын кээ бир өкүлдөрү жөнүндө кыскача маалыматтар

6.1. Карбоцептик полимерлер

Жогорку молекулалуу чектүү углеводороддордун жана алардын туундуларынын касиеттери, алардын молекуласындагы орун алмашкан атомдордун же атомдор группасынын жаратылышына жана санына карата кескин түрдө өзгөрөт. Мисалы, бир полимер абдан жакшы кристаллдануу касиетине ээ болсо, ал эми экинчи полимер ал касиетке ээ эмес. Төмөнкү типтеги полимерлер кристаллдануу касиеттерине ээ:

1. Мейкиндиктеги туура жайланышкан, орун басарлары бар полимерлер, мисалы: полиэтилен $[\text{CH}_2\text{-CH}_2]\text{n}$, политетрафторэтилен $[-\text{CF}_2\text{-CF}_2]\text{n}$, поливинилиденхлорид $[-\text{CH}_2\text{-CCl}_2]\text{n}$.

2. Орун алмашуучу группанын өлчөмү полимердин кристалдануу жөндөмдүүлүгүнө таасир этпеген α -бир орун алмашкан олефиндердин стереорегулярдык полимерлери. Аларга кристалл түрүндөгү полипропилен, полистирол, полиметилметакрилаттар кирет.

3. Орун алмашуучу атом же атомдор группасы мейкиндикте чынжыр боюнча иретсиз, башаламан жайланышкан. Бирок өздөрүнүн Ван-дер-вальстык радиустары боюнча водород атомунун радиусуна жакын болгон бир орун алмашкан поли- α -олефиндер, мисалы, поливинилфторид $[\text{CH}_2\text{-CHF}]\text{n}$ кристаллдануу касиетине ээ. Водород атомунун Ван-дер-вальстык радиусу 1.1 А фтор атомуна 1,35 А, ал эми поливинилхлориде $[-\text{CH}_2\text{-CHCl}]\text{n}$ хлор атомунун радиусу 1,7 А болгондуктан кристаллдануу касиетине ээ

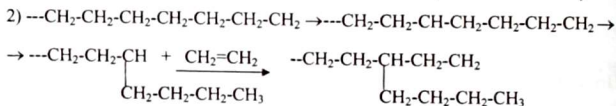
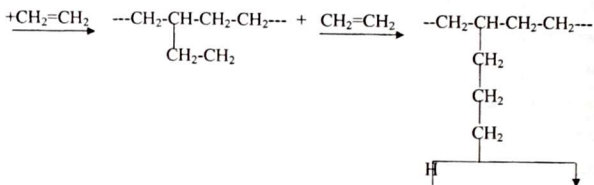
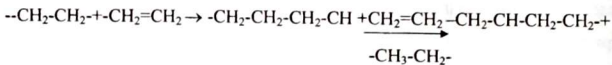
эмес. Атактикалык түзүлүштөгү полистирол, поливинилацетат кристалдануу касиетине ээ болбойт. Бирок, поливинил ацетаттын гидролизденүү реакциясынын негизинде алынган поливинил спирти кристаллдануу касиетине ээ. Себеби гидроксил группасы -ОН эфирдик группадан кичине. Политрифторхлор этилен $[CF_2-CFCl]_n$ жакшы кристаллданат. Хлор менен фтор атомдорунун радиустары, хлор менен водород атомдорунун радиустарына салыштырганда абдан аз айрымаланат.

6.2. Чектүү углеводороддор.

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$. Полимерлешүү реакциясына карата үч түрдүү полиэтиленди алышат.

1. Жогорку басымда 1500 атм. да $180^\circ C$ температурада синтезделген полиэтилен.
2. Орточо басымда 35-40 атм. жана $125-150^\circ C$ температурада синтезделген полиэтилен.
3. Төмөнкү басымда 5 атм. да $60^\circ C$ температурада синтезделген полиэтилен.

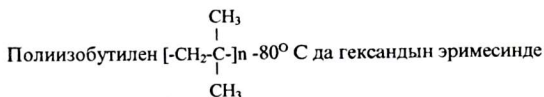
Полиэтиленди синтездөөдө жогорку басымда полимерлешүү реакциясынын инициатору кислород болуп саналат. Орточо басымда катализатор катарында хром оксиди, алюминий оксиди жана кремний оксиди катышат. Ал эми төмөнкү басымда катализатор катарында Циглер-Наттанын комплекси (Ti, Cr, V элементтеринин углеводороддук алкилдер менен болгон кошулмасы) колдонулат. Полиэтилендин макромолекуласында полимер түзүлүшү боюнча сызыктуу да бутакталган түзүлүштө да алынышы мүмкүн:



Жогорку басымда синтезделген полиэтилен түзүлүшү боюнча бутакталган полимер болсо, ал эми орточо басымда синтезделген полиэтилен сызыктуу түзүлүштө болот. Төмөнкү басымда синтезделген полиэтилен түзүлүшү жагынан аралык абалды ээлейт. Жогорку басымда алынган полиэтилен абдан жумшак, серпилгич, созулгуч келип, ал эми орточо жана төмөнкү басымда синтезделген полиэтилен каттуу абалда болот. Бардык полиэтилендер төмөнкү температурага туруктуу келишет. (-70°C), орточо басымдагы полиэтилен АКШ да «Марлекс -50» деген ат менен аталып, -120°C га чейин туруктуу келет. Полиэтилен радиотехникада жана телевизордук установкаларда, электроизоляциялык материалдар катарында металлдан жасалган буюмдарды коррозиядан сактоодо, химиялык өнөр жайларда пленкаларды, идиштерди даярдоодо колдонулат

Полипропилен $[CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}]_n$ иондук полимерлешүү жолу менен синтез-

делген суюу зат. Стереорегулярдык түзүлүштөгү полипропилен молекулалык массасы 60.000-200.000 болгон, эрүү температурасы 164-170°C дагы салыштырма салмагы $d-0,9\text{г/см}^3$ болгон физико-механикалык жана диэлектрик касиетке ээ болгон кристалдык зат. Полипропилен кислоталарда, щелочтордо жана майларда жогорулатылган температурада да туруктуу келет. Кадимки температурада полипропилен эч кандай эриткичтерде эрибейт. 80°C да андан жогорку температурада гана ароматтык углеводороддордо жана хлордонгон парафиндерде эрийт. Полипропилен каптоочу пленкаларды, идиштерди, аккумулятордук бактарды, муздаткычтардын жана радиоприемниктердин деталдарын жасоодо колдонулат. Полипропиленден алынган булалар бышыктыгы жагынан бардык табигый жана синтетикалык булалардан жогору турат.



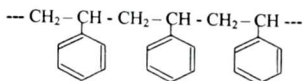
иондук полимеризация жолу менен алынат. Катализаторлор катарында BF_3 , AlCl_3 жана көп валенттүү металлдардын галогениддери колдонулат. Синтезделген полимерлер молекулалык массасы 20.000-400.000 болгон, салыштырма салмагы $d-0,91-0,93 \text{ г/см}^3$ болгон углеводороддордо жана алардын галогендик кошулмаларында эрүүчү каучук сыяктуу зат. Полиизобутилен нымдуулукка, кислотага, щелочторго туруктуу келет. Полимердин физико-механикалык касиеттери -50°C дан $+100^\circ \text{C}$ га чейинки аралыктарда өзгөрбөйт. Полиизобутилен өнөр жайларда электроизоляциялык жана антикаррозиялык материалдарды даярдоодо колдонулат. Изобутилендин изопрен менен

болгон сополимери техникада абдан керектүү синтетикалык каучуктардан болуп саналат.

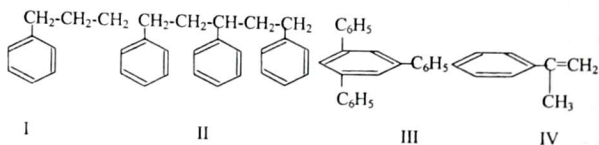
Полистиролду (поливинилбензол) $[-CH_2-CH-]_n$



перекистик инициатордун катышуусу менен эмульсиялык же блоктук метод аркылуу радикалдуу полимерлештирүү реакциясы менен алышат. Полистиролдун молекуласында фенилдик группа 1,3- абалында жайланышарын эксперименттик тажрыйбалар көрсөттү.

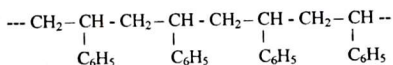


Ушундай болушунун себебин продуктынын составы 1,3 - дифенилпропан (I), 1,3,5-трифенилпентан (II), 1,3,5-трифенилбензол (III) жана изопропилбензолдун (IV) болгон полистиролдун термикалык ажыралышы далилдейт.



Полистиролдун молекуласында фенилдик группалардын 1,3-абалында жайланышы гана деструкция мезгилинде жогоркудай кошулмалардын пайда болушуна алып келет. Техникалык полистиролдун молекулалык салмагы 70.000 ден 200.000 ге чейин жетет. Молекулалык салмагы 6.000.000 болгон полистирол да синтезделген. Полистиролдун айнектенүү температурасы 80°C,

тыгыздыгы $d-1,05-1,07\text{г/см}^3$. Полистирол ароматтык углеводороддордо гана эрийт. Ал эми спирттерге, сууга, кислотага жана щелочко туруктуу келет. Ал эң сонун диэлектриктик касиетке ээ болуп, бирок, салыштырмалуу төмөнкү механикалык бышыктыкка ээ (абада 150°C да ажырап кетет, кислород жок жерде 250°C ка чейин туруктуу). Изотактикалык полистиролдун түзүлүшү рентгенографикалык изилдөлөрдүн көрсөтүүсү боюнча иреттүү түзүлүшкө ээ:



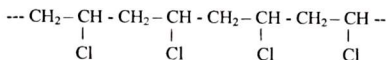
Изотактикалык полистиролдун балкып эрүү температурасы 230°C , тыгыздыгы $d-1,1\text{г/см}^3$, башка полистиролго караганда жогорку физико - механикалык көрсөткүчтөргө ээ. Техникада полистирол жогорку чыңалуудагы электроустановкаларда электроизоляциялык материал катарында, радиотехникада, телевидениеде колдонулат. Полистиролдун бутадиеен менен болгон сополимери өнөр жайда синтетикалык каучук катарында колдонулат.

6.3. Углеводороддордун галоиддик туундулары

Жогорку молекулалуу углеводороддордун галоиддик туундуларынын ичинен поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен, поливинилфторид жана поливинилиденфторид техникалык жактан чоң мааниге ээ.

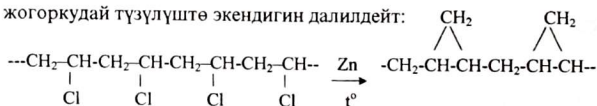
Поливинилхлорид $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}]_n$ перекистик инициатордун катышусунда винилхлориддин эмульсиялык же суспензиялык полимерлешүү реакциясынын негизинде синтезделет. Химиялык

жана структуралык изилдөөлөр көрсөткөндөй поливинилхлориддин молекуласында хлор атомдору 1,3 - абалында жайланышкан:

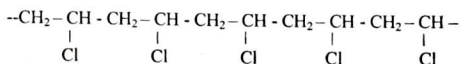


Поливинилхлорид суюлтулган диоксандагы эритмесин цинктин катышуусунда жылыткан кезде эки атом хлор ажырап

чыгып метиленциклопропандык звенонун пайда болушу жогоркудай түзүлүштө экендигин далилдейт:



Мындай циклденүү 1,3 - галоид орун алмашкан углеводороддор үчүн мүнөздүү болот. Поливинилхлориддин молекуласынан цинк атому 84-87% гана хлор атомун бөлүп алат. Бул болсо молекуладан жупташкан хлор атомдору бөлүнүп чыгып, бир хлор атому молекулада кала тургандыгын төмөнкү түзүлүш көрсөтөт:



Флоринин эсептөөсү боюнча полимердин жуп хлор атомунун баш - аламан бөлүнүп чыгышынын натыйжасында молекуладагы 3,5% хлор кала тургандыгын эксперимент көрсөттү. Поливинилхлориддин молекуласы негизинен сызыктуу түзүлүшкө ээ болуп, бутакталган макромолекула абдан аз санда болот. Техникалык поливинилхлориддин молекулалык салмагы 18.000-30.000, тыгыздыгы $d-1,35-1,46\text{г/см}^3$, кристалданбайт. Айнектенүү температурасы 95° , $130-150^\circ\text{C}$ та ажырап кетет. Кетондордо, хлордонгон углеводороддордо жана татаал эфирлерде жакшы

эрийт, сууда спиртте, чектүү улеводороддордо эрибейт. Кислотага жана щелочко 20°C та туруктуу келет. Поливинилхлорид техникада электрокабельдерди изоляциялоодо, электроизоляциялоочу түтүктөрдү жана аппаратуралардын деталдарын жасоодо колдонулат.

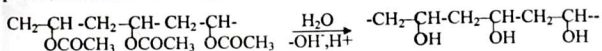
Поливинилиденхлорид $[-CH_2-CCl_2-]_n$ өнөр жайда винилиденхлориддин эмульсиясында радикалдуу полимерлештирүү жолу менен алынат. Поливинилиденхлорид полимери эч кандай эриткичтерде эрибөөчү айнектенүү температурасы $-18^\circ C$ болгон ак түстөгү зат. Техникада синтетикалык буланы өндүрүүдө колдонулат.

Политетрафторэтилен $[-CF_2-CF_2-]_n$ полимери өнөр жайда тетрафторэтилендин перекистик катализаторлорунун катышуусунда эмульсиялык полимерлешүү реакциясынын негизинде алынат. Полимер $320-327^\circ C$ та эрүүчү, тыгыздыгы $d-2,1-2,3 \text{ г/см}^3$ болгон катуу зат. Полимердин касиети -100° тан $+250^\circ$ та да өзгөрбөйт, эч кандай эриткичтерде эрибейт, азот, күкүрт жана туз кислоталарына туруктуу келет. Диэлектриктик касиети боюнча полистирол жана полиэтиленге жакын келет. Политетрафторэтилен өнөр жайда электро жана радиотехникалык буюмдарды жасоодо, химиялык түтүктөрдү, насосторду, вентилдерди жана синтетикалык булаларды жасоодо колдонулат.

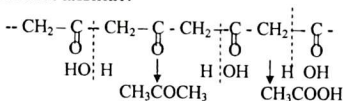
6.4. Спирттер жана алардын туундулары

Жогорку молекулалуу спирттердин ичинен эң керектүүсү поливинил жана полиалил спирттери болуп эсептелет.

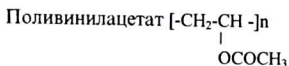
Поливинил спирти $[-CH_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-]_n$ поливинил ацетаттын кислоталык же щелочтук көбүрүү реакциясынын негизинде алынат:



Техникалык поливинил спиртин молекуласында көбүнчө 2% ке жакын ацетилдик группа болот. Химиялык жана структуралык изилдөөлөр көрсөткөндөй поливинил спиртинде гидроксил -ОН группалары 1,3- абалында жайланышкан. Полимерди хромовой кислота менен окистендиргенде спирттик группа кетонго чейин окистенет да, андан ары щелоч менен иштеткенде ацетон жана укус кислотасы алынат.



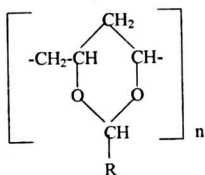
Химиялык жана спектроскопиялык изилдөөлөр көрсөткөндөй макромолекуланын аяк жагында альдегиддик группа болгон болсо, ал эми молекулада кетон группасы (0,4%) бир аз санда метилдик группалар бар экендигин көрсөтөт. Поливинил спирти айнектенүү температурасы 80° тыгыздыгы d-1,293 г/см³ болгон суюк зат. Ал крахмалга окшоп иод менен көк түстү пайда кылат. Поливинил спирти муздак сууда жана суюлтулган щелочто ээрип, илешкек эритмени пайда кылат. Андан химиялык була жана пленкалар формага куюлат. Ал эми бул эритмени кайнатса, поливинил спирти чөкмө түрүндө чөгөт. Өнөр жайда поливинил спирти синтетикалык була-«винилон»ду алууда жана жумшак келген серпилгич түтүкчөлөрдү даярдоодо колдонулат.



винил ацетатты радикалдуу полимерлешүү реакциясы аркылуу бардык белгилүү методдор менен, мисалы, блоктук, эритмеде жана эмульсиялык жолдор менен алса болот. Поливинилацетаты молекулдалык салмагы 3500-50.000 болгон, тыгыздыгы d-1,19г/см³,

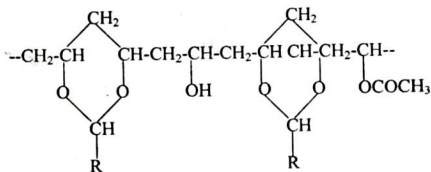
150° температурада уксус кислотасына ажырап кетүүчү каттуу зат. Поливинил ацетаттын айнектенүү температурасы 28° болгондуктан кадимки температурада эле жеңил деформациялана баштайт. Ал бардык эриткичтерде мисалы, спиртте, татаал эфирлерде, ароматтык углеводороддордо жакшы эрийт. Техникада поливинил ацетат башк композициялар менен бирге лактарды, клейлерди жана грампластинкаларды жасоодо колдонулат.

Поливинилацеталдар



катализатор катарында кислотанын катышуусунда поливинил спирттке туура келген алдегиддерди таасир этүү менен алынат. Бул үчүн винил ацетаттын эритмесине кислотаны жана

алдегиддерди кошушат. Көбүнчө ацетилдөө реакциясы толук түрдө аягына чейин жүрбөйт. Поливинилацеталдын молекуласында эркин абалындагы гидроксил -ОН жана ацетилдик CH_3CO - группалар болот:



Поливинилацеталдардан техникалык мааниге ээ болгондору поливинилформаль жана поливинилбутираль. Поливинилформальдын тыгыздыгы $d-1,23\text{г/см}^3$ болгон суюк зат.

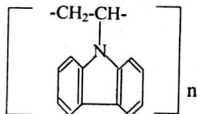
Поливинилформаль хлордолгон углеводороддордо, фенолдо, пиридинде, диоксанда, кумурска, уксус кислоталарда, спиртте жана бензолдо эрийт. Ал эң жакшы диэлектрдик көрсөткүчкө ээ болгондуктан электроизоляциялык каптагычтарда колдонулат.

Поливинилбутираль тыгыздыгы $d-1,11-1,14\text{г/см}^3$, айнектенүү температурасы -50°C болгон, спиртте, уксус кислотада, пиридинде, циклогександа жана бензолдо жакшы эрүүчү суюк зат. Техникада поливинилбутираль пленкаларды, сынбоочу айнектерди жана универсалдык клейлерди даярдоодо колдонулат.

6.5. Амндер.

Жогорку молекулауу амино кошулмалардын ичинен N- орун алмашкан туундулары, мисалы, поливинилкарбазол жана поливинилпирролидон чоң мааниге ээ.

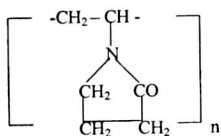
Поливинилкарбазол перекистик инициатордун катышуусунда N- винил- карбазолдун полимерлешүү реакциясынын негизинде алынат.



Тыгыздыгы $d-1,2\text{г/см}^3$, айнектенүү температурасы -150°C . Поливинилкарбазол эфирде, кетондордо, хлордолгон углеводороддордо жакшы эрийт. Ал кислоталарга, щелочторго жана фтордуу кошулмаларга туруктуу. Диэлектриктик касиеттери жана химиялык туруктуулугу жагынан полистиролго окшош келет. Поливинилкарбазол жогорку температурага туруктуулугу менен айрымаланат. Бирок, физико-механикалык касиеттери жагынан полистиролдон кем калат. Поливинилкарбазол электротехникада слюда менен

асбестин ордуна жана химиялык аппаратураларды даярдоодо колдонулат.

Поливинилпирролидон же гомовинил.



N-винилпирролидон радикалдуу полимеризация реакциясы аркылуу алынат. Поливинилпирролидон медицинада эффективдүү кан алмаштыргыч (синтетикалык плазма) катарында колдонулат. Физиологиялык эритменин составына поливинилпирролидондун 3,5 %-түү эритмеси кошулуп, синтетикалык плазманы пайда кылат. Препарат чексиз туруктуулукка ээ болуп, оорулуу адамдын канынын группасына карабастан бериле берет. Поливинилпирролидон боекчулук иштеринде, мисалы, түстү терендетиш үчүн негизги боектун составына кошулат.

6.6. Карбон кислоталары жана алардын туундулары.

Полимердин бул классынын негизги өкүлдөрүнө полиакрил кислотасы, полиметакрил кислотасы жана алардын метил эфирлери кирет.

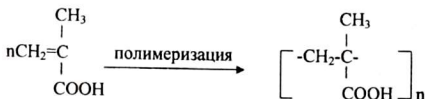
Полиакрил жана полиметакрил кислоталары.

Полиакрил, полиметакрил кислоталары жана алардын эфири перекистик инициаторлордун катышуусунда, мономерлердин радикалдуу полимеризация реакциясынын негизинде бардык методдорду колдону менен алына берет:

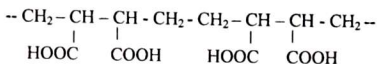


Акрил кислота

полиакрил кислота



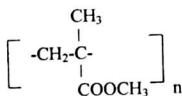
1,3 -орун алмашкан көпчүлүк винилдик полимерлерден айрымаланып полиакрил кислотасынын макромолекулалык звенолорундагы карбоксил -COOH группалары 1,2 - абалында жайланышкан:



Акрил жана метакрил кислоталарынын полимерлери техникада абдан чектелген абалда колдонулат. Негизинен бул кислоталар башка винилдик жана диендик мономерлер менен сополимеризация реакциясына катышып, сополимерлерди пайда кылышат. Алынган сополимерлерге көп функционалдуу кошулмаларды, мисалы, көп атомдуу спирттерди жана көп валенттүү металлдарды таасир эткенде төмөнкү түзүлүштөгү мейкиндиктик полимерлер алынат:

Техникада акрил жана метакрил кислоталарынын метил эфирлери кенири колдонулат.

Полиметилметакрилат



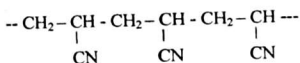
Молекулалык салмагы 50.000-200.000, тыгыздыгы d-1,18-1,19г/см³ айнектенүү температурасы 98°C болгон түссүз зат.

Полиметилметакрилат ацетондо, хлорлонгон углеводороддордо жана татаал эфирлерде эрийт. Полиметилметакрилат техникада негизинен органикалык айнекти өндүрүүдө иштетилет. Анын башка акрилаттары, лактарды пленкаларды, жумшак шлангаларды, түтүкчөлөрдү даярдоодо колдонулат.

Карбон кислотасынын нитрилдери

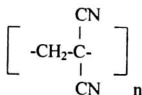


перекистик инициаторлордун катышуусунда акрилонитрилдин эмульсиялык радикалдуу полимерлешүү реакциясынын негизинде синтезделет. Полиакрилонитрилдин макромолекуласында звенолордун жайланышы боюнча адабияттарда берилбеген, бирок, химиялык өзгөрүүлөрүнүн негизинде циан группасы -CN 1,3-абалында жайланышаары белгилүү.



Полиакрилонитрилдин молекулалык салмагы 40.000-70.000, тыгыздыгы $d-1,13-1,16 \text{ г/см}^3$, айнектенүү температурасы 80°C , 220°C та ажырап кетет. Ал диметилформамаидде, лактамда, нитрометандын суудагы эритмесинде KCNS , ZnCl_2 , LiBr жана башка туздардын суудагы эритмелеринде жакшы эрийт. Полиакрилонитрил жогорку температурага туруктуу жана физико-механикалык жактан жакшы көрсөткүчтөргө ээ. Ал жарыкка туруктуулугу боюнча бардык белгилүү болгон полимерлерден алдыда турат. Полиакрилонитрил техникада синтетикалык булаларды жана пласстмассаларды алууда колдонулат.

Поливинилиденцианид



винилиденцианидди суунун катышуусунда 20°C же спиртке, аминдерде, кетондордун катышуусунда (-75°C та) полимеризацияланып алынат. Ал диметилформамаидде, тетраметилмочевинада жана триэтилфосфатта жакшы эрийт. Өнөр жайда синтетикалык буланы алууда колдонулат.

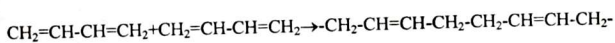
6.7. Чексиз углеводороддордун туундулары

Полимерлердин бул классына табигый каучук, Гуттаперча жана көптөгөн синтетикалык каучуктар кирет. Жогорку молекулалуу чексиз углеводороддордун макромолекулалары бир аз сандагы эле күчтүн таасиринде 100% деформациялануучу кыймылдуу бөлүкчөлөрдөн турат. Стереорегулярдуу түзүлүшкө ээ болгон чексиз углеводороддор кристаллдануу касиетине ээ болушат. Мындай түзүлүшкө табигый каучук (цис-1,4-полиизопрен) жана анын изомери гуттаперча (транс -1,4-полиизопрен) ээ. Эки

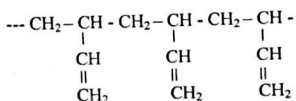
изомер тең муздатканда же чойгон кезде кристаллданат. Көпчүлүк синтетикалык чексиз углеводороддордун полимерлери, мисалы, полибутадиен, полиизопрен жана алардын сополимерлери түзүлүшү жагынан регулярдуу эмес болуп, макромолекуладагы звенолор түрдүүчө конфигурацияга ээ болушкандыктан кристалдануу касиетине ээ эмес. Акыркы жылдарда синтезделип алынган стереорегулярдуу түзүлүштөгү полибутадиен -1,2 жана цис -1,4 полиизопрен кристалдануу касиетине ээ. Ал эми цис -1,4 - полиизопрен өзүнүн физика-механикалык көрсөткүчтөрү жагынан табигый каучукка абдан жакын келет.

Полибутадиен $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$

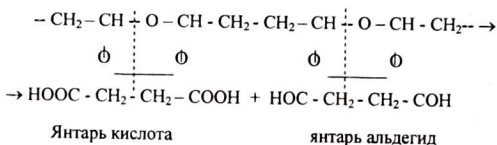
Полибутадиен каучугун (СКБ) өнөр жайда спирттен алуу жолу биринчи жолу С.В. Лебедев тарабынан иштелип чыккан. Полибутадиенди узак убакытка чейин натрий катализаторунун катышуусунда блоктук полимеризация жолу менен алып келишген. Азыркы кезде полибутадиен перекистик инициаторлордун катышуусунда төмөнкү температурада эмульсиялык радикалдык полимерлешүү реакциясы аркылуу алынат. Радикалдуу полимерлешүү реакциясы кезинде бутадиен молекуласы 1,4- абалында биригип, кош байланыш негизги чынжырда болот:



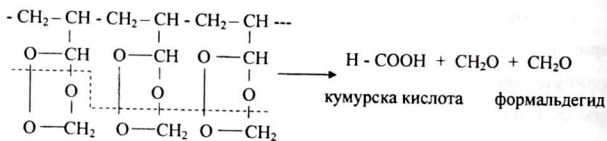
же 1,2- абалында биригип, кош байланыш каптал чынжырга өтөт:



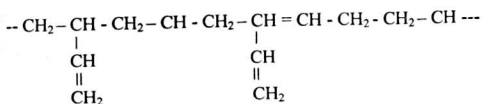
Бутадиен каучугунун макромолекуласындагы звенолордун өз ара жайланышын озондоо методу аркылуу аныктоого болот. Пайда болгон озонидди ажыратканда 1,4- абалындагы янтарь кислотасын жана янтарь альдегидин пайда кылат:



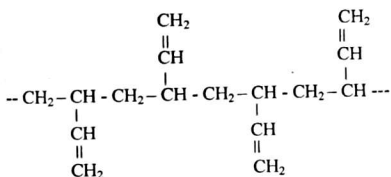
Эгерде химиялык байланыш 1,2 – абалында болгон болсо, анын озонидин ажыратканда кумурска кислотасы жана формальдегид пайда болот:



Чындыгында эле озонидди ажыратканда жогоруда көрсөтүлгөн төрт төмөнкү молекулалуу заттар жана составында кибоксил -COOH карбонил -CO группалары бар сууда эрибеген полимердик продукт алынган. Демек, полибутадиендин макромолекуласында 1,4- жана 1,2-түзүлүштөгү звенолор бар экендиги белгилүү болду. Полимерди алынуунун шарттарына карата бул түзүлүштөрдүн сандык катыштары да түрдүчө болот. Кее бир изилдөөчүлөрдүн маалыматтарына караганда 1,2- абалындагы түзүлүш 49% ти түзсө, ал эми башканыкы боюнча 1,2 – түзүлүш 80% ти түзгөн. Андыктан, полибутадиендин молекуласын бутадиен менен винил этилендин сополимери деп кароого болот.

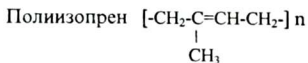


Макромолекуладагы мономердик звенолору жалаң гана 1,2- абалында болгон синдотактикалык түзүлүштөгү кристаллдык полибутадиен синтезделип алынган:

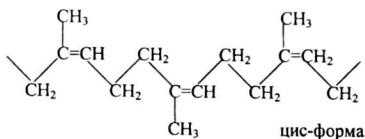


Техникалык полибутадиендин молекулалык салмагы 80000-450000, тыгыздыгы $d=0,89-0,92 \text{ г/см}^3$. Ал бензолдо, бензолдун галоиддик жана алкилбензолдо чектүү углеводороддордун галоиддик кошулмаларында жакшы эрийт. Полибутадиен каучугу автомобилдердин камераларын, резина бут кийимдерди, резинадан жасалган буюмдарды жана пласстмасса эбонитти алууда колдонулат. Бутадиендин стирол менен (СКС) жана акрилонитрил (СКН) менен болгон сополимерлери өнөр жайда эң кеңири таралган синтетикалык каучуктар деп аталат. Полибутадиендин молекуласына стиролду кошкондо көп касиеттери боюнча табигый каучуктун касиетине жакын келген синтездик бутадиен стирол каучугу алынат. Бирок, минералдык майларга туруктуулугу жана сууну өзүнө сиңириши боюнча дагы эле табигый каучукка караганда төмөн болот. Ал эскиргенде да (картайганда) төмөнкү температурада да серпилгичтигин жоготпойт. Полибутадиендин молекуласына полярдүү нитрил группасын кийирүү каучуктун майларда жана нефтепродукталарда көбүүсүн кескин түрдө азайтат.

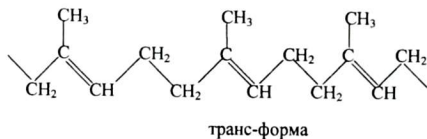
Бутадиеннитрил каучугунан өнөр жайларда бензинге, майларга туруктуу келген резиналарды жана антикоррозиялык жабдуулар жасалат.



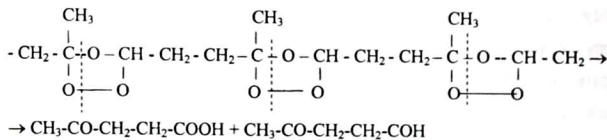
Табигый каучук жана гуттаперча полиизопредин мейкиндиктик изомерлери болуп саналат. Алардын түзүлүштөрү озондоо жана рентгенографикалык методдор аркылуу далилденген. Табигый каучук түзүлүшү (цис-форма) төмөнкүдөй:



Ал эми анын стереоизомери гуттаперча түзүлүшү жагынан (транс-форма) төмөнкүдөй болот:



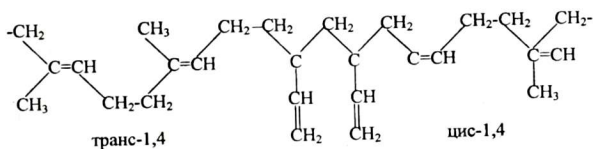
Полиизопредин озонидин ажыратканда левулин кислотасы жана левулин альдегиди алынат:



Левулин кислота

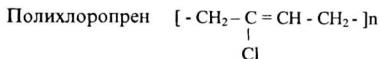
левулин альдегид

Каучук молекулалык салмагы 200.000-400.000 тыгыздыгы $d=0,9\text{г/см}^3$ айнектенүү температурасы -70°C болгон серпилгич келген зат. Каучук бензинде, күкүрттүү углероддо, хлорлонгон углеводороддордо эрийт. Гуттаперча тыгыздыгы $0,945-0,955\text{ г/см}^3$, молекулалык салмагы ~ 23.000 болгон жылытууда гана бензинде эрүүчү зат. Синтетикалык изопрен перекистик инициаторлордун катышуусунда эмульсиялык полимеризация реакциясы аркылуу алынат. Синтетикалык полиизопрен физико-механикалык касиеттери жагынан табигый полиизопренге окшобойт. Мунун себеби, полимердин молекулярдык чынжырынын түзүлүшү регулярдуу эмес түзүлүш болуп саналат. Структуралык изилдөөлөр көрсөткөндөй синтетикалык полиизопрендин макромолекуласындагы элементардык звенолордун түзүлүшү транс-1,4, цис -1,4 жана 1,2- түзүлүштө экендиги далилденген.

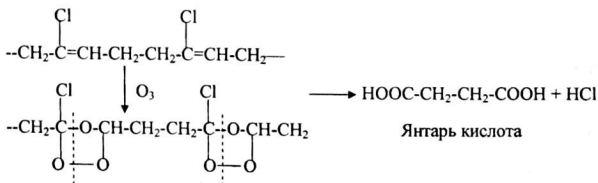


1940 жылдан баштап молекулалык салмагы 2.000.000 болгон түзүлүшү боюнча стереорегулярдуу цис- 1,4 касиеттери жагынын табигый каучукка жакын болгон синтездик полиизопрен каучугу алынган. Изопрендин изобутилен менен болгон сополимерлери (бутилкаучук) техникалык жактан чоң мааниге ээ. Ал чектүү углеводороддордо эрийт, бутил каучуктун газ өткөргүчтүгү табигый каучукка караганда 10-20 эсеге аз, ошондуктан бутил каучуктан ар кандай газ өткөрбөөчү резиналык буюмдар жасалат.

6.8. Чексиз углеводороддордун галоиддик туундулары




перекистик инициаторлордун катышуусунда эмульсиялык радикалдык полимеризация реакциясы боюнча синтезделет. Полимеризация реакциясынын шартына жараша бири - биринен физико-химиялык касиеттери жагынан айрымаланган 3 түрдүү каучук алынат. Эгерде хлоропренди комнаттык температурада полимеризацияласа, бензолдо ээрүүчү, жумшак, серпилгич келген α - полихлоропрен каучугу алынат. Эгерде полимеризация реакциясын бир аз жогорку температурада жүргүзсө, эрибөөчү μ -полихлоропрен каучугу алынат. Ал эми полимеризация реакциясын жогорку температурада металлдардын туздарынын катышуусунда жүргүзсө, эрибеген катуу абалындагы w - полихлоропрен каучугу алынат. Полихлоропренди озондоо методу менен α - μ жана w - полихлоропрен экендигин аныктоо кыйын. Полимердин озонидин суу менен гидролиздегенде 1,4 түзүлүштө экендигин көрсөтүүчү янтарь кислотасы алынат:

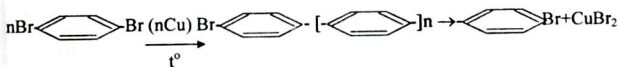


Бул жерде α - полихлоропренди түзүлүшү боюнча сызыктуу түзүлүштөгү полимер, ал эми m -жана w -полихлоропрендин түзүлүшү боюнча мейкиндиктик (же үч чендүү) түзүлүштөгү полимер деп аталышат.

6.9. Жыпар жыттуу углеводороддор

Полимердин негизги чынжырынын составына ароматтык ядрону киргизгенде полимердин балкып эрүү температурасын жогорулатып эригичтигин төмөндөтөт. Полимердин мындай абалдары полиэфирлердин жана полиамиддердин касиеттерин үйрөнүүдө жакшы изилденген.

n- Полифенилен [ -] n 250° та активдештирилген жез порошогунун катышуусунда n- дибромбензолдун поликонденсация реакциясынын негизинде синтезделген. Реакция төмөнкү схема боюнча жүрөт.



n-полифенилендер 500° С температурага чейин туруктуу келет.

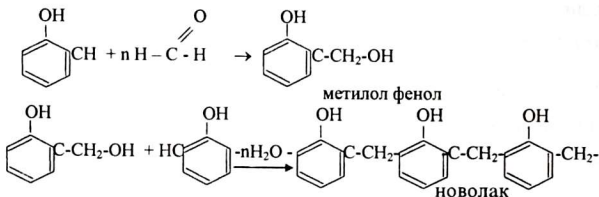
Полиметиленфенил жана полиэтиленфенил

Хлордуу темирдин же хлордуу цинктин катышуусунда хлордуу бензилдин поликонденсациялануу реакциясында молекулалык масасы- 2000-3000 болгон, бензолдо эрүүчү полимер алынат. Эгерде поликонденсация реакциясын хлордуу алюминийдин катышуусунда жүргүзсө эриткичтерде эрибеген полимер пайда болот.

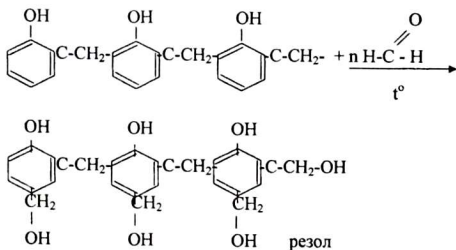
Феноло - формальдегиддик полимерлер

Феноло - формальдегиддик полимерлерди жыпар жыттуу карбоцептик полимерлер деп аташат. Феноло - формальдегиддик полимерлердин түзүлүшүн А.А. Ваншейдт жана Г.С. Петров изилдешкен. Бул полимерлер фенол менен формальдегиддин поликонденсация реакциясы кезинде алынат. Башталышында фенол

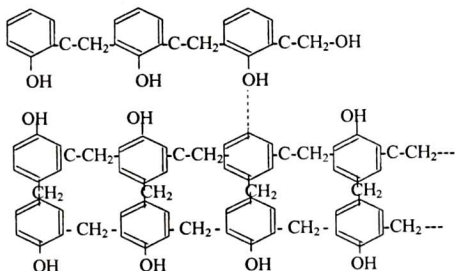
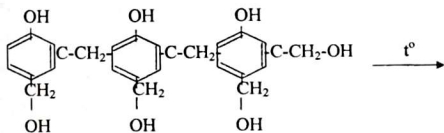
белгилүү сандагы формальдегид менен реакцияга кирип, метилол фенолго айланат. Андан ары метилол фенол менен конденсация реакциясына кирип, анчалык коп эмес молекулалык маассадагы ($n=5000$) полимер чайырын новолакты пайда кылат.



Новолак техникада лак катарында металлдан жасалган буюмдарды каррозиядан сактоодо колдонулат. Эгерде поликонденсация реакциясы кезинде формальдегиддин саны ашыкча алынса, анда молекулалык массасы жогору болгон ($n=50.000-60.000$) полимер чайыры резол алынат.



Новолак жана резол чайырлары кислотада жана щелочто эрүүчү полимерлер болуп саналат. Резолдук чайырды сактоодо же андан ары жылытууда түзүлүшү жагынан мейкиндиктик торчо түрүндөгү полимердик чайыр - резит алынат.



Резит

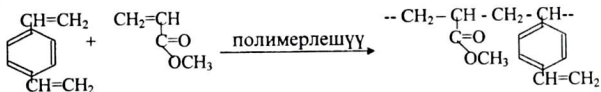
Резолдук чайыр техникада пласстмассаларды алууда толтургучтар менен бирге колдонулат. Эгерде резол чайыры менен бирге толтургуч катарында жыгач таарындысын колдонсо текстолит же бакелит алынат. Толтургуч катарында кагаз алынса-гетинакс, айнек пахтасы алынса стеклотекстолит пайда болот. Алынган материалдардын баарысы өнөр жайда, курулуш иштеринде кеңири колдонулат.

6.10. Ион алмашкыч чайырлар. Иониттер

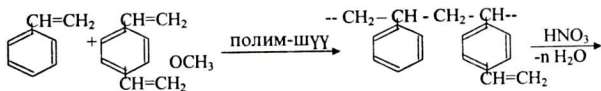
Полиэлектролиттердин бул классынын өзгөчөлүктөрү сууда жана башка эриткичтерде эрибеген, бирок, кээ бирлеринде көбүү жөндөмдүүлүктөрүнө ээ болушат. Ион алмашкыч чайырлардын эриткичтерде эрибестиги, алардын структуралык түзүлүшүнө

байланыштуу болот. Эки же андан көп функционалдуу макромолекулаларды, андан ары полимерлешүү же поликонденсация реакциясына киргизгенде, сызыктуу түзүлүштөгү макромолекула, мейкиндиктик үч чендүү торчо түрүндөгү макромолекулага айланат. Мындай түзүлүшкө ээ болгон ион алмашкыч чайырлар ар кандай эриткичтерде эришбейт. Мындай ион алмашкыч чайырлар ион алмашкыч колонкаларда суу же башка эриткичтер менен аралашып узак убакыттар бою турса да эришбейт. Мисалы, колонкаларда ион алмашкыч иониттер аркылуу 200 л/м^3 мин ылдамдыкта суу өтүп турган болсо да ион алмашкычтардын физикалык жана химиялык касиеттери өзгөрбөстөн бир нече ондогон жылдарга чейин сакталат. Ион алмашкыч чайырлар же иониттер, катиониттер жана аниониттер болуп экиге бөлүнөт. Катиониттер эриткичтерде башка катиондор менен алмашууга жөндөмдүү болгон кыймылдуу суутек H^+ катиону бар кошулмалар катиониттер деп аталат. Ал эми молекулысынын составында, башка аниониттер менен орун алмашууга жөндөмдүү болгон $-\text{OH}-$ гидроксил аниону бар жогорку молекулалуу кошулмалар аниониттер деп саналат. Катиониттердин көпчүлүгү эриткичтерде эрибеген, составында $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ группалары болгон көп функционалдуу кислоталар. Ал эми аниониттер эриткичтерде эрибеген макромолекуласынын составында $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3\text{OH}$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ группалары болгон жогорку молекулалуу негиздер болушат. Бир эле ион алмашкычтын составына ар түрдүү кислоталык же негиздик группалардын кириши да мүмкүн. Фенолсульфокислотасы салицил кислотага караганда күчтүү кислота болуп саналса, ал эми сульфо $-\text{SO}_3\text{H}$ группасы болгон бардык катиониттер составында карбоксил $-\text{COOH}$ группасы бар чайырларга караганда күчтүү кислота болушат. Ушул

сыяктуу составында ароматтык амин группасы $-NH_2$ бар аниониттер составында чектүү аминдин калдыгы болгон полимерлерге караганда начар негиздик касиетке ээ. Иониттин составына ионогендик руппаны мономер менен кошо киргизишет, мисалы, дивинилбензолдун метакрил кислотасы менен болгон сополимерлешүү реакциясы.

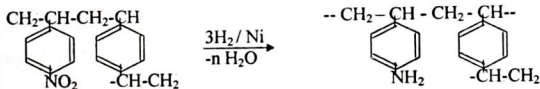


Же стиролдун дивинилбензол менен сополимеризация реакциясы алынган полимерди нитрлөө реакциясына киргизип, андан кийин пайда болгон нитро кошулманы $-NH_2$ амин группасынын калыбына келтирүү реакциясын жүргүзүү.



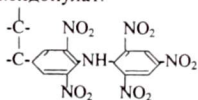
Стирол дивинилбензол

сополимер

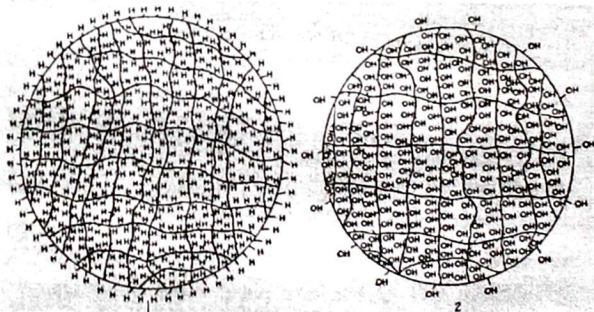


Оксифенил группасынын $-C_6H_5-OH$ иондошуусу $pH > 9$ болгондо сезилерлик абалда болот, карбоксил $-COOH$ группасыныкы $pH > 5$ де, сульфо $-SO_3H$ группасыныкы кычкыл чөйрөдө толук түрдө ион абалына келет. Амин $-NH_2$, жана имин $-NH$ группалары ион алмашуу реакцияларына кычкыл чөйрөдө катышса, ал эми төртүнчүлүк аммонийдик негизде ион алмашуу реакциясы нейтралдуу же начар негиздик чөйрөдө жүргүзүлөт. Мисалы, натрий катионун Na^+ суутек катионуна H^+ алмашууда натрий сульфатынын Na_2SO_4 туздары үчүн күчтүү кислота SO_3H керектелет.

Ал эми NaCl жана NaHCO₃ аралшмадагы туздары үчүн составында карбоксил -COOH группасы бар катионитти колдонуу максатка ылайыктуу болот. Кеede бир элементтин иону үчүн иониттин атайын белгилүү түрүн колдонгон учурлар да кездешет. Мисалы, деңиз суусунан калий катион K⁺ имин группасындагы -NH суутек катиону H⁺ менен алмашуу үчүн түзүлүшү төмөнкүчө болгон чайыр колдонулат:



Техникада ион алмашкычтар (иониттер) максатка ылайык ар түрдүү формаларда чыгарылат. Алардын ичинен кеңири колдонууга ээ болгондоруна тоголок шар формасындагы иониттер көп колдонулат. (6.1- сүрөт)



Сүрөт 6.1. Иониттердин шар түрүндөгү формасы

1 - Катионит, 2 - Анионит.

Иониттердин шар формасында болушу колонкалардын толтурулушун тегиз камсыз кылып, ал боюнча фильтрленүүчү суюктуктардын айлануусу бирдей болот. Водороддун H^+ жана гидроксил $-OH^-$ иондорунун кыймылдуулугу ионогендик группалардын мүнөзүнө жараша болот. Нейтралдуу чөйрөдө составында сульфогруппасы $-SO_3H$ бар катионит толук диссоциацияланып, водород катиону H^+ чайыр фазасында бир жерден экинчи жерге эркин которулат. Ал эми өнөр жайлык анионитдеги $-OH^-$ аниону начар негиздик чөйрөдөгү жылышуу абалы төмөн болот. Бул жагынан төмөнкү молекулалуу жана жогорку молекулалуу кошулмаларда ионогендик группалардын электрохимиялык жаратылышдары өзгөрбөйт. Ал эми жогорку молекулалуу полиэлектролиттин эң чоң катион же анион бөлүгү кыймылсыз абалда болот. Катион бөлүкчөсүнүн суу менен аралашуусунда, бөлүкчөнүн көбүшү жана мейкиндикдик молекулярдык торчосунун созулушу байкалат. Катиондук бөлүкчөдөн бөлүнүп чыккан суутек катиону H^+ , өзүнөн кийин терс заряддалган SO_3^- ионун калтырып, суу фазасынын бетине чыгууга аракет кылат. Терс заряддалган SO_3^- группасы кыймылсыз макромолекуланын торчосу менен бекем коваленттик байланышта болуп, катионит гранулунун бетинде кош электрдик катмарды пайда кылат. Кош электрдик катмардын терс заряд жагы, чайыр фаза жагында болуп, ал эми оң заряд жагы суу фаза жагында турат. Эгерде чайырды абдан майдалап туруп суу менен аралаштырса, пайда болгон суспензиянын рН көрсөткүчү абдан төмөн болот. Суспензияны аралаштырууну токтотсо, чайырдын бөлүкчөөлөрү чөкмө болуп чөгөт да, чөйрө нейтралдуу абалга келет. Себеби, суутек катионунун H^+ суу фазасына өтүү аракети карабастан

электростатикалык тартылуу күчүнүн таасиринде чайырдын бетинин аралыгында кармалып турат. Анионит менен OH^- ионунун байланышы да ушуга окшош болот. Демек, төмөнкү молекулалуу кислота жана негиздердегидей иониттерде суутектин жана гидроксил иондорунун H^+OH^- эритмеге эркин абалда диффузияланыш касиеттери болбойт. Эгерде кыймылдуу бирок, байланышта турган иондун жакын айланасында ошол эле заряддагы дагы башка ион пайда болсо, анда жаңы ион макроиондун тартуусун компенсациялап, жаңы ион өзүнө салыштырмалуу кичине ионду «бошотуп», аны эритме аркылуу диффузияланышка мүмкүндүк берет. Натыйжада, ион алмашуу процесси жүрөт. Практика жүзүндө ион алмашуу процесси көбкөн иониттердин гранулдары менен толтурулган колонкалар аркылуу электролиттерди жиберүү менен жүргүзүлөт. Иониттердин ион алмашуудагы мүнөздөмөсү болуп, алардын ион алмашкыч сыйымдуулугу аталат. Иониттердин ион алмашкыч сыйымдуулугу деп, белгилүү салмактагы чайырды өзүнөн сүрүп чыгарган же өзүнө сиңирип алган миллиграмм – эквивалент заттын саны аталат. Иониттердин ион алмашкыч сыйымдуулугу туруктуу чоңдук болбойт, себеби ион алмашуунун ордуна жана иондун өлчөмүнө жараша ион алмашкыч сыйымдуулук өзгөрүп турат. Ион алмашкыч сыйымдуулукка мындан башка төмөнкү факторлор берилген: рН чөйрөдөгү иондошуу даражасына, эритмедеги иондун жаратылышы жана концентрациясы таасир этет. Кеңири таркалган сульфокатиониттердин ион алмашкыч сыйымдуулугу динамикалык шартында 4,8 мг-экв/г га барабар болот. Ион алмашкыч баалуу металлдардын иондорун ажыратууда, изотопторду, антибиотиктерди же электролиттердин аралашмасынан, электролит эместердин эритмесин болуп алууда иониттин ион алмашкыч сыйымдуулугу

жогору болуш керек. Иониттин составында ионогендик группалар канчалык көп болсо, иониттин гидрофилдик касиети ошончолук жогору болуп жакшы көбөт. Бул болсо иониттин сыйымдуулугун арттырат. Иониттердин ион алмашкыч касиеттерин мүнөздөө үчүн массанын аракеттенүү законуна негизделген Никольскийдин теңдемеси колдонулат:

$$\frac{m_1^{1/Z_1}}{m_2^{1/Z_2}} = K \frac{C_1^{1/Z_1}}{C_2^{1/Z_2}}$$

m_1 жана m_2 – ионит менен байланышкан алмашылуучу иондордун тең салмактуулуктагы концентрациясы;

C_1 жана C_2 – эритмедеги алмашылуучу иондордун концентрациясы;

Z_1 жана Z_2 – иондордун валенттүүлүгү (заряды). Тең салмактуулуктун константасы K ион алмашуунун константасы деп аталат. Бул теңдеме алмашылуучу иондордун концентрациясынын тең салмактуулугу, концентрация C_1 жана C_2 ге, алардын заряддары Z_1 жана Z_2 көз каранды экендигин көрсөтөт. Айрыкча суюлтулган эритмелерде заряддары жогору болгон иондордун «сорулушу» жакшы болот. Эритмени суюлтканда төмөнкү шарт аткарылат:

$$\frac{C_1}{C_2} = K = \text{const.}$$

Никольскийдин теңдемесиндеги C_1 ди C_2 K менен алмаштырганда

$$\frac{m_1^{1/Z_1}}{m_2^{1/Z_2}} = \frac{Kk^{1/Z_1} C_2^{1/Z_1}}{C_2^{1/Z_2}} = Kk^{1/Z_1} \cdot C_2^{1/Z_1 - 1/Z_2}$$

Эритмедеги Na^+ ($Z_2=1$) ди Ca^{2+} иону менен алмашууда теңдеме:

$$\frac{m_1^{1/2}}{m_2} = Kk^{1/2} C_2^{1/2-1} = K \frac{K^{1/2}}{C_2^{1/2}}$$

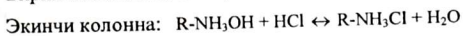
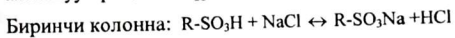
Эритменин абсолюттук концентрациясы C_2 -ни азайтуу менен $m_1^{1/2}/m_2$ катышы өсөт, башкача айтканда чайыр соруп алган көп валенттүү иондун үлүшү артат. Ал эми тескерисинче, жогорку

концентрациясында бир валенттүү (заряддуу) иондун чайырда адсорбцияланышы жогору болот. Ион алмашуудагы бул өзгөчүлүк практикада эсепке алынат. Мисалы, водопровод суусунун шорлуулугун жоюуда (сууну жумшартууда) эритменин төмөнкү концентрациясында кальцийдин Ca^{2+} жана магнийдин Mg^{2+} иондору «иргелип» чайыр аркылуу сорулат. Ал эми натрийдин Na^+ иону практика жүзүндө адсорбцияланбайт. Ионитти натрий хлоридинин концентрацияланган эритмеси менен регенерациялаганда (ионитти мурдагы калыбына келтирүү) натрий иону Na^+ эки валенттүү металлдын ионун сүрүп чыгарат. Натрий формасына келген регенерацияланган ионитти кайрадан водопровод суусунан Ca^{2+} менен Mg^{2+} дин иондорун бөлүп алуу үчүн колдоно берсе болот. Суюлтулган эритмеде ион алмашкычтагы натрийди үч валенттүү стрептомициндин иону менен алмаштырууда Никольскийдин теңдемеси боюнча ион алмашуу процесси жогорулайт. Кадимки ион алмашуу реакциялары эритмеде көз ачып жумганча жүрөрү барыбызга белгилүү, ал эми гетерогендик чөйрөдө иониттердин ион алмашуу реакцияларынын ылдамдыгы салыштырмалуу жайыраак жүрөт. Иониттердин ион алмашкыч реакцияларынын ылдамдыгын баалодо төмөнкү беш факторлорду эске алуу керек:

1. Алмашылуучу иондун эритмеден иониттин бетине өтүүсү;
2. Алмашылуучу иондун иониттин данынын ичинен алмашуучу ордуна баарусу;
3. Эски иондун ордун жаңы иондун ээлеши – кадимки ион алмашуу реакциясынын өзү;
4. Сүрүлүп чыгарылган иондун иониттин данынын бетине өтүшү;

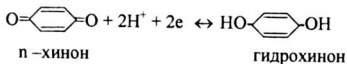
5. Сүрүлүп чыгарылган иондун иониттин бетинен эритмеге өтүшү.

Иониттердеги ион алмашуу процессинин ылдамдыгы иониттин данынын көлөмүнө да көз каранды болот. Иониттин данынын өлчөмү чоң болушу менен ион алмашуунун ылдамдыгы төмөндөйт. Ион алмашуу процесси кезинде алмашылуучу иондун, иониттин тышкы жана ички жактары боюнча иондун диффузияланышы да түрдүчө болот. Иониттердеги сырткы диффузиялык абалга абдан суюлтулган эритмедеги жакшы көбкөн иониттин ортосундагы ион алмашуу процесси сезилерлик ылдамдыкта өтөт. Ал эми иониттин ички диффузиялык процесси, концентрацияланган эритмеде мейкиндиктик торчо түзүлүшүндөгү иониттин ортосундагы ион алмашуу процесси кезинде, иондун иониттин ичин көздөй диффузияланышы, суюлтулган эритмедегиге караганда ылдамыраак болот. Көпчүлүк учурда ион алмашуу процессин динамикалык шарттарда ионит менен эритменин бири-бирин көздөй жылышуусу аркылуу жүргүзүшөт. Мисалы, водопровод суусун жумшартууда эки колонка алып, бирине составы $R-SO_3H$ болгон катионит менен толтурат, экинчисин составы $[R-NH_3]^+OH^-$ болгон начар негиздик касиетке ээ болгон анионит менен толтуруп, андан кийин эки колонка аркылуу водопровод суусун өткөргөндө төмөнкүдөй ион алмашуу процесси жүрөт:



Бул учурда эритменин агымы ион алмашуунун продуктысы болгон төмөнкү молекулалуу заттарды алып кетет да, тең салмактуулукту ион алмашуу жагына жылдырат, мисалы, иониттин натрийдin Na^+ жана хлордун Cl^- иондорун жутуу

жагына жылдарат. Өнөр жайларда ион алмашкычтар ар кандай формаларда, мисалы: мембрана, кездеме, стержен, түтүкчө түрлөрүндө колдонулат. Ион алмашкыч чайырлар жогоруда көрсөтүлгөн өнөр жайдын башка түрдүү тармактарында да колдонулат. Мисалы, ион алмашкыч хроматографияда, катализатор катарында колдонуучу баалуу металлдарды бөлүп алууда, абдан суюлтулган эритмелерден алкалоиддерди, витаминдерди, антибиотиктерди болуп алууда жана аларды тазалоо үчүн аналитикалык химияда керектелет. Медицинада ион алмашкыч чайырлар кандын коюлуп кетүүсүнөн сактоо үчүн кандын составынан кальций Ca^{2+} ионун болуп алууда, аш казан жарасын дарылоодо, аш казан суюктугунун рН көрсөткүчүн аныктоодо жана организмдеги ар кандай токсикалык уулуу заттардан тазалоодо иштетилет. Кислоталык же негиздик касиетке ээ болгон дарылык заттарды туз түрүндө ион алмашкычтар менен бирге колдонгондо, дарынын жагымсыз жыты жана даамы жоголуп, организмде узагыраак убакытка чейин кармалат. Ион алмашкыч чайырлар кээде ион алмашуу процессинен башка да окистенүү - калыбына келүү реакциясынын эсебинен электрондорду берүү реакциясы да жүрөт. Мисалы,



Бул реакция металлдардын иондорун эркин металлдарга айландырууда колдонулат.

Глава 7. Полимерлердин деструкциясы

Деструкция реакциясы деп полимерлердин макромолекуласын-дагы негизги чынжырдын үзүлүшү менен жүргөн, химиялык составы сакталып, төмөнкү молекулалык массадагы заттардын пайда болуу реакциясы аталат. Деструкция реакциясы жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясынын эң негизги реакцияларынан болуп саналат. Деструкция реакциясы чоң мааниге ээ. Аны өнөр жайда жогорку молекулалуу кошулмалардын түзүлүшүн аныктоодо жана ошондой эле жаратылыш полимерлеринен төмөнкү молекулалык массадагы заттарды, мисалы, целлюлозадан жана крахмалдан глюкозаны алууда иштетилет. Кээде деструкция реакциясы полимерлерди иштетүүдө жеңил болсун үчүн молекулалык салмагын төмөндөтүү үчүн да колдонулат. Деструкция реакциясынын зыяндуу жактары да бар. Кееде жогорку молекулалуу кошулманы алууда деструкция реакциясы ага тоскоол болуп, төмөнкү молекулалуу кошулмалар алынып калат. Андыктан химиялык реакция кезинде реакциянын механизмин толук өздөштүрүү, аны башкара билүү инженер химик – технологдордун негизги милдеттеринин бирине кирет. Полимерлердин деструкциясын химиялык агенттердин таасиринде жүрүшү мүмкүн. Мисалы, суу, кислота, спирт, кислороддордун, ошондой эле жылуулуктун, жарыктын, иондоштургуч нурдануунун, механикалык энергиялардын катышуусунда жүрөт. Гетероциклдик полимерлерде химиялык деструкция реакциясынын ылдамдыгы жогору болот. Себеби гетероциклдик полимерлердеги углерод – гетероатом химиялык байланышы углерод – углерод байланышына караганда жеңил үзүлүп акыркысы мономер болуп саналат. Ошондуктан карбоцептик полимерлер гетероцептик полимерлерге караганда ар

кандай агенттерге туруктуу келишет. Карбоцептик полимерлер абдан катаал шарттарда гана мисалы, жогорку температурада, басымда, агрессиялык чөйрөлөрдө, озондун таасиринде деструкция реакциясына учурашы мүмкүн. Гетероцептик полимерлердин химиялык деструкция реакциясынын механизмдери абдан жакшы изилденген. Ал эми полимерлердин физикалык таасирлердин негизинде деструкция реакциясына катышуусу толук изилденген эмес.

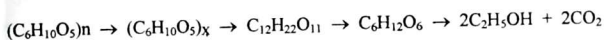
7.1. Химиялык деструкция реакциялары

Химиялык деструкция реакциялары полярдык заттардын таасиринде мисалы, суунун, кислотанын, аминдердин, спирттердин жана кислороддордун катышуусунда жүрөт.

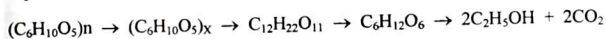
Гидролиз жана алкоголиз

Эң кеңири таралган полимерлердин химиялык деструкция реакцияларынын бири болуп, суунун молекуларын өзүнө кошуп алып химиялык байланыштын ажыралышы гидролиз процесси болуп саналат. Гидролиз процессинде катализатор катарында водороддун же гидроксил иондору катышат. Кээ бир жогорку молекулалуу кошулмалардын гидролизи тандап таасир этүүчү жаратылыш катализаторлору болгон ферменттердин катышуусунда жүрөт. Гидролиз процесси полимердин составына кирген функционалдык группалардын жана химиялык байланыштардын жаратылышына байланыштуу болот. Полимердин каптал чынжырындагы функционалдык группаларынын гидролизденишинде полимердин химиялык составы өзгөрөт. Ал эми макромолекуладагы негизги чынжырдын химиялык байланыштары гидролизге учураса, анда деструкция процесси жүрүп,

полимерлердин орточо молекулалык массасы төмөндөйт. Гетероцептик полимерлерден полиацеталдар, татаал эфирлер жана полиамиддер гидролизге тез учурашат. Жаратылыш полиацеталдардын, полисахариддердин гидролизи чоң практикалык мааниге ээ. Полисахариддердин толук гидролизи кезинде моносахариддер алынат. Мисалы, крахмалдын целлюлозаны, гидролизинде глюкоза алынат.

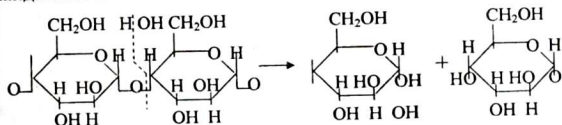


Крахмал декстрин мальтоза глюкоза этанол



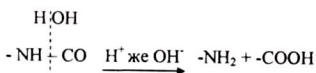
Целлюлоза амилоид целебиоза глюкоза этанол

Полисахариддердин молекуласындагы глюкозиддик байланыштар үзүлгөндө гидроксилдик жана альдегиддик группалар пайда болот.

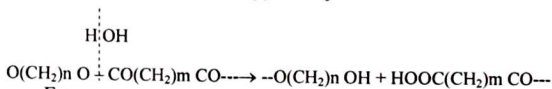


Полисахариддердин гидролизинде катализатор болуп водород иону катышат. Полисахариддердин гидролизине гидроксил иондору таасир этпейт. Себеби, щелочту чөйрөгө полисахариддер туруктуу келишет, ал эми кислоталарга туруксуз болушат. Полисахариддер үчүн катализатор катарында ферменттер да катышат. Мисалы, крахмал үчүн α - глюкозидаза, ал эми целлюлоза үчүн β - глюкозидаза катышат. Акыркы убактарда спирт алуу үчүн составында целлюлозасы бар осүмдүктөрдүн таштандыларын мисалы, жыгач таарындыларын, пахтанын жана күн караманын

чигиттеринин кабыктарын колдонушууда. Бул жогоруда аталган заттарды гидролиздегенде гексозалар глюкоза, моноза, галактозалар алынат. Ал эми гидролизге учурабаган бөлүктөрү ксилоза жана арабинозалардын аралашмалары тоют катарында колдонулат. Составында амиддик байланышы болгон полимерлер щелочтун жана кислотанын катышуусунда абдан тез гидролизденет. Амиддик байланыштын гидролизинде амин NH_2 жана карбоксил - COOH группалары пайда болот.

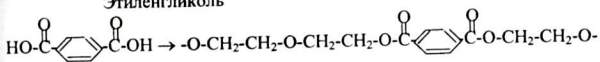
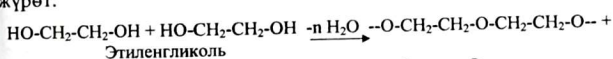


Белоктун гидролизинде катализатордун кызматын протеолиттик ферменттер аткарат. Белоктун гидролизиндеги акыркы продуктыларына α -аминокислоталар, синтетикалык полиамиддер, дикарбон кислоталары жана диаминдер кирет. Белоктун гидролизи кезинде аминокислоталардын составын аныктоо, белоктук заттардын түзүлүшүн изилдөө методдо жумшалат. Татаал эфирлердин гидролизи кислоталардын жана щелочтордун катышуусунда жүрөт. Татаал эфирлер үчүн эн активдүү катализатор болуп щелочтор саналат. Эфирдик байланыштын гидролитикалык ажыралыш кезинде акыркы спирттик жана кислоталык группалар пайда болот.



Гидролиз процессинде гликолдордун алифатикалык дикарбон кислоталары менен болгон полиэфирлери абдан тез реакцияга кирет. Ал эми ароматтык кислоталардын полиэфирлери гидролиз процессине кыйла туруктуу келишет. Полиэтилентерефталаттын гидролиздениши целлюлоза сыяктуу эле полимерлердин физикалык

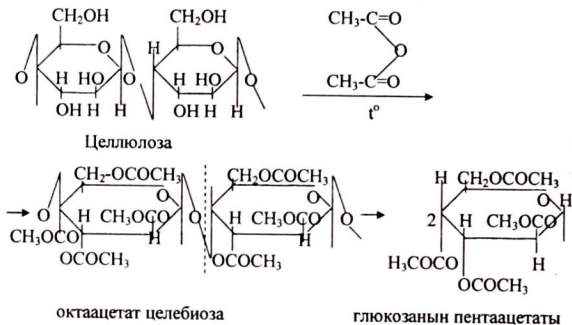
структурасына жараша болот. Гетерогендик чөйрөдө полиэтилентерефталаттын гидролизи бир аз санда полимердин бет жагында гана жүрөт. Ал эми иш жүзүндө кислотанын жана щелочтун катышуусунда гидролиз процесси жүрбөйт. Ал эми эритмеде полиэтилентерефталаттын гидролиздениши төмөнкү молекулалуу терефтал кислотасынын эфири сыяктуу абдан тез жүрөт. Полиэтилентерефталат эфирин күкүрт кислотасынын катышуусунда ажыратса да болот. Пайда болгон төмөнкү молекулалуу полимерди же мономерлердин аралашмасын экинчи жолу татаал эфирлерди синтездөө реакциясына пайдаланса болот. Полиэтилентерефталат эфиринин синтезделиши төмөнкү схемада жүрөт.



терефтал кислота

полиэфирполиэтилен терефталат

Полисахариддердин гидролизи спирттердин катышуусунда да жүрөт. Бул процесс алкоголиз деп аталат. Гетероцептик полимерлер суусуз кислотаныны катышуусунда да ажыралышат. Бул процессти ацидолиз деп аташат. Ал эми гидролиз процесси аминдердин катышуусунда жүрсө аминолиз деп аталат. Целлюлозадан глюкозанын чыгуу процентин аныктоодо целлюлозаны концентрацияланган туз кислотасы менен ажыратышат. Целлюлоза газ абалындагы хлордуу водороддун катышуусунда абдан тез гидролизге учурайт. Целлюлозага көп сандагы күкүрт кислотасынын катышуусунда, жогорулатылган температуранын таасиринде, уксус ангидридин таасир эткенде целлюлозанын ацидолизи жүрүп, негизги продукт целибиозанын октаацетатты алынат.



Ацидолиз реакциясынын акыркы продуктысы пентаацетил глюкоза болот. Өнөр жайда бул реакция целлюлозанын ацетатын алуу үчүн да колдонулат.

7.2. Окистенүү деструкция реакциясы

Окистенүү деструкция реакциясы химиялык процеске таандык болсо да башка ажыроо реакцияларына караганда абдан акырындык менен жүрүүчү реакцияларга кирет. Окистенүү деструкция реакциясы гетероцептик да карбоцептик да полимерлер үчүн бирдей таасир этет. Карбоцептик полимерлер окистенгенде углерод – углероддук байланыштар үзүлүп, составында кыслоруду бар кошулмаларды пайда кылат да альдегиддерди, кетондорду, спирттерди жана кислоталарды пайда кылуу менен мономерлерге ажыралышат. Азыркы кезде бул метод боюнча жогорку карбон кислоталары синтезделет. Полимерлердин окистенүү реакциясын кээде полимерлердин эскириши же полимерлердин картайышы деп да аташат. Төмөнкү молекулалык массадагы кошулмалардын окистенүү механизми эркин радикалдык механизмде жүрөөрү

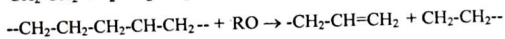
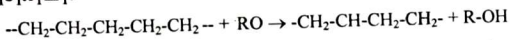
белгилүү. Эксперименттик материалдар полимерлердин окистенүү деструкциясы да эркин радикалдуу механизмде жүрөрүн аныктады. Полимерлердин окистенүү деструкция реакциясынын ылдамдыгына эркин радикалдарга тез ажыроочу заттардын болушу жана өзгөрүлмө валенттүлүктөгү металлдар мисалы, Fe, Cu, Mn, Ni. чоң таасир этет. Бул металлдар окистенүү - калыбына келүү реакцияларына катышып, эркин радикалдарды пайда кылат. Мисалы, темир стеаратынын болушу табигый каучуктун окистенүү реакциясынын ылдамдыгын тездетет. Полимерлердин деструкция реакциясы чынжырлуу реакциянын механизмдери сыяктуу эле үч бөлүктөн турат.

1. Активдүү центрдин пайда болушу
2. Чынжырдын өсүшү
3. Чынжырдын үзүлүшү.

Окистенүү реакциясы перекистик кошулманы пайда кылуу аркылуу жүрөөрү аныкталды. Активдүү центрдин пайда болушу перекистин ажыралышы аркылуу пайда болот. Процессин жүрүшү төмөнкү схемада көрсөтүлөт.

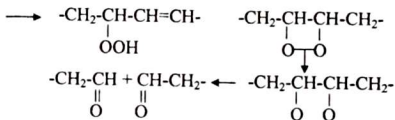
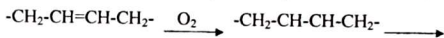
1. Перекистин ажыралышында эркин радикалдардын R, RO, ROO пайда болушу;

2. Макромолекуланын жупташпаган электронду бериши жана эркин радикалдарды пайда кылуу менен молекулалык чынжырдын үзүлүшү.

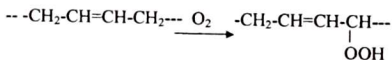


3. Эркин радикалдардын диспропорцияланышынын натыйжасында чынжырдын үзүлүшү. Полимердин түзүлүшүнө жараша окистенүү реакциясынын ылдамдыгы түрдүүчө болуп, натыйжада ар түрдүүчө продукталар пайда болот. Чексиз каныкпаган

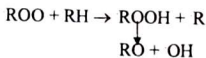
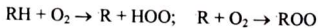
углеводороддордун полимерлери, кислороддун таасири астында чектүү углеводороддордун полимерлерине караганда абдан тез деструкция реакциясына катышат. Мунун себеби, чексиз каныкпаган кошулмалар перекистик кошулманы жеңил пайда кылат да, эркин радикалдарга ажырашы тез болот.



Чексиз каныкпаган углеводороддордун молекуласындагы кош байланышына α - абалында жайланышкан метилен $-\text{CH}_2$ группасына кислороддун түздөн – түз кошулушу менен перекистик кошулманы пайда кылуусу да мүмкүн экендиги аныкталды.

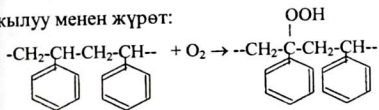


Каныккан углеводороддордун полимерлери окистенүү реакциясына абдан жай катышат, жана ар дайым эле перекистик кошулмаларды пайда кыла бербейт. Бул учурда эркин радикаларынын пайда болуу схемасы төмөнкүдөй болот.

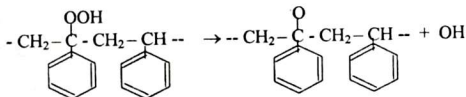


Составында үчүнчүлүк углерод атому жана кыймылдуу водород атому болгон же фенил группасы менен активтештирилген полимерлер, окистенгенде түздөн-түз перекистик кошулмаларды пайда кылат. Мисалы, полистиролдун окистенүү деструкциясы

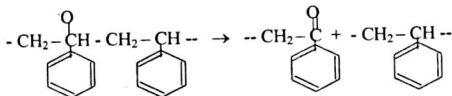
башталыш стадиясында эле гидроперекистик кошулманы пайда кылуу менен жүрөт:



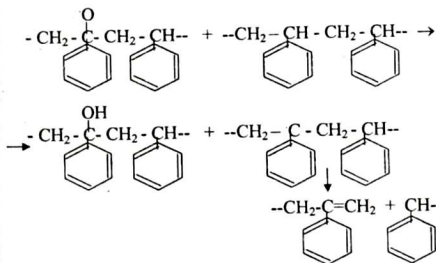
Гидроперекись андан ары эркин радикалдарга ажырайт:



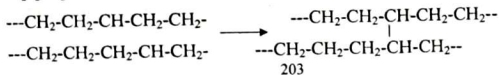
Мындай радикалдардын пайда болушу молекулалык чынжырдын үзүлүшүнө алып келет:



Кеede жупташпаган электронду башка макромолекулага өткөрүп берип, натыйжада анын ажырашын пайда кылат:



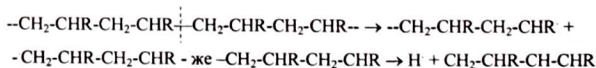
Окистенүү деструкция мезгилинде реакциялык чынжырдын үзүлүшү, радикалдардын рекомбинациялары жана молекулалар арасындагы байланыштар полимерлердин структурасынын өзгөрүшүнө алып келет. Мисалы, аларга:



Окистенүү деструкция реакциясы кезинде полимердин молекулалык массасынын азайышы менен бирге полимердин составы да өзгөрүп көп сандагы карбонилдик, карбоксилдик, перекистик жана составында кислороду бар кошулмалар пайда болот. Окистенүү деструкция реакциясынын механизмдери түрдүү класстагы полимерлер үчүн али толук изилденип бүтө элек. Ошондуктан химиялык теңдемелердин жардамында толук чагылдыруу мүмкүн эмес. Целлюлозанын, полиамиддердин деструкция реакцияларынын механизмдери түрдүү изилдөөчүлөрдүн көрсөткөн механизмдери түрдүүчө болуп, а химиялык теңдемелер кошумча эксперименталдык толуктоолорго муктаж.

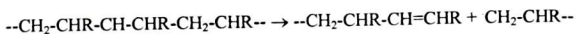
7.3. Физикалык – механикалык деструкциялар

Жарык энергиясынын, иондоштурулган нурдануунун, механикалык жана жылуулук энергияларынын таасири астында жүргөн полимерлердин деструкциясы, аралык радикалдарды пайда кылуу менен чынжырлуу механизмде жүрөт. Полимерлердин нурланышында жылуулуктун же механикалык таасир этүүлөрдүн натыйжасында деструкция процесси ар кандай багыттарда жүрүшү мүмкүн. Чынжырлуу процесстин биринчи стадиясында полимерге энергиянын кандайдыр бир түрүн таасир эткенде С-С, С-Н, С-О байланыштарынын үзүлүшүнүн натыйжасында, эркин радикалдар пайда болот:

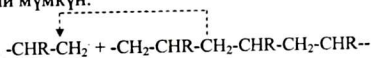


Физикалык деструкция кезинде эгерде чынжырдын үзүлүшү углерод-углерод (С-С) байланышы аркылуу жүрсө, полимердик

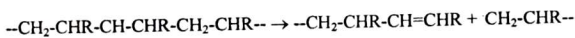
чынжырдын акырында кош байланышы бар макромолекулалар макрорадикалдарга айланат:



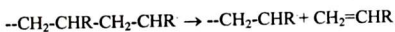
Реакциянын натыйжасында пайда болгон макрорадикалдар өзүнүн жупташбаган электронун башка макромолекулаларга бериши мүмкүн:



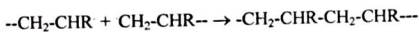
Мындай макрорадикалда да химиялык байланыштын үзүлүшү мүмкүн.



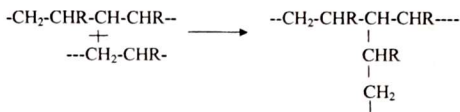
Реакциялык чынжырдын өсүшү жупташбаган электронду берүүсү аркылуу мономердин молекуласынын ажырашы менен молекулалардын ичинде жүрүшү да мүмкүн.



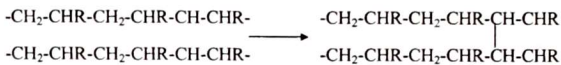
Чынжырдын үзүлүш стадиясы полимердин структурасынын өзгөрүшү менен жүрүшү да мүмкүн. Бул учурда радикалдардын рекомбинациясынын натыйжасында сызыктуу бутакталган жана мейкиндиктик структурадагы полимерлердин пайда болушу ыктымал.



Сызыктуу чынжыр



Бутақталган макромолекула



Мейкиндиктик структура

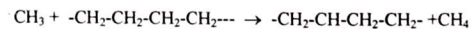
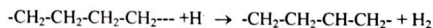
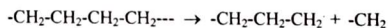
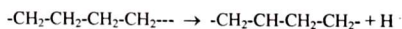
Физикалык таасир этүүлөрдүн күчөшү менен полимердин эркин радикалдарга айланышы да күчөйт. Натыйжада эркин радикалдардын түрдүүчө рекомбинацияларынын жүрүшү, полимердин макромолекулалык түзүлүшүн түрдүүчө болушуна алып келет.

Фотохимиялык деструкция реакциялары

Фотохимиялык деструкция реакциялары чоң практикалык мааниге ээ. Себеби полимерлердин эксплуатация мезгилинде полимерлер ар дайым жарыктын таасиринде болушат. Полимерлерди өнөр жайларда иштетүүдө алардын жарыкта нурланышындагы жүргөн реакциялар, жарыктын таасиринде полимерлердин иштөө мөөнөтү эске алынат. Мисалы, табигый жана синтетикалык булалардын резинадан жасалган буюмдардын, пласстмассалар, лакобоектук каптоолордун мөөнөттөрү канчага чейин сакталаары эсепке алынат. Полимердик материалдарга суу буусунун, абадагы кислороддун катышуусунда жарык энергиясы таасир эткенде, фотохимиялык татаал деструкция процесттери жүрөт. Натыйжада полимердин составы, молекулалык массасы кээде полимердин түзүлүшү өзгөрүп кетиши мүмкүн. Бул өзгөрүүнүн негизги себеби болуп, абадагы кислороддун

катышуусунда чынжырлуу фотохимиялык реакциянын жүрүшүнүн негизинде негизиги молекулалык чынжырдын үзүлүшүнө алып келет. Ультра күлгүн жарык нурун азоттун атмосферасында табигый каучуктун суюлтулган эритмесине таасир эткенде, табигый каучуктун молекулалык массасы төмөндөгөн, ал эми каучуктун коюлтулган эритмесине таасир эткенде молекулалык массасы жогорулаган. Толкун узундугу 2300-4100А болгон жарык нуру С-С жана С-Н байланыштарын үзүп, каучуктун катуулугун күчөтүп, эригичтигин азайткан. Водороддун жана төмөнкү молекулалык массадагы углеводороддордун бөлүнүп чыгышы да көбөйгөн. Ультракүлгүн жарык нурун 150° та табигый каучукка таасир эткенде деполимеризация (фотолиз) реакциясы жүрүп, изопрен алынган. Ультракүлгүн жарык нурун кислороддун катышуусунда табигый каучукка таасир эткенде деструкция реакциясынын ылдамдыгы кескин түрдө өсөт. Каучуктардын жана резиналардын окистенүү деструкциясы (картайышы) жылуулука караганда жарыктын таасиринде тез ылдамдыкта жүрөт. Мисалы, бутадиен-стиролдон жасалган пленканын катуулугу март айындагы күн нурунун таасиринде 20 күндүн ичинде 870 % көбөйгөн. Май айындагы күн нурунун таасиринде 1700% көбөйгөн, ал эми карангыда 3 жыл ичинде бар болгону 200 % көбөйгөн. Полиэтилен күн нурунун таасиринде 2-3 жыл ичинде бузулган, ал эми карангыда ушул эле срок ичинде полиэтилен пленкасы эчкандай бузулган эмес. Каучукка жана полиэтиленге ышты кошууда алардын картаюуга туруктуулугу көбөйгөн. Целлюлозага толкун узундугу 3400А дан аз болгон жарык нурун таасир эткенде фотодеструкция реакциясы гана жүргөн, ал эми толкун узундугу 3400А дан жогору болгон жарык нурун таасир эткенде фотодеструкциядан башка да окистенүү деструкциясы жана гидролиз процесси жүрүп кеткен.

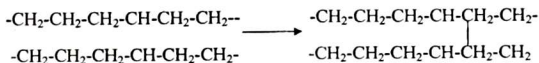
Целлюлозанын эфирлери жана полиамиттер ультра-күлгүн нурунун таасиринде деструкция реакциясына кабылары белгилүү болгон, бирок механизмдер толук изилденген эмес. Полимерлерге иондоштургуч нурун таасир эткенде макромолекулада химиялык эң терең өзгөрүүлөр жүрөт. Полимердин составы түзүлүшү физика-химиялык жана физико-механикалык касиеттери өзгөрөт. Полимердик материалдарды иондоштургуч нурлар менен нурландырууда, анын интенсивдүүлүгүн башкаруу менен ар кандай эриткичтерде эрибөөчү эң жогорку физико-механикалык касиеттерге ээ болгон полимерди алууга болот. Нурландырылган полиэтилен температурага туруктуу химиялык эң жогорку касиеттерге ээ болору эксперимент аркылуу далилденген. Полимерлерге иондоштургуч нурунун таасир этүүдө С-С, С-Н байланыштарынын үзүлүшү менен макрорадикалдар пайда болот. Натыйжада аз кыймылдуу жана тез кыймылдуу радикалдар пайда болуп, ал радикалдар макромолекуладан водородду жулуп алып жеңил учма келген заттарды пайда кылат. Ал заттар реакциялык чөйрөдөн бөлүнүп чыгып кетет. Полиэтилендин макромолекуласында бул процесс төмөнкүчө жүрөт:



Макрорадикал составында кош байланышы бар молекулага жана жаңы радикалга ажырайт.

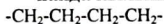


же рекомбинациянын негизинде мейкиндиктик структураны пайда кылат.

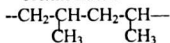


Полимердин нурдануусу макромолекулада кош байланыштын пайда болуусу менен жүрөт. Полимердин деструкциясы жана мейкиндик түзүлүштөгү полимердин пайда болушу бир эле убакытта пайда болот. Полимердин химиялык түзүлүшүнө жараша полимердин бир түрү толук деструкция реакциясына учураса, ал эми экинчи түрү мейкиндиктик түзүлүштөгү макромолекуланы пайда кылат. Төмөндө нурландырганда деструкцияга учуроочу жана мейкиндиктеги түзүлүшү боюнча полимердин түрлөрү көрсөтүлгөн.

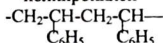
Мейкиндиктеги структураны пайда кылышат.



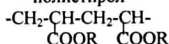
Полиэтилен



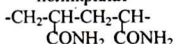
полипропилен



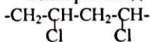
полистирол



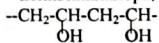
поликрилат



поликриламид



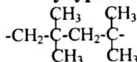
поливинилхлорид



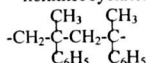
поливинил спирт

Каучук (табигый синтетикалык).
Полиамиддер. Полиэфирлер.
Полисилоксандар.

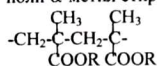
Деструкцияга учурашат



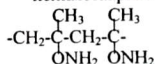
полиизобутилен



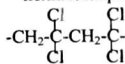
поли- α -метил стирол



полиметакрилат



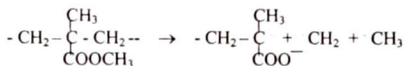
полиметакриамид



поливинилиден хлорид

Фтор кармоочу полимерлер.
Целлюлоза жана алардын
туундулары.

Жогоруда көрсөтүлгөндөй составында төртүнчүлүк углерод атому болгондо, полимерлер деструкция процесине тез учурайт. Аларды нурландырганда төртүнчүлүк углерод атомунун бир нече жеринен химиялык байланыштын үзүлүшү жүрөт. Мисалы, полиметилмета- крилатта:



Кээ бир макрорадикалдар полимерге «кыстарылып» калып, анда узак убакыттка чейин болору аныкталган. Полиметилметакрилаттын нурландыруу аркылуу пайда болгон эркин радикалдарды «жашоо убактысы» парамагниттик резонанс методу боюнча аныкталган. Ал 20° та бир нече айга чейин жашаары, ал эми 80° та радикалдардын жашоо убактысы бир нече минутага гана созулаары аныкталган. Полиэтилендин нурландыргандагы радикалдарынын жашоо убактысы 20 ° та бир нече минутага гана созулган. Полимердин структурасын өзгөртүүчү нурлануунун дозасы полимердин химиялык түзүлүшүнө көз каранды болот. Полимердин макромолекуласындагы кош байланыш же бензолдук шакекче болсо, ал нурлануу процесине коргоочу катарында таасир этет. Нурлануунун дозасы парафиндик углеводороддорду «сеткалоого» кеткен дозага караганда каучукту жана полистиролду «сеткалоо» үчүн жогорку доза талап кылынат. Полимерди нурландырууда нафталин жана анын туундулары нурлануудан сактоочу катарында кызмат кылат. Полимерди нурландыруудагы белгилуу доза 1 - 100 М рентгенге туура келет. Нурлануу процессинде кислород катышса полимердин окистенүү деструкциясы жүрөт. Ал эми полимердин түзүлүшү мейкиндиктик түзүлүштө болсо, кислород катышкан нурлануу процессинде

полимердин деструкциясы жүрүү менен бирге көп сандагы жеңил учкуч келген заттар бөлүнүп чыгат.

Механо-химиялык процесстер.

Полимерде механикалык энергиянын таасиринде жүрүүчү процесстер абдан чоң практикалык мааниге ээ. Каттуу абалындагы полимерлерди майдалоо, каучук сыяктуу жумшак полимерлерди ийлөө (вольцевание), илешкек полимерлердин же балкып эриген полимерлерди капиллярлар аркылуу өткөрүү ж.б. полимерлерге ар кандай механикалык таасир этүүлөр, өнөр жайлардын ар кандай тармактарында кеңири колдонулат. Пайдаланууга берилген ар кандай формадагы даярдалган полимердик материалдар деформациянын түрдүү өзгөчөлүктөрүнө дуушар болот. Полимерлердин деформацияланышында механо – химиялык процесстер жүрүп полимердин структурасын жана касиеттерин өзгөртөт. Полимерлерге узак убакытка чейин статикалык же динамикалык таасир этүүлөрдүн натыйжасында полимерлердин касиеттеринин өзгөрүшү полимердин «чарчашы» деп аталат. Полимерлердин механо - химиялык касиеттеринин толук жеткиликтүү түрдө үйрөнбөгөндүк технологиялык процесстерди башкарууда бир кыйла кыйынчылыктарды пайда кылат. Полимерлердин деструкциясы ар түрдүү механикалык таасир этүүлөрдүн натыйжасында келип чыгат. 1934-жылы немец окумуштуусу Штаудингер полимердин эритмесин бир нече жолу капилляр аркылуу өткөргөндө полимердин деструкциясынын негизинде эритменин илешкектиги азайганын аныктаган. Полимерлердин деструкциясы полимерлерди майдалоодо, ийлөөдө (вальцевание) полимерлердин эритмелерин абдан тез аралаштырганда да жүрөт. Полимерлердин деструкциясы ультра –

үндүн таасиринде суудагы эритмесин муздатканда жана пайдалануу кезиндеги түрдү деформацилар мезгилинде башталат. Механикалык деструкция мезгилинде макромолекулалык байланыштары үзүлүп, макрорадикалдар пайда болот. Пайда болгон макрорадикалдар реакциялык чынжырдын башталышы болуп кызмат кылат да, ал андан ары жаңы макромолекулалар менен аракеттенип, реакциялык рекомбинацияларды берет. Натыйжада полимердин молекулалык массасы жана түзүлүшү өзгөрөт. Механикалык деструкция мезгилинде абанын кислороду катышканда эркин радикалдар пайда болуп, чынжырдын окистенүү деструкция реакциясын күчөтөт. Натыйжада полимердин абдан терең бузулушуна алып келет. Эгерде полимерге эркин радикалдарды байланыштыруучу заттарды кошсо, анда молекулалык массаны төмөндөтүүчү чынжырдык процесс токтойт да, полимердин структурасынын андан ары бузулушу болбой, полимердик материалдын иштөө мөөнөтү узарат. Механикалык деструкция мезгилинде пайда болгон макрорадикалдарды мономерлердин полимеризацияланышын күчөткүч катарында колдонушат. Мисалы, полимердин механикалык иштөөсүн (майдалоодо, ийлөөдө) мономердин катышуусунда жүргүзсө блоксополимеризация реакциясы жүрүп, блоксополимер алынат. Биргелешкен механикалык иштетүү мезгилинде табигый жана синтетикалык каучуктун сополимерлери алынган, мисалы синтетикалык каучуктун феноло – альдегид жана эпоксиддик чайырлары менен болгон сополимерлери алынган.

Термикалык деструкция

Полимердин термикалык деструкция процессинин механизми чектүү углеводороддордун крекингинин чынжырлуу механизми экендиги мурда эле аныкталган. Полимерлердин термикалык

ажыралышы жана алардан пайда болгон продуктылар полимерлердин түзүлүшүнө, химиялык составына жараша болот. Термикалык деструкция процессинин биринчи стадиясында эркин радикалдар пайда болуп, ал эми чынжырдын өсүшү болсо химиялык байланыштардын үзүлүшү менен жүрүп, полимердин молекулалык массасын төмөндөтөт. Реакциялык чынжырдын үзүлүшүнүн натыйжасында составында кош байланышы бар макромолекулалар жана эркин радикалдар пайда болот да, алар өз кезегинде бутакталган жана мейкиндиктик түзүлүштөгү молекулаларды пайда кылат. Полимерлердин термикалык ажыралышында кээ бир заттар чынжырлуу реакциясын эркин радикалдарды пайда кылуу жагына карата күчөтсө, ал эми кээ бир заттар -радикал акцептордук касиетке ээ болсо деструкция процессин басаңдатат. Мисалы, диазо – азо кошулмалар каучуктун термикалык деструкциясын күчөтөт. Каучуктун суюлтулган эритмесин $80 - 100^{\circ}$ та жогорууда көрсөтүлгөн заттардын катышуусунда жалаң гана полимердин деструкциясы жүрөт. Ал эми каучуктун коюлтулган эритмесинде молекулалар ортосундагы реакциялар жүрүп, мейкиндиктик түзүлүштөгү төмөнкү молекулалык салмактагы полимерлер алынат. Полимерлердин термикалык деструкцияланышында полимердин орточо молекулалык салмагы төмөндөп, структуралык абалы өзгөрөт да мономер бөлүнүп чыгат. Реакция мезгилинде мономердин бөлүнүп чыгышы деполимеризация реакциясы деп аталат. Мономердин чыгышы полимердин жаратылышына, синтезделиш шартына жана термикалык ажыралышына көз каранды. (таблица 7.1). Полистиролдун -300° температурадагы деполимеризациялангандагы мономердин чыгышы $60 - 65\%$ болсо, полиметилметакрилаттын ушул эле шарттагы мономердин чыгышы $90 - 95\%$ ти түзөт.

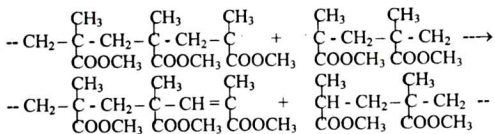
Таблица. 7.1.

**Кээ бир полимерлердин термикалык деструкция мезгилиндеги
мономердин чыгышы. (%-менен)**

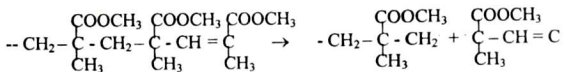
Полимер	Элементар- дык звено	Жылуу- лук полим-ии ккал/моль	Полимердин деструк-гы продуктылар.
Полиметилме- такрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	10 – 13	Мономер (>90%) Мономер (~1%)
Полиметилак- рилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	20	чынжыр көп болукчөлөргө бөлүнгөн
Поли - α -метил стирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	9,5	Мономер (>90%)
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	17	Мономер (~65%) димер, тример
Полиметакри- лонитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	---	Мономер (~ 85%)
Полиакрило- нитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	17,3	Мономер (~1%)
Поливинили- денцианид	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	---	Мономердин чыгышы жогору
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	22 – 25	Мономер (<1%) чынжырдын көп үзүндүлөрү
Полиизобути- лен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10	Мономер (2050%)
Поливинил- хлорид	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	---	димер, тример, тетрамер
Поливинили- денхлорид	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	14,4	Хлордуу водород (>95%) Жогоркуга окшош.

7.1 таблицада көрсөтүлгөндөй макромолекуланын составында төртүнчүлүк углерод атому болгон полимерлер составында үчүнчүлүк, экинчилик углерод атомдору болгон полимерлерге караганда диполимеризация реакциясына тез учурайт.

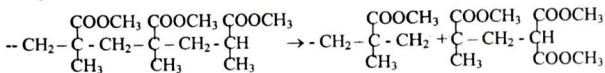
Полиметилметакрилаттын бензоилдин перекиси менен блоктук полимеризация реакциясында чынжырдын үзүлүшү, диспропорциялануу механизми боюнча жүрүп 50% - макромолекуланын чынжырында кош байланыш пайда болот деп төмөнкүчө көрсөтүлөт.



Жогоруда көрсөтүлгөн макромолекуланын эки тиби термикалык деструкция мезгилинде өздөрүн түрдүчө абалда көрсөтүшү мүмкүн. Ошого жараша эркин радикалдарды пайда кылуусундагы активдештирүү энергиялары да түрдүүчө болот. Макромолекуланын чынжырынын аягында кош байланышы бар бөлүгүнүн термикалык ажыралышында тутумдаштык байланышы менен туруктуу абалдагы алилдик радикал пайда болот.

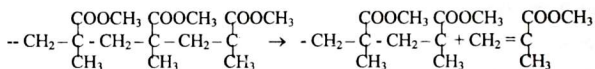


Ал эми кош байланышы болбогон макромолекуланын мындай ажыралышында туруктуу эмес радикал пайда болот. Бирок, мындай

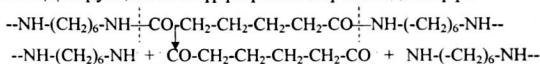


болушу энергиялык жактан ыңгайлуу эмес. Кийинки реакциялык чынжырдын өнүгүшү эки типтеги радикалдар үчүн бирдей

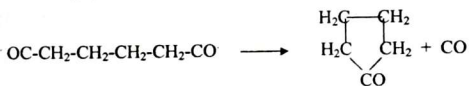
ылдамдыкта жүрүп, мономердин ажыралышы менен полимердин деструкциясы аяктайт.



Полиметилметакрилаттын деполимеризация реакциясында составында кош байланышы болгон макрорадикалы (50%ке жакын) абдан тез ылдамдыкта деполимеризацияланат. Демек, полимерлердин термикалык деструкция процесси полимердин жаратылышына гана көз каранды болбостон, пайда болуу механизмине да жараша болот. Полиметилметакрилаттын деполимеризация реакциясына абадагы кислород катышса, полимердин ажыралышы тездейт, бирок, 200° температурада мономердик метилметакрилат бөлүнүп чыккан эмес. Полистиролдун деполимеризация реакциясынын механизми аз изилденген. Перекис бензоилдин катышуусунда, полистиролдун деструкциясынын ылдамдагы перекис бензоилдин санына жараша болгон. Перекис бензоилдин саны канчалык көбүрөөк болсо полистиролдун макромолекуласы ошончолук көбүрөөк деполимеризация процессине дуушар болгон. Гетероцептик полимерлерди жылыткан кезде, молекулалык массасынын азайышы менен абдан татаал процесстер жүрүп, реакциялык чөйрөдөн ар түрдүү ажыраган продукттар бөлүнүп чыгат. Мисалы, полиамидди 100° температурада жылыткан кезде полимердин молекулалык массасы азаюу менен реакциялык чөйрөдөн: метан, этан, пропан, бутан, этилен, бутилен жана циклопентанон бөлүнүп чыгат. Деструкциянын жүрүшү төмөнкү схемада жөрүт:



Ажыраган эркин радикалдар андан ары углеводороддо же шакектенип, циклопентанонду пайда кылат.



C-N- байланыштын ажыралышы (энергиясы, 66 ккал/моль) C-C байланышынын ажыралышына караганда (энергиясы 82,5 ккал/моль) абдан ыңгайлуу, бирок жогорку температурада углерод - углурод (C-C) байланышы да үзүлүшү мүмкүн. Абанын кислороду катышканда полиамиддин термикалык ажыралышы дагы да өсөт. Кее бир гетероцептик полимерлерди жылыткан кезде, чыгуу проценти көп болгон мономерди бөлүп чыгаруу менен деполимеризацияланат. Мисалы, полиоксиметилен, формальдегидди пайда кылуу менен деполимеризацияланат. Ал эми целлюлозаны вакуумда жылыткан кезде (100° температурада) 1,6 - ангидроглюкозаны пайда кылуу менен ажырайт.

Полимердин «начар» байланышы жөнүндө

Жогорку молекулалуу кошулмалардын синтезделишинин өзгөчөлүгү көп сандаган мономерлердин кошулуп, элементардык реакциянын негизинде бир бүтүн молекулалуу чынжырды пайда кылуусу болуп саналат. Органикалык химияда реакциялардын бир азы гана белгилүү багытта жүрөт. Ал эми көпчүлүк учурда негизги реакциялар тигил же бул багытта жүрүү менен негизги продуктыдан башка кошумча аралык заттарды пайда кылат. Кошумча реакциялар көбүнчө полимердин синтезделишинде пайда болот. Ошондуктан химиялык реакция кезинде пайда болгон аралык продуктылар полимердин составына кирип, макромолекуладагы химиялык байланыштан башка да кошумча байланыштарды пайда

кылышы мүмкүн. Полимерлердин синтезделишинде кошумча реакциялардын ылдамдыгы негизги реакциялардын ылдамдыгына салыштырганда абдан эле аз. Ошого карата негизги полимердеги кошумча заттардын химиялык байланыштары да абдан аз. Бирок ушул аз сандагы полимердеги кошумча аралык заттардын химиялык байланыштары полимердин деструкциялык касиетине таасирин тийгизет. Мисалы, карбоцептик түзүлүштөгү C-C байланыштары туруктуу болгондуктан карбоцептик полимерлер гидролизге аз учурайт. Бирок, карбоцептик полимерлердин көпчүлүгү кислоталык же щелочтук чөйрөлөрдө гидролизге учурап, полимердин молекулалык массасы белгилүү санга чейин азайат. Анда молекулалык масса туруктуу болуп калат. Мунун себеби полимердин синтезделишинде аралык заттардын эсебинен углерод-гетероатом байланышы пайда болот. Гидролиз кезинде карбоцептик полимердеги углерод – углерод (C-C) байланышынан мурда углерод-гетероатом байланышы үзүлүп, гидролизге дуушар болот. Полимердин макромолекуласындагы углерод-гетероатом химиялык байланыштын саны 0,001-0,01 болсо да полимер деструкцияга учураган кезде, ушул аз үлүштөгү химиялык байланыштар ажырап, полимердин молекулалык массасын бир нечеге төмөндөтөт. Карбоцептик полимердеги углерод-гетероатом химиялык байланыштары абдан эле аз санда болсо да, алардын саны эксперимент аркылуу аныкталган. Мисалы, полиакрилонитрилдин полимерге окшош айлануу реакциясынын негизинде алынган полимерди щелочтун суудагы эритмесин таасир эткенде, полиакрилонитрилдин молекулалык массасы башталышында азайып, андан кийин туруктуу болуп калган. Мунун себеби полимердин составында бир аз санда $-CH=C=N-$ кетениминдик байланыш болгон. Бул байланыш щелочтук чөйрөдө абдан жеңил

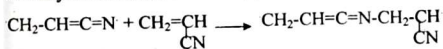
гидролизденет. Полимердин составындагы кетениминдик байланыш ажырап кеткенден кийин, макромолекулада гидролизге туруктуу келген углерод-углерод С-С байланышы гана калгандыктан, полимердин молекулалык массасы туруктуу болуп калды. Акрилонитрилдин полимеризацияланышында кошумча реакциянын натыйжасында кетениминдик байланыш пайда болушу мүмкүн. Полиакрилонитрил полимери акрилонитрилдин винилдик полимерлешүү жолу менен углерод-углерод С-С байланышы аркылуу пайда болот:



Бирок, акрилонитрилдин жалгыз молекуласы түзүлүшү төмөнкүчө болгон радикалды пайда кылышы да мүмкүн.

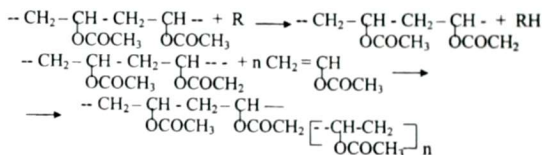


Бул радикал полимерлешүү реакциясына катышканда кетениминдик байланыш пайда болот. Полиакрилонитрилдин молекуласында да кетениминдик байланыш пайда болот.

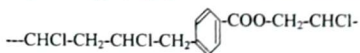


Полиакрилонитрилдин молекуласында кетениминдик байланыштын бар экендиги инфра-күлгүн спектроскопия методунун жардамында аныкталган. Бул химиялык байланыш углерод-углерод С-С байланышына караганда жылытууга туруксуз келет. Полиметакрилатты 120° температурада жылытканда бул байланыш ажырап кетет. Жылытуудан кийин полимердин макромолекуласында туруктуу келген углерод-углерод байланышы бар экендиги эксперимент далилдеген. Поливинилацетатты поливинил спиртке чейин гидролиздегенде полимердин молекулалык массасы азайган. Аны ацетилдөө реакциясына

киргизип, кайрадан гидролиздегенде молекулалык массасы туруктуу болуп калган. Бул болсо полимер гидролизге туруктуу болгон -С-С- байланышынан гана турат дегендике жатат. Полимердеги татаал эфирлер углерод гетероатомдук байланыш, ацетил группасы аркылуу чынжырга берилүүчү реакциянын натыйжасында пайда болушу мүмкүн.

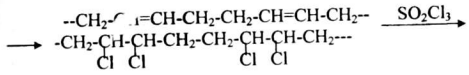


Поливинилхлоридди тетрагидрофурандын чөйрөсүндө литий аминогидрид менен калыбына келтирген кезде касиеттери боюнча полиэтиленге жакын болгон полимер алынат. Эгерде фотополимеризация методу менен алынган поливинилхлоридди калыбына келтиргенде полимердин молекулалык массасы өзгөргөн эмес. Ал эми инициатор катарында бензоилдин перекисинин катышуусунда алынган поливинилхлоридди калыбына келтирген кезде анын молекулалык массасы төмөндөгөндүгү аныкталган. Мунун себеби бензоил перекисинен молекуласынын «сыныктары» поливинилхлориддин молекуласынын чынжырына кирип калган деп түшүндүрүлөт. Натыйжада калыбына келүү реакциясы кезинде жеңил ажырап кетүүчү эфирдик байланышты пайда кылат.



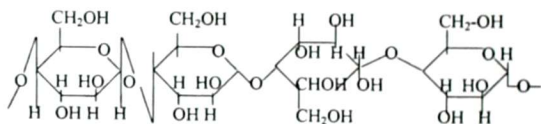
Карбоцептик полимердин деструкция процесине туруктуу болушу функционалдык группалардын өз ара жайланышына

жараша болот. Полимердин макромолекуласында функционалдык группанын 1,2 - абалында болушу полимердин деструкция процесине туруктуулугун төмөндөтөт. Полибутадиендин хлордуу сульфурил менен хлордоо жолу аркылуу деструкцияланганда, жеңил учуроочу хлор атому 1,2-абалында болгон поливинилхлорид алынган.

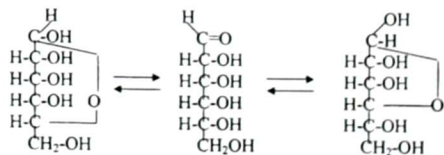


Полимерлешүү реакциясы кезинде полимерге мүнөздүү болбогон функционалдык группаларды пайда кылган окистенүү реакцияларынын жүрүшү да мүмкүн. Мисалы, кетон С=О группасы полиэтилендин, поливинилспирттин жана поливинилхлориддин макромолекулаларынын чынжырынан табылган. Полимердин составында мындай группалардын болушу, полимердин деструкция процесинин туруктуулугуна таасирин тийгизбей койбойт. Полиэтилендин сызыктуу түзүлүшүнүн молекуласында макромолекуланын чынжыры аркылуу берилүүчү реакциянын тасиринде, составында үчүнчүлүк, төртүнчүлүк углерод атомдору бар бутакталган полимер пайда болот. Мындай түзүлүштөгү полимерлер, составындагы экинчилик углерод атомдору аркылуу, полимерлерге караганда деструкция процесине тез учурайт. Бутакталбаган жана күчтүү бутакталган полиэтиленди термикалык деструкциялаган кезде, бутакталбаган макромолекулага караганда бутакталган полиэтилен макромолекуласында химиялык байланыштардын үзүлүшү эки эсе көп болгонун эксперимент далилдеди. Жаратылыш полимеринде «начар» химиялык байланыштардын болушу мисалы, полисахариддердеги мындай байланыштар молекуланын түзүлүшүнө жана жаратылыш

катализаторлорунун «ылгап» таасир этүүлөрүнө жараша пайда болот. Мисалы, целлюлозанын гидролизи реакциянын башталышында, полимердин молекулалык массасын жогорку ылдамдыкта төмөндөтөт. Гидролиз реакциясынын ылдамдыгы бара-бара акырындап, эң акырында туруктуу болуп калат. Мындай болушунун себеби, целлюлозанын молекуласында глюкозалык калдыктар бири-бири менен «начар» полиацеталдык ачык чынжырлуу ангидроглюкопираноздук звенолор менен байланышкандыгында болот.



Глюкозанын молекуласы ачык чынжырлуу жана шакекче формасында кездешет. Алты мүчөлүү пиранозалык жана беш мүчөлүү фуранозалык шакекчелер тең салмактуулук абалында болот.

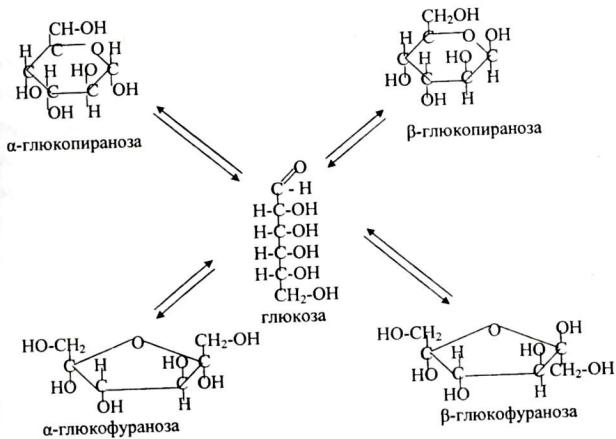


Глюкопираноза

глюкоза

глюкофураноза

Глюкозанын ачык чынжырлуу жана шакекче абалындагы түзүлүшү Фишердин формуласы аркылуу көрсөтүлдү. Глюкозанын α -жана β - глюкопираноздук, глюкофураноздук формалары Хеурстун формуласы боюнча төмөнкүчө берилет.



Химиялык тең салмактуулук глюкопираноздук жагына күчтүү жылышкан абалында болот. Ал эми глюкозанын фураноздук формасы абдан эле аз санда болот. Демек, полисахариддердин макромолекуласындагы «начар» химиялык байланыштар ажырап, жогоруда көрсөтүлгөн моносахариддерди пайда кылат.

Глава 8. Полимерлердин физикалык абалынын өзгөчөлүктөрү

Эгерде көптөгөн полимердик заттарды комнаттык температурада алардын механикалык касиеттери боюнча бир жерге топтоштура турган болсок, анда үч чоң группага бөлүнөрүн байкайбыз. Аларга:

1. Полимерлердин аккычтыгы;
2. Полимерлердин серпилгичтиги;
3. Катуу полимерлер болуп үчкө бөлүнүшөт.

1. Полимерлердин аккычтыгы болуп, эң эле аз сандагы механикалык күчтүн таасиринде полимерлердин абалынын кайталангыс болуп өзгөрүшү саналат. Мындай полимерлердин түзүлүшү суюк телолор сыяктуу аморфтук түзүлүштөгү заттар болушат. Мындай заттарга мисалы, төмөнкү молекулалык массадагы изобутилен, узак убакыттар бою тышкы күчтүн таасиринде турган жогорку молекулалуу полиизобутилен, фенол-альдегиддик чайырлардын новолак, резол формалары кирет.

2. Полимерлердин серпилгичтигине бир аз гана тышкы күчтүн таасиринде полимерлердин толук деформацияланып кайра мурдагы абалына келүүчүлүгү аталат. Чыңалуусуз абалында турган мындай полимерлер түзүлүшү боюнча аморфтук болот. Серпилгичтик полимерлерге каучуктардын бардык түрлөрү, алардын резиналары кирет. Комнаттык температурада катуу абалында болгон полимерди жылыткан кезде жумшарып, серпилгичтик абалына өтөт. Аларга мисалы, полистирол, поливинилхлорид, полиметил-метакрилат, поливинилспирт, поливинилацетат.

3. Катуу полимерлерге тышкы күчтүн таасиринде өзүнүн баштапкы формасын өзгөрткөн, чыналууну алып салганда кайра баштапкы абалына келген полимерлер кирет. Аморфтук полимерлер физикалык абалы боюнча катуу, серпилгичтик жана аккычтык касиетке ээ. Катуу жана аккычтык абал төмөнкү молекулалык массадагы заттарга да таандык. Мисалы: балкытып эритилген катуу катмары тез муздаткандагы жана глицериндин төмөнкү температурадагы абалын айтсак болот. Мындай катуу абалындагы заттар силикаттык айнекке окшоп, тунук жана морт келет. Муздатканда кристаллданууга үлгүрбөгөн бирок, аккычтыгын жоготкон катуу заттарды айнек абалындагы заттар деп аташат. Катуу абалындагы аморфтук полимерлер муздатканда кристаллданбастан аккычтык же серпилгичтик абалга өтүшөт. Мындай полимерлердин көпчүлүгү тунук жана морт келишет. Ошондуктан мындай полимерлерди айнек сыяктуу полимерлер деп аташат. Полимерлер аккычтык абалында көпчүлүк касиеттери жагынан суюктукка окшош келет, бирок суюктуктардан айырмасы абдан чоң илешкектикке ээ болот. Ошондуктан, полимердин аккычтык абалы, суюктуктардын аккычтык абалынан айрымаланып – полимерлердин илешкек аккычтык абалдары деп аталат. Демек, аморфтук полимерлер айнек сыяктуу серпилгичтик абалда болушат. Ошону менен бирге жогорку серпилгичтик абал жалаң гана жогорку полимерлерге таандык болот.

Полимерлердин бир физикалык абалдан башка абалга өтүшү

Бир эле полимерди ысытканда же муздатканда бир абалдан экинчи абалга өтөт. Мисалы, полиизобутилен, комнаттык температурада серпилгичтик абалында болсо, аны жылытууда илешкек аккыч абалына, ал эми муздатканда айнек сыяктуу абалга

келет. Полимердик материалдарды практикада колдонууда негизинен алардын механикалык касиеттери эске алынат. Механикалык касиеттерине серпилгичтиги, бышыктыгы ар кандай температурада шартка жараша туруктуулугу мүнөздү. Убакыт өтүү менен полимерлердин механикалык термомеханикалык касиеттеринин өзгөрүшү, механикалык касиеттеринин релаксациясы деп аталат. Бул процесс полимердик материалдарга сырттан күч таасир эткенде, андагы термодинамикалык тең салмактуулуктун бузулушунун негизинде полимердин түзүлүшүндөгү өзгөрүүлөрдүн натыйжасы болуп саналат. Эгерде белгилүү өлчөмдөгү полимердин үлгүсүн мыкка асып, ага жүк байлап койсок, үлгү оордук күчүнүн таасиринде узара баштайт. Ал эми туурасы мурдагыга караганда бир аз ичкерет. Полимердин үлгүсүнүн тышкы күчтүн таасиринде узарышы узак убакытка чейин болуучу кубулуш, мисалы, жылга чейин созулушу мүмкүн. Эгерде полимердин түзүлүшү сызыктуу болсо, анда анын созулушу узак убакытка чейин сакталат. Ал эми полимердин түзүлүшү мейкиндиктик торчо түрүндө болсо, анда анын созулушу белгилүү бир чекке чейин гана болот да андан кийин токтойт. Себеби полимердин молекуласына сырттан күч таасир эткенден кийин, молекуланын кайра калыбына келүүсү полимердин үлгүсүнүн андан ары узарышын токтотот. Бул күч серпилгич күчү деп аталат. Полимерге таасир эткенден кийинки күч температурага көз каранды болот. Температуранын жогорулашы менен макромолекуладагы жылуулук кыймылынын энергиясы жогорулап, чыңалуу абалындагы молекулалардын түздөлүшү жана алардын которулуштары жүрөт. Натыйжада полимердин структурасында кийин таасир этүүчү күч төмөндөйт. Ал эми төмөнкү температурада бул күч абдан эле аз санда болот. Жүк асылган полимердин

үлгүсүнүн узарышын эки абалдын кошулушунун натыйжасы деп кароого болот. Биринчиси - полимердик чынжырдын сырткы күчтүн таасиринде узарышы болсо, ал эми экинчиси - илешкеектик агымдын өсүшүнүн натыйжасы болуп саналат. Молекуладагы чыңалуу канчалык узакка созулса, илешкеектик агымы да ошончолук көп болот. Макромолекулага сырттан таасир этүүчү күч токтогон кезде молекулалардын мурдагы абалына келүүсү башталат. Бул процесс кайталанма процесс деп аталат. Бирок, макромолекула 100% ти мурдагы абалына келбейт. Себеби, молекулалардын которулуштуруусуна андагы илешкеектик агымдын тоскоолдук (каршылык) кылуусунун натыйжасында полимердик үлгү мурдагы абалына толук келе албайт. Полимердеги бул абал серпилгич абалы деп каралат. Ар кандай телолордун тышкы күчтүн таасиринде өзүнүн формасын өзгөртүүсү деформация деп аталат. Бардык деформациялардын түрлөрү; калыбына келүүчү жана калыбына келбөөчү болуп экиге бөлүнөт. Тышкы күчтүн таасирин толук токтоткондо телолордун мурдагы абалына келүүсү серпилгичтик деформация дешет. Ал эми тышкы күчтүн таасирин токтоткондо тело мурдагы абалына келбесе, анда калыбына келбөөлчү же пластикалык деформация деп аталат. Тыштан таасир этүүчү күчтөр, пайда кылуучу эффектер, күчтүн чоңдугуна гана эмес, анын багытына жана деформациялануучу үлгүнүн туурасынан кесилишине да көз каранды болот. Ошондуктан нерсеге сырттан таасир этүүнү күч менен эмес, а чыңалуу δ менен байланыштырышат. Нерсенин чыңалуусу нерсеге таасир эткен күчтүн F чоңдугунун A үлгүсүнүн турасынан кесилишинин катышына барабар:

$$\delta = F / A$$

Серпилгич телолордун бардыгы Гуктун законуна баш ийет. Нерсенин чыңалуусу δ серпилгичтин модулунун E салыштырмалуу деформациянын γ көбөйтүндүсүнө түз пропорционалдуу болот:

$$\delta = E \cdot \gamma \quad \text{же} \quad \gamma = \delta / E.$$

$E = \delta$ эгерде $\gamma=1$ болсо, серпилгичтик модуль E -ге барабар. Эгерде салыштармалуу деформация $\gamma=1$ болгондо, телого таасир этүүчү чыңалуу δ -га барабар болот. Серпилгичтик модуль E канчалык жогору болсо ошол чыңалуудагы деформация ошончулук азаят. Серпилгичтик модуль E нин чоңдугу телонун жаратылышына, температурага жана башка факторлорго көз каранды болот.

Эгерде полимердик системада тышкы күчтүн таасиринде тең салмактуулук бузулса, анда системадагы тең салмактуулук тез аранын ичинде эле калыбына келбейт. Системадагы тең салмактуулук бир канча убакыт өткөндөн кийин калыбына келүүсү «релаксациялык» абал деп аталат. Мисалы, калыбына келүүчү деформацияга учураган полимердик материалдын баштапкы үлгүсү, тышкы таасир этүүчү күчтү алып салгандан кийин, бир канча убакытта калыбына келүүсүн үлгүнүн релаксацияланышы деп аташат. Эгерде полимердик үлгүгө акырындык менен чыңалууну жогорулатса, анда чыңалуунун деформациясы азая баштап, графигиндеги ийри сызыктар бири-бирине дал келишпейт. Бул абалды серпилгичтик гистерезиси деп аташат.

8.1. Жогорку серпилгичтик деформациясынын термодинамикалык теориясы

Ушул кезге чейин механикалык чыңалуунун таасири астында термодинамикалык тең салмактуулугу бузулган полимердик

телолордун деформациясы кезинде макромолекуланын чынжырындагы татаал кайра топтоштуруу процесстери менен байланыштырган элек. Бирок, термодинамикалык тең салмактуулук шартында деформациянын өзүнө мүнөздүү закон ченемдүүлүктөрү байкалат. Мисалы, бир октуу үлгүнүн созулуу процессин карап көрөлү: анда термодинамиканын биринчи законуна ылайык:

$$dQ = dU + dA$$

dQ – деформациялануучу үлгүгө берилүүчү жылуулук саны.

dU - үлгүнүн деформациялангандагы өзгөрүлгөн ички энергиясы.

dA - үлгүнүн деформацияланышындагы системанын аткарган жумушу.

Термодинамиканын экинчи законуна ылайык:

$$dQ \leq TdS$$

T – абсолюттук температура

dS - үлгүнүн деформаланышындагы энтропиянын өзгөрүлүшү.

Биринчи барабардыктагы dQ нун ордуна TdS тин чоң же барабардык чоңдугун коюуп төмөнкүнү алабыз:

$$TdS \geq dU + dA$$

Эгерде dl - узаруусу тышкы f – күчүнүн таасиринде пайда болсо, анда аткарылган жумуш fdl ге барабар болот. Демек,

$dA = -fdl$. Ошондуктан

$$dU - TdS - fdl \leq 0.$$

Эгерде тең салмактуулук шартында теңдеменин сол жагы нолго барабар болсо, анда созулуунун изотермикалык процесси үчүн төмөндөгүнү алабыз.

$$fdl = d(U - TS) = dF$$

$F = U - TS$ үлгүнүн эркин энергиясы .

Анда күч f барабар болот:

$$f = (dF/dl) = (dU/dl)_T - T(dS/dl)_T$$

Бул манилүү барабардык деформацияны пайда кылуучу күчкө көрсөткөн каршылык, деформациялануучу телонун ички энергиясынын жана энтропиясынын өзгөрүшүнүн натыйжасы деп кароого болот. Демек, деформация кезинде серпилгичтиктин эки түрүн байкайбыз:

1. Деформация кезинде ички энергиянын өзгөрүшү.

2. Энтропиянын өзгөрүшү.

Серпилгичтиктин биринчи түрүнө, мисалы, идеалдуу кристаллдын серпилгичтиги үчүн төмөнкү катыш аткарылат.

$$(dS/dl)_T = 0, \text{ демек } f = (dU/dl)_T$$

Бул учурда сырткы деформациялоочу күчтүн баарысы деформациялануучу үлгүнүн ички энергиясынын өзгөрүшүнө жумшалат. Серпилгичтиктин экинчи учуруна идеалдык газдын серпилгичтиги мисал боло алат. Цилиндрдеги поршендин газды кысуу абалын карап көрөлү. Эгерде поршенге сырттан f күчү таасир эткенде поршендин газды кысып dl аралыкка жылдырып аткарган

жумушу Fdl ге барабар болот. Идеалдык газдын ички энергиясы анын көлөмүнө көз каранды эместиги белгилүү болгондуктан

$$(dU/dl)_T = 0 \text{ жана } f = -T(dS/dl)_T$$

$dU = 0$ бол. ондуктан термодинамиканын биринчи законуна карата газдын деформациясынын бардык жумушу жылуулукка айланат. Анда

$$f = -T(dS/dl)$$

цилиндрдеги газ кысылган кезде системанын энтропиясы азаят. Термодинамикалык кайталанма жогорку серпилгичтик полимерлердин деформациясы үчүн анын ички энергиясы чынжырдын узундугуна көз каранды эместиги теория жана эксперименттер боюнча далилденди. Демек, жогорку серпилгичтүү полимерлердин изотермикалык тең салмактуулук деформациясы катуу кристаллдык телолорго эмес, а газдардын деформациясына окшош болот. Ага төмөнкү барабардык туура келет.

$$f = -T(dS/dl)$$

Демек, созулуу кезинде тышкы күчтүн жумушу толук бойдон жылуулук энергиясына айланат, ал эми полимердик үлгүнүн энтропиясы азаят.

8.2. Полимерлердин эритмелери, эригичтиги, көбүү

Полимерлер төмөнкү молекулалуу заттарда эришет. Төмөнкү молекулалуу заттардын эритмелери сыяктуу эле, пайда болгон эритмеде полимердин макромолекулалары, термодинамикалык тең салмактуулукка жетишип, эриткичтин молекулалары менен

аралашып кетет. Бирок, макромолекулалардын чоң размерлери эритмелердин касиеттерине бир катар өзгөчөлүктөрдү пайда кылып, эригичтик процессин өзгөртөт. Эритмедеги чоң бөлүкчөлөрдүн болушу, эритменин коллоиддик касиеттерине окшогон, мисалы, мембрана аркылуу өтүү жөндөмдүүлүктөрү жок сыяктуу кассиеттерди пайда кылат. Полимердин эритмелери тең салмактуу эмес шарттарда лиофобдук коллоиддерге жакындап келет, мисалы, латекстер сыяктуулар. Полимердин молекуласы жана эриткичтин өз ара аралашышы ар дайым эркин энергиясынын азайышы менен жүрүп, ар кандай төмөнкү молекулалуу заттардын эритмелеринен айрымаланышпайт. Эгерде ийилгич келген узун полимердин молекуласы, эриткичтин кичине молекуласы менен аралашкандагы энтропиясы, идеалдуу аралашуунун энтропиясынан канчалык айрымаланып турса, полимердин молекуласы ошончолук ийилгич болуп саналат. Мунун себеби, ийилгичтиктин таасиринде полимердин макромолекуласынын бөлүкчөлөрү эритмеде белгилүү көз карандысыз кыймылга ээ болушат. Идеалдуу эритмелердин касиеттеринен айрымаланып, полимерлердин эритмелеринин үстүндөгү буусунун серпилгичтиги төмөндөп, термодинамикалык касиеттери да өзгөрүлөт. Бирок полимерлердин суюлтулган эритмесинде жогоруда көрсөтүлгөн айрымалуулуктар азайып барат да, полимердин чексиз суюлтулган эритмелеринде идеалдык эритмелердин закону, Вант-Гоффтун, Раулдун законуна туура келип калат. Эритменин ушул абалы полимердин молекулалык массасын аныктоодо колдонулат. Эриткичтин молекуласынын кыймылдуулугу, макромолекуланын кыймылдуулугунан жогору болгондуктан, башталышында эриткичтин молекулалары, полимердин молекулаларына тереңдеп кирип барып, алардын көлөмүн чоңойтуп эритет. Бирок, полимер

өзүнүн көлөмүн бир нечеге өзгөртсө да, формасын сактап калат. Бул процесс көбүү (набухание) деп аталып, кубулуштун башталышы заттын эриши болуп саналат. Эгерде төмөнкү молекулалык, массадагы заттар полимерде эресе, анда полимердик заттар көбө баштайт. Төмөнкү молекулалуу заттар, полимерде эригичтиги чексиз болсо, көбкөн полимер эрип бир аз убакыттан кийин полимердин чыныгы эритмеси пайда болот.

Полимерлердин эритмелери жана молекулалык массаны аныктоо

Полимерлердин аз концентрациялуу эритмесинде да, жогорку илешкектик касиетке ээ полимердин эритмесинде эриткичтин саны 20-30 % болсо, эритме механикалык касиеттери боюнча полимерге жакын болот. Полимердин мындай эритмелери жумшак жана серпилгич келишет. Ошондуктан полимерлерди төмөнкү молекулалык массадагы жумшарткычтар же пластификаторлор деп аташат. Полимердин эритмесине көбүрөөк кошулган эриткичтин саны, температуранын кеңири аралыгындагы полимердин аккычтыгын арттырат. Мисалы, мындай эритмелерге лактар жана клейлер кирет.

Полимерлердин суюлтулган эритмеси деп эриткичтеги макромолекулалар ортосунда кагылышуу болбогон абалды аташат. Полимердин суюлтулган эритмесин изилдөө менен полимердин молекулалык массасын, формасын жана полимердин түзүлүшү жөнүндөгү кошумча маалыматтарды алууга болот. Осмос басымын өлчөө жолу аркылуу молекулалык массаны аныктоо Вант-Гоффтун закону, полимерлердин эритмесине колдонууга негизделген.

$$\Pi = RT/M \cdot C$$

П- Осмос басымы.

R- газ туруктуулугу.

T- абсолюттук температура.

M- Эриген полимердин молекулалык массасы.

C- Эриген полимердин концентрациясы (г/см^3).

Бул закон чексиз суюлтулган полимерлердин эритмесине гана жарактуу болуп саналат. П/С келтирилген осмос басымы деп аталып концентрация $C \rightarrow 0$ умтулганда RT/M болот. Ошондуктан полимердин эритмедеги концентрациясын улам суюлтуп олтуруп ($P/C \rightarrow 0$) га жеткиришет. Бул метод боюнча молекулалык массаны аныктоо белгилүү молекулалык массадагы полимерлер үчүн гана жарактуу болот. Эгерде полимердин молекулалык массасы анчалык жогору болбосо, анын эритмеси осмометрдин мембранасы аркылуу өтүп кетет да, натыйжада анык эмес результат алынышы мүмкүн. Жогорку молекулалуу массадагы полимерлердин өтө суюлтулган эритмесинин осмос басымын өлчөгөндө өтө эле аз болуп калгандыктан, анын нөл концентрациясына экспрополировкалоо бир кыйла кыйындыкка турат. Ошондуктан осмометрдик метод боюнча молекулалык массасы $2 \cdot 10^4$ дөн 10^6 га чейин молекулалык массадагы полимерлер изилденет. Полимерлердин орточо молекулалык массасын аныктоодо эриткичтин тоңуу температурасынын төмөндөшү (криоскопиялык метод), эриткичтин кайноо температурасынын жогорулашы (эбулиоскопиялык метод), эриткичтин буусунун басымы, эритменин үстүндөгү абалы, макромолекулалык күчтүн талаада тең салмактуу таркалышы боюнча (седиментациялык тең салмактуулук) жана башка методдор колдонулат. Жогоруда аталган методдордун өздөрүнө мүнөздүү болгон өзгөчөлүктөрү жана кемчилдиктери бар. Ошондуктан алынган маалыматтар көп учурлада бири-бирине дал келишбейт. Мисалы, полимердин составында аз сандагы төмөнкү молекулалар

массадагы заттын болушу криоскопиялык метод менен полимердин молекулалык массасын аныктоодо сезилгич даражада таасир этип, полимердин молекулалык массасын төмөндөтүп берет. Ал эми тескерисинче осмометрдик метод боюнча молекулалык массаны аныктоодо эч кандай таасири болбойт. Полимердин полидисперсиялык эритмеси аркылуу жарыктын таркалыш методу менен полимердин молекулалык массасын аныктоо башка методдордон маалыматтарын аныктоодо тактыгы менен айрымаланат. Полимерлердин эритмеси андагы эриген макромолекулалардын концентрациясы менен айрымаланышы бизге белгилүү. Полимердин түрдүүчө концентрациядагы эритмелеринде жарыктын таркалышы түрдүүчө болот. Демек, түрдүүчө концентрациядагы эритмедеги жарыктын сынуу көрсөткүчү да түрдүүчө болору талашсыз. Демек, бирдей эмес концентрациядагы эритмеде жарыктын таркалышы да бирдей эмес болот. Жарыктын электромагниттик теориясы жарыктын эритме аркылуу таркалышын, эриген заттын молекулалык массасы менен байланыштырууга мүмкүнчүлүк берет.

Эритме аркылуу жарык нуру өткөн кезде, нурдун интенсивдүүлүгү жутулуу коэффициенти аркылуу төмөнкү теңдеме боюнча байланыштырылат:

$$J = J_0 e^{-2 \cdot X}$$

J_0 жана J жарыктын эритмеден өткөнгө чейинки жана өткөндөн кийинки X аралыгындагы интенсивдүүлүгү.

Жутулуу коэффициенти χ жана молекулалык массасы ортосундагы байланыш төмөнкү теңдеме аркылуу берилет:

$$H(C/\chi)c \rightarrow 0 = 1/M$$

Чексиз суюлтулган эритме үчүн теңдеме төмөнкүчө болот:

$$\chi = HcM$$

$$M_y \text{нда } H = 32\pi^3/3N_0 \cdot \rho^2/\lambda^4 \cdot (dn/dc)^2$$

N_0 – Авагадро саны;

ρ – эриткичтин сынуу көрсөткүчү;

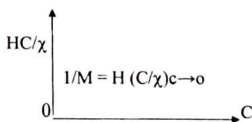
n – эритменин сынуу көрсөткүчү;

λ – вакуумдагы жарык толкунун узундугу;

c – концентрация.

Нтын чоңдугу гомологиялык катардагы бардык полимерлер үчүн турактуу болуп саналат.

Жарыктын таркалышы боюнча молекулалык массаны аныктоо үчүн ар түрдүү концентрациядагы суюлтулган бир катар эритмелер үчүн жутулуу коэффициенти χ маанисин табышып $H(C/\chi)$ тын концентрациясы C -га көз карандылыгы боюнча график түзүшөт. (1-сүрөт.)



8. 1. сүрөт. Жарыктын таркалышы концентрацияга көз карандылыгы боюнча полимердин молекулалык массасын аныктоо.

Бул метод боюнча массасы 10.000 ден жогору болгон полимерлердин молекулалык массасын аныктоого болот. Эгерде изилденүүчү полимер полидисперсиялуу болсо, анда алардын чексиз суюлтулушунда төмөнкү катышты канааттандырат.

$\chi = \sum c_i \cdot M_i$, ал эми бардык эритме үчүн катыш $\chi = H \cdot M$ болот.

Эритмедеги бир нече заттардын аралашмасынын жутулуу коэффициенти бир компоненттин жутулуу коэффициентинин суммасына барабар.

$$\chi = \sum_i \chi_i$$

Мындан биз төмөнкүнү табабыз:

$$Hc\bar{M} = \sum_i HcM_i \text{ же}$$

$$\bar{M} = \sum_i c_i / c \cdot M_i = \sum w_i M_i = \sum n_i M_i^2 / \sum_i n_i M_i ; w_i = c_i / c$$

i - биринчи фракциядагы полимердин молекуласынын салмактык үлүшү.

Ушул жол менен табылган сан, полимердин орточо молекулалык массасы деп аталат. Полимерлердин молекулалык массасын аныктоодогу кең интервалдагы эң кеңири таралган методдорго вискозиметрия методу болот. Бул метод эритменин илешкеектиги, эриген полимердин молекулалык массасына көз каранды экендигине негизделген. Полимердин эритмесинин илешкеектиги η эриткичтин илешкеектиги η_0 дөн жогору болот.

$$\eta - \eta_0 / \eta_{ys}$$

Эритменин аздыр-көптүр илешкеектигинин жогорулашы эритменин салыштырмалуу илешкеектиги η_{ys} деп аталат. Салыштырма илешкектиктин концентрацияга болгон катышы чексиз суюлтулган эритменин келтирилген илешкеектиги деп аталып, молекулалык масса менен төмөнкү теңдеме аркылуу байланыштырылат.

$$[\eta] = (\eta_{ys} / c) c \rightarrow 0 = KM^a$$

K - жана a гомологиялык катардагы полимерлер үчүн турактуу болуп саналат. Полидисперсиялык эритмедеги эриген полимердин молекулалык массасы төмөнкү теңдеме менен туюнтулат.

$$\eta_{ys, i} = KM^a i C_i$$

Жогоруда көрсөтүлгөн полимердин эритмелеринин касиеттери, төмөнкү молекулалуу кошулмалардын эритмелеринин касиеттеринен кескин түрдө айрымалана тургандыгын көрсөтөт. Илимдин бул бөлүгү полимерди түрдүү тармактары боюнча иштетүүдө чоң мааниге ээ. Мисалы, булаларды, пленкаларды жана клейлерди иштетүүдө, ошондой эле жандуу организмдеги биологиялык процесстердин жүрүшүн үйрөнүүдө жана

макромолекулалардын структурасын физикалык жактан изилдөөдө чоң жардам берет.

Полимерлердин электрдик касиеттери

Полимерлер электрдик касиеттери боюнча үч топко бөлүнүшөт:

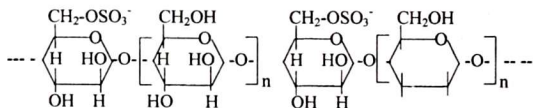
1. Диэлектриктер,
2. Жарым өткөргүчтөр
3. Полиэлектролиттер.

Диэлектрикдик касиетке ээ болгон полимерде эркин иондор жана атомдун ядролору менен начар байланышкан электрондор электр талаасынын таасиринде жылышууга жөндөмдүү болушат, бирок туруктуу электр тогун өткөрүшбөйт. Бул диэлектриктик касиетке ээ болгон полимерлердеги заряддардын аз гана термелүүсү өзгөрүлмө токтун өтүшүн камсыз кылат. Полимердик диэлектриктердеги электрондордун жана атомдордун ядролорунун жылышы, электр талаасынын таасири астында диэлектриктердеги туруктуу диполдук моменттеринин бурулушунун натыйжасында диэлектрикте жылышкан токтун пайда кылып, ал болсо электрдик чынжырдын туюкталышын пайда кылат. Туруктуу ток үчүн диэлектрдик касиетке ээ болгон полимерлердин белгилүү сандагы өзгөрүлмө токтун өткөрүшүнүн себебин жогоруда көрсөтүлгөндөр аркылуу түшүнсө болот. Диэлектрдик өзгөрүлмө токтун өткөрүшүнүн дагы бирден бир себеби болуп, алардын диэлектрикдик туруктуулугунун чоңдугуна байланыштуу болот. Диэлектрдик туруктуулугунун мааниси канчалык чоң болсо, поляризацияланышы жана өзгөрүлмө электр тогунун өтүшү да өсөт. Ошондуктан диэлектрдик туруктуулукту кээде диэлектрикдик өткөргүчтүгү деп да аташат. Полярдуу заттардын диэлектрикдик туруктуулугунун маанисин билүү, диполдук молекулалардын эркин термелүүсү жана чөйрөнүн бул термелүүгө каршылык көрсөтүүсү жөнүндөгү маалыматтардын негизинде заттын механикалык

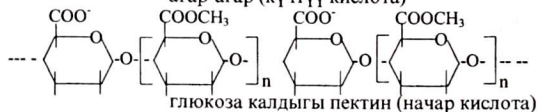
касиеттеринин байланышы боюнча корутунду чыгарууга болот. Эгерде полимердин массасына 30% туура келген ар кандай композицияларды, мисалы, ышты графит же майдаланган металдардын порошогун кошсо, анда полимердин электр өткөргүчтү.ү күчөйт. Өнөр жайдын түрдүү тармактарында электр тогун өткөргүч полимердик материалдардан ар кандай жылыткыч элементтердин даярдалышы мына ушул кубулушка негизделген. Поливинилен, полифенилен жана полиакрилонитрилден жасалган материалдардын жарым өткөргүчтүк касиеттери макромолекуладагы тутумдашкан кош байланыштардын болушу менен түшүндүрүлөт. Тутумдашкан кош байланыштары болгон системанын n - электрондорун дүүлүктүрүү үчүн анчалык көп энергиянын сарпталышы зарыл эмес. Чынжырда тутумдашкан кош байланыштар канчалык узун болсо n - электрондордун дүүлүгүүсү ошончолук жеңил болот. Көпчүлүк учурда изилденген полимердеги дүүлүккөн электрондорду, макромолекуланын составындагы аралашмалар кармап калышат. Ушунун натыйжасында атомдордун тышкы валенттик катмарында бош - эркин орбиталдар калып кетет. Бул бош катмар орбиталдагы «тешик» деп аталып, электрондор ошол «тешикти» ээлешет. Бул абал макромолекулада өз кезегинде «тешиктин» ток өткөргүчтү пайда кылат. Полимерлердин бардыгы электр тогун өткөрүү үчүн, электрондор бир молекулалык чынжырдан башка чынжырга өтүү керек, андыктан, макромолекула иреттелген сызыктуу түзүлүштө же кристаллдык абалда болушу керек. Жарым өткөргүчтүк касиетке ээ болгон полимерлер жылуулукка туруктуулугу, каталитикалык жактан активдүүлүгү менен айрымаланышат. Көпчүлүгү полимеризация реакциясында эффективдүү ингибиторлор (реакциянын ылдамдыгын токтотуучулар) болушат.

8.3. Полиэлектролиттер

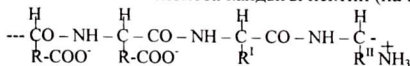
Физиологиялык жактан чоң мааниге ээ болгон бир нече жаратылыш полимерлери биз карап өткөн жогорку молекулалуу кошулмалардан айрымаланып, составында ионогендик $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$ группалары болот. Бул полимерге белоктор, нуклеин кислоталары жана пектиндик заттар кирет. Түзүлүшү боюнча «торчо» абалындагы эч кандай эриткичтерде эрибеген ионогендик группалары бар ион алмашкыч чайырлар техникада чоң мааниге ээ. Мисалы, аларга:



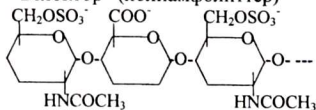
агар-агар (күчтүү кислота)



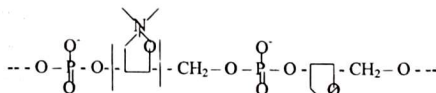
глюкоза калдыгы пектин (начар кислота)



Белоктор (полиамфолиттер)



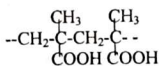
Хондронтинкүкүрт кислота



Рибоза калдыгы

Рибонуклеин кислотасы.

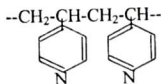
Жогоруда көрсөтүлгөн полимердик заттар эриткичтерде эригенде, же полярдык эриткичтерде көбкөн абалында электролиттик диссоциацияга учурагандыктан полиэлектролиттер же полимердик электролиттер деп аталышат. Макромолекуладагы ионогендик группалардын касиеттерине карата күчтүү же начар полимердик кислоталар, негиздер же туздар деп ажыратышат. Макромолекуласынын составында кислоталык жана негиздик группалар кезектешип жайланышкан амфотердик полимерлер, полиамфолиттер да кездешет. Бул жаратылыш полимерлери – электролиттердин түзүлүшү абдан татаал болгондуктан, көпчүлүк эксперименттик изилдөөлөр кезинде составында кислоталык, негиздик же туз сыяктуу группалары болгон белгилүү синтетикалык полимерлер менен алмаштырышат. Андыктан составында ионогендик, кислоталык же негиздик группалары бар мономерлерди полимеризация реакциясына киргизишип сополимерлерди алышат. Составында ионогендик группалары болгон макромолекулаларды ароматтык жаратылышка ээ болгон полимерлердин составына киргизүү абдан жеңил болот. Мисалы, ушундай полиэлектролиттерге төмөнкүдөй кошулмалар кирет.



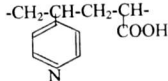
Полиметакриловая кислота



Поливинил-N-бутилпиридиний-бромид



поливинилпиридин



винилпиридин жана акрил кислотасынын сополимери

Жогоруда синтезделип алынган белгилүү үлгүдөгү полимердик электролиттердин жардамында, жаратылыштагы түзүлүшү боюнча татаал болгон полимердин касиеттерин үйрөнүүдө, полимердик электролиттердин негиздери иштелип чыгылды.

8.4. Эритмедеги полимерлердин касиеттерин физикалык методдорду колдонуу менен изилдөө

Акыркы мезгилдерде өнөр жайлардын бардык тармактарында жогорку молекулалуу кошулмалардын (полимерлердин) колдонушуна байланыштуу бул заттардын түзүлүшү кызыктырды. Полимердик заттардын түзүлүшүн аныктоодо химиялык методдон башка да физикалык методдордун ичинен инфракызыл спектроскопия мотоду кеңири колдонула баштады. Жөнөкөй молекулалардын спектрлери үчүн аныкталган негизги закон ченемдүүлүктөр жана көп атомдуу молекулалардын термелүү спектрлеринин теориялык анализдеринин негизинде эч кандай чектөөлөрсүз эле жогорку молекулалуу кошулмалардын түзүлүшүн да аныктоо мүмкүн экендиги табылды. Ошондой болсо да бир полимердин спектрин чечмелөөдө өзгөчө теориялык анализ талап кылынат. Себеби полимерлердин спектрлери башка көп атомдуу жөнөкөй молекулалардын спектрлерине салыштырганда көп эле айрымачылыктары болот. Кристаллдык полимердин молекуласынын термелүү спектри негизинен элементардык кристаллдык торчого кирген атомдордун саны жана анын симметриясынын касиеттери менен аныкталат. Полимердин кристаллдык торчосу көбүнчө жогорку молекуланын бир же бир нече элементардык звенолорун кармайт. Ал эми полимердин элементардык звеносу же мономердин спектри жакшы изилденген. Ошондуктан, кристалл

абалындагы полимерлердин термелүү спектрлерине, алардын молекулалык массасына карабастан эле эсептөө жана чечмелөө жүргүзүлөт. Демек, полимеризация жана поликонденсация реакциялары аркылуу синтезделген жогорку молекулалуу кошулмалардын түзүлүштөрүн инфракызыл спектроскопия методу аркылуу чечмелөөгө мүмкүндүк берет. Инфракызыл спектроскопиянын жардамында полимерлердин түзүлүшүн аныктоо үчүн төмөнкү суроолорду аныктоо керек:

- 1) Полимердин түзүлүшүндөгү белгилүү группалардын мейкиндиктик түзүлүшүн аныктоо;
 - 2) Полимердин стереорегулярдуулугун аныктоо;
 - 3) Кристаллдуулук даражасын аныктоо;
 - 4) Полимеризация процессин изилдөө жана каучуктун микроструктурасын аналитикалык жол менен аныктоо;
 - 5) Сополимерлердин составын анализдөө жана полимердин бутактануу даражасын аныктоо;
 - 6) Полимерлерге ар кандай агенттерди таасир этүүдө алардын түзүлүшүндөгү өзгөрүүлөрдү изилдөө мисалы: окистенүүсү, иондоштургуч нурлануусу, механикалык ажыроосу, созулусу ж.б.;
 - 7) Полимерлердин айнектик абалынан жогорку серпилгичтик абалына өтүү процессин изилдөө;
 - 8) Полимердин эритмедеги жана башка абалдарын изилдөө.
- Жогоруда көрсөтүлгөн суроолордун кес бирлеринин маанисине кыскача токтолуп көрөлүк.

8.5. Полимерлердин кристаллдануу даражасын аныктоо

Кристаллдык полимерлердин ИК-спектрлери аморфтук полимерлердин ИК-спектрлеринен төмөнкү белгилери боюнча айрымаланышат.

- 1) Кристаллдык полимерлердин макромолекуласында өзүнчө звенолору бири бири менен өз ара аракетте болгондуктан кее бир термелүү жыштыктары бир нече компонентерге ажырап кеткен.
- 2) Кристаллдык уячанын симметрияларынын касиеттерине байланыштуу кее бир термелүү жыштыктары спектрде активдүү эмес болуп калышат.
- 3) Аморфтук түзүлүштөгү полимерлердин термелүү спектрлеринде кее бир жутулуу тилкелер жалаң гана аморфтук полимерлерге таандык болуп чыгат.

ИК - спектрдеги жутулуу тилкелердин интенсивдүүлүгүн өлчөө аркылуу полимерлердин канча проценти кристаллдык түзүлүштө же аморфтук полимердин үлүшү канча процентке барабар экендигин аныктап алууга болот.

Каучуктардын макроструктурасын аныктоо

Каучуктардын макроструктурасын аныктоо техникада практикалык чон мааниге ээ. Түзүлүшү боюнча 1,4 - цис абалындагы гевея дарагынан алынган полиизопрен каучугунун ИК – спектриндеги жутулуу тилкесинде орточо интенсивдүүлүгү 840 см^{-1} ге барабар. 1,4-транс абалындагы гутта качугу физикалык касиети боюнча α - жана β - кристаллдык жана аморфтук түзүлүштө болушуп, ИК- спектрде аморфтук формасынын жутулуу тилкеси 840 см^{-1} аралыкта көрүнөт. Эмульсиялык полимеризация реакциясынын негизинде синтезделген полиизопрен каучугунун

ИК-спектринде үч интенсивдүү жутулуу тилкелери көрүнөт. Алар 840см^{-1} , 887см^{-1} жана 909 см^{-1} . Биринчи жутулуу тилкеси макромолекуланын 1,4-абалындагы кошулмага таандык болсо, ал эми экинчи жана үчүнчү тилкелер 1,2 жана 1,3 абалындагы кошулмаларга туура келүүчү винилдик жана изопропенилдик кошулмалар болуп саналышат. Ушул изилдөөлөрдүн натыйжасында синтетикалык изопрен каучугу гевея жана гутта каучугунан айрымаланаат.

8.6. Жогорку молекулалуу кошулмалардын эрүү процесси

Жогоку молекулалуу кошулмалардын эритмесин даярдоо үчүн, молекулалык эритмени пайда кылуучу эриткичти тандоо керек. Эриткич «жакшы» же «жаман» экендигин эритменин ар кандай физикалык касиеттери боюнча аныкташат. Полимерлердин эритмелери үчүн турбодиметрдик титрлөө кезинде, жакшы эриткичтери көп санда чөкмө чөктүргүчтү талап кылат. Мындай эритмелердин илеешкектиги жогору болуп, осмос басымы концентрацияга көз каранды болот. Шульц жана Долля эритмедеги полимердин концентрациясынын осмос басымына көз карандылыгын көрсөткөн графикти сунуш кылышкан (8.1 сүрөт). Ал эми Шульц бир нече полимерлер үчүн эриткичтерди сунуш кылган (8.1, 8.2. таблицалар). 8.2.-таблицада полистирол циклогександа эрисе, ал эми n-гептанда көбөт. Ошондой эле таблицада эриткичтин жөндөмдүүлүгү эске алынбастан бир нече полимерлер үчүн эриткичтер көрсөтүлгөн. Полимерлердин эритмелери алынгандан кийин эритме чыныгы эритмеби же коллоиддик эритмеге кирери аныкталат.

Таблица 8.1.

Щульц боюнча полистирол үчүн эриткичтердин классификациясы
(эриткичтик жөндөмдүүлүгүнүн азайышына карай)

Эриткич	Абалы	$V \cdot 10^3$	$Z, \cdot 10^3$	γ^* (н-гептан) турбодиметри - калык титрлөө	Эрүү жылуулуг у ккал/г
Хлороформ	Эритме	2,07	11,2	0,765	-4,4
Бензол	Эритме	1,73	11,0	0,670	-3,69
Толуол	Эритме	1,47	10,1	0,646	-3,99
Этилацетат	Эритме	0,47	5,2	0,597	-2,62
Циклогексан	Эритме	0,42	4,9	0,167	+0,59
н-гептан	Гель (чөкмө чөктүргүч)	< 0	---	---	---
Метанол	---//---	« 0	---	---	---

А) Турбодиметрикалык титрлөө кезинде эритмедеги полимердин концентрациясы 5г/л чөкмө чөктүргүч н - гептан, температура 35°C, полимердин молекулалык массасы 200.000

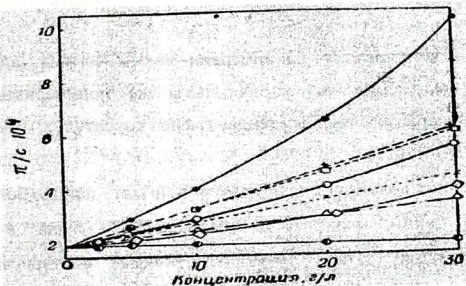
Таблица 8.2.

Жогорку молекулалуу кошулмалар үчүн кээ бир
эриткичтер.

Полимерлер	Эриткичтер
Карбоцептик полимерлер	
Полиэтилен	Жылытууда: жогорку температурада кайноочу жыпар жыттуу углеводороддор (мисалы, декалин)
Поливинилхлорид	Циклогексан, метилциклогексанон, тетрогидрофуран, нитробензол, начар эриткичтер: диоксан, метилэтил кетон,
Хлордонгон поливинилхлорид	Ацетон, бензол, толуол, циклогексанон, тетрагидрофуран, диоксан, метиленхлорид, хлороформ, хлорбензол.

Полистирол	Хлороформ, метиленхлорид, бензол, толуол, о-ксилол, М-ксилол, төртхлордуу углерод, тетрагидрофуран, диоксан, бутилацетат, этилацетат, татаал эфирлердин аралашмасы.
Поливинилацетат	Органикалык эриткичтердин көпчүлүгү (бензол, декалин, ди этил эфири жана спирттерден башкасы)
Поливинилиденхлорид	Жылытууда: циклогексанон, 0-дихлоробензол, тетрагидрофурил спирти.
Поливинилкарбозал	Хлороформ, тетрахлорэтан, хлорбензол, диоксан, циклогексанон, бензолацетат.
Поливинилспирт	Суу, глицерин, гликоль
Поливинилформаль	Хлороформ, дихлорэтан, этиленхлоргидрин, трихлорэтанол, бензил спирт, тетрагидрофуран диоксан, метилциклогексанол.
Поливинилацеталь	Хлор кармоочу углеводороддор; спирттер, кетондор, татаал эфирлер, тетрагидрофуран, диоксан, ацеталдар.
Поливинилметил – жөнөкөй эфири	Органикалык эриткичтер (бензинден башкасы)
Поливинилэтил – жөнөкөй эфири.	Бардык органикалык эриткичтер.
Поливинилбутил – жөнөкөй эфири.	Бардык органикалык эриткичтер (метил, этил спирт, ацетон, этилацетон жана татаал эфирден башкасы).
Политрифтор – хлорэтилен	Жылытууда О- хлорбензил-трифторид, фтордолгон тетра – жана пентахлорпрапан.
Поливинилпирролидон	Суу, спирттер, метиленхлорид, ацетон, глорогидрин, сүт кислотасынын эфирлери.
Полиметиметакрилат	Хлороформ, бензол, диоксан, тетрагидрофуран, толуол, ацетон.
Полиакрилонитрил	Концентрацияланган H_2SO_4 , жылытууда: диметил формаид, бутирлактон.
Поликонденсация жана баскычтуу полимеризация методдору аркылуу синтезделген продуктылар:	
Найлон–6 (капрон, перлон)	Концентрацияланган H_2SO_4 жана кумурска кислотасы.

Найлон-6,6	Фенол, м- крезол,
Полиуретат	о-дихлорбензол, нитробензол
Сополиамиддер	Найлон-6, найлон-6,6 үчүн эриткичтердин баарысы.
Полиэфирлер (алифатикалык 1,2-негиздүү кислоталардын эфирлери)	Хлороформ, хлорбензол, метилен хлорид, диоксан, тетрагидрофуран, толуол, бензол, нитробензол.
Полиэфирлер (жыпар жыттуу бир-эки негиздүү кислоталардын эфирлери)	Концентрациялангын H_2SO_4 жылытууда: фенол, м-крезол, ксилол, дифенил, нафталин, а-метилнафталин, нитробензол.
Жаратылыш полимерлери жана алардын туундулары	
Целлюлоза	Жез аммиак эритмеси, тетраэтил аммонийдик негиз.
Экинчилик ацетил целлюлоза	Ацетон, уксусноэтил эфири, тетрагидрофуран, диаксон, метиленхлорид – спирттин аралашмасы, нитрометан, м –крезол, фенол, диметилформалид
Триацетат целлюлоза	Циклогексанон, кумурска кислота, диоксан, хлороформ, метиленхлорид.
Целлюлозанын нитраты.	Татаал эфирлер, этил эфир менен этил спиртинин аралашмасы, ацетон.
Амилопектин жана гликоген	Суу
Амилопектиндин үч ацетаты же гликогендики	үч ацетат, целлюлозаныкы сыяктуу
Каучук	Бензин, бензол, толуол, ксилол, татаал эфирлер, кетондор, хлордонгон углеводороддор.
Хлоркаучук	Ацетон, татаал эфирлер, бензол, толуол, хлороформ, дихлорэтан, циклогексан, жөнөкөй эфир тетрагидрофуран, диоксан.



Сүрөт 8.1. Шульц жана Долля боюнча молекуланын массасы 128.000 болгон полиметилметакрилаттын түрдүү эриткичтеги түрдүүчө болгон концентрациядагы эритменин осмос басымы.

+ хлороформ; + бензол; □ - диаксон, 0-тетрогидрофуран,
 Х - толуол, Δ - ацетон, - диэтилкетон, О-М- ксилол.

Эримедеги полимерлердин касиеттерин физикалык методду колдонуу менен изилдөө.

А) Турбодиметрикалык титрлөө.

Полимердин эригичтиги анын молекулалык массасына көз каранды болот. Шульц боюнча туруктуу температурада жана концентрацияда эритмеге чөкмө чөктүргүчтү таасир этип, пайда болгон чөкмөдөн полимердин молекулалык массасын аныктоого болот. Турбодиметрикалык титрлөө аркылуу полимердин молекулалык массасын аныктоо, негизги методдордон болуп саналат. Ал үчүн эң мурда полимердин молекулалык массасы чөкмө болуп чөгүүсүнө көз каранды болгон ар бир полимер үчүн колибирлөөчү ийри сызыкты алуу керек. Полимердин эриткичтиги (с) эритмеге кошулган чөкмө чөктүргүч (γ) көз каранды экендиги төмөнкү формула аркылуу туюнтулат:

$$\text{Inc} = a - b \gamma \quad (1)$$

a жана b – константалар. Полимердин чөкмө чөгүүсү, анын молекулалык массасына көз карандылыгы же полимеризация реакциясынын даражасы төмөнкү теңдеме менен көрсөтүлөт.

$$\gamma^* = \alpha + \beta / P^m \quad (2)$$

γ^* - эритменин көлөмдүк үлүшүндөгү чаңгылт пайда болуу мезгилиндеги чөкмө чөктүргүчтүн мааниси; α - жана β - эритмедеги эриген затка, эриткичке, чөкмө чөктүргүчкө, температурага, жана концентрацияга көз каранды болгон константалар. P^m полимеризация даражасы. m - көрсөткүчү эритмедеги макромолекуланын формасы боюнча аныкталат.

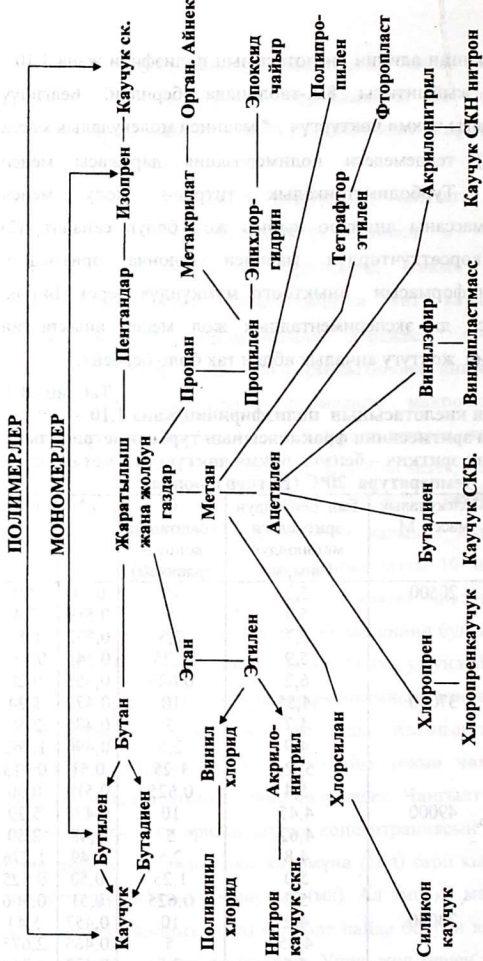
Мисалы, түз чынжырлуу формадагы макромолекулалар - целлюлоза үчүн $1g$ барабар. Ал эми m -тегерек же бутакталган полимерлер үчүн $0,6$ га чейин азаят. Иштеген кезде, таза, бир түрдүү үлгү менен иштөө керек. Себеби, титрленген кезде чаңгылттын пайда болуу точкасы анык болбой калышы мүмкүн. Иштөө принциби төмөнкүчө: $0,1$ г. тазаланган затты 10 мл. эриткичте эритип, бул эритмеден 5 мл. алып, ага чөкмө чөктүргүчтү кошуп, көлөмү 10 мл. ге чейин суюлтушат. Андан кийин бул эритмеден 5 мл. алып, аны 10 мл. ге чейин суюлтат. Мына ушундайча жол менен эритмедеги полимердин концентрациясынын азайышы аркылуу изилденүүчү заттын эритмесин даярдашат. Алынган эритмени $20^\circ C$ термостатта кармап, андан кийин аны чөкмө чөктүргүч менен чаңгылт пайда болгонго чейин титрлешет. Чаңгылт пайда болгон кездеги эритмедеги эриген заттын концентрациясын (C_{tr}) аныктоо үчүн, эритменин баштапкы көлөмүнө (5 мл) сарп кылынган чөкмө чөктүргүчтүн көлөмүн кошушат (мл). Ал эми γ^* маанисин чөкмө чөктүргүчтүн колумун (мл) чаңгылт пайда болгон кездеги жалпы көлөмгө бөлүү менен аныкташат. Ушул жол менен иштелген төрт

жолу фракцияланган адипин кислотасынын полиэфирини жана 1,10 - декандиолдун жыйынтыгы 8.3.-таблицада берилди. Белгилүү концентрациядагы чөкмө чөктүргүч γ^* мааниси молекулалык масса менен же (2) теңдемедеги полимеризация даражасы менен байланышкан. Турбодиметрикалык титрлөө жолу менен молекулалык массаны аныктоо кыйыр жол болуп саналат. (2) теңдемедеги көрсөткүчтөрдүн мааниси боюнча эритмедеги полимерлердин формасын аныктоого мүмкүндүк берет. Бирок, ошондой болсо да эксперименталдык жол менен аныкталган көрсөткүч m -дин жоктугу анчалык абдан так боло бербейт.

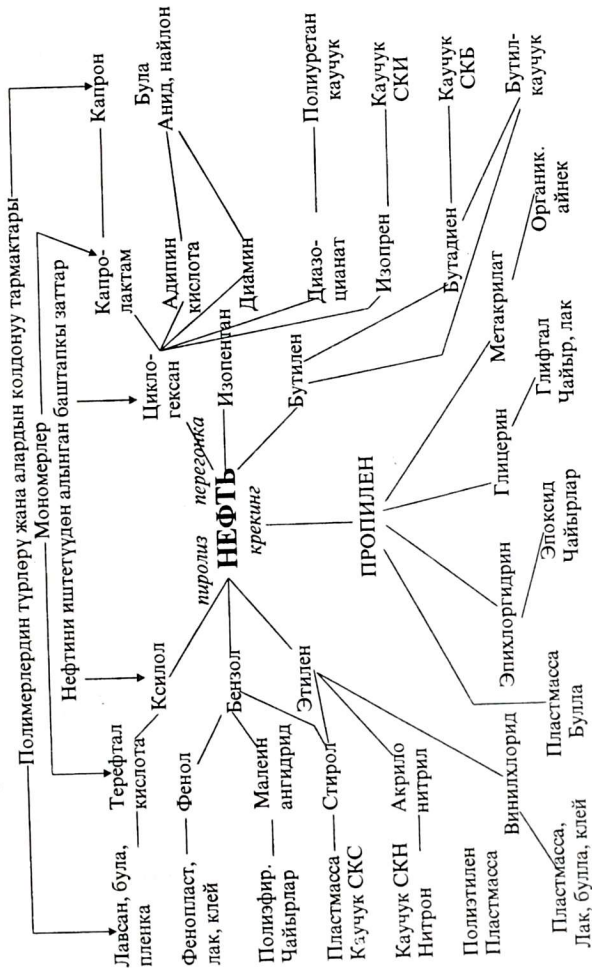
Таблица 8.3.

Адипин кислотасынын полиэфиринин жана 1,10 - декандиолдун эритмесинин фракциясынын турбодиметрикалык титрлениши; эриткич – бензол, чөкмө чөктүргүч – метанол; температура 20°C (Батцер боюнча)

№ фракция	Молекулалык масса М	5мл бензолдун эритмедеги метанолдун саны, мл	С (баштапкы концентрациясы)	γ^*	Стг
2	20500	5,2	10	0,51	4,9
		5,4	5	0,519	2,4
		5,7	2,5	0,532	1,17
		5,9	1,25	0,541	0,575
		6,2	0,625	0,553	0,28
5	37000	4,55	10	0,477	5,24
		4,7	5	0,485	2,58
		4,9	2,5	0,496	1,262
		5, 2,	1,25	0,51	0,613
		5,4	0,625	0,519	0,30
8	49000	4,45	10	0,471	5,29
		4,62	5	0,48	2,60
		4,8	2,5	0,49	1,276
		5,0	1,25	0,50	0,625
		5,2	0,625	0,51	0,306
9	73000	4,2	10	0,457	5,44
		4,35	5	0,465	2,675
		4,5	2,5	0,473	1,315
		4,6	1,25	0,479	0,651



Сүрөт 7. Жаратылыш жана жолбун газдардын полимерлерди синтездөөнүн схемасы



Сүрөт 8. Нефтиден полимерлерди синтездөөнүн схемасы



Сүрөт 9. Таш көмүрдү иштетүүдөн полимерлерди синтездөөнүн схемасы

Адабияттар

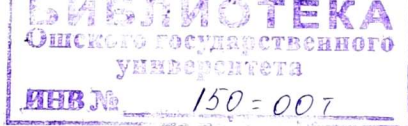
1. А.М. Шур. Высокомолекулярные соединения. Москва. 1988.
2. А.А. Стрепихеев В.А. ДЕРЕВИЦКАЯ Основы химии высокомолекулярных соединений. М. 1961.
3. И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. Химия и физика полимеров. М. 1989.
4. С.А. Гликман. Введение в физическую химию высокополимеров. Изд. Саратовского университета. 1959.
5. В.А. Кабанова. Практикум по высокомолекулярным соединениям. М. 1985.
6. Г. Батцер. Введение в химию высокомолекулярных соединений. М. 1960.
7. Ю.Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, В.Н. Кашаева. Введение в химию полимеров. М.1988.
8. А.А. Берлин, В.В. Коршак. Успехи химии полимеров. Изд. М.1966.
9. Б.И. Степанов. Рассказы о больших молекулах. М. 1961.
10. В.В. Коршак. Развитие химии высокомолекулярных соединений в СССР. Изд. Наука. М. 1967.

Авторлордон сөз башы.....	3
Кириш сөз.....	5

Глава 1. Жогорку молекулалуу кошулмалардын химиясына жалпы түшүнүк.....	6
1.1. Жогорку молекулалуу кошулмалардын классификациясы.....	12
1.2. Полимерлердин түзүлүштөрү.....	21
1.3. Полимерлердин түзүлүштөрүн изилдөө методдору.....	30
1.4. Спекталдык анализдер. УФ – спектроскопия.....	32
1.5. Полимерлердин түзүлүшүнө таасир этүүчү эффе­ктердин түрлөрү.....	37
Глава 2. Полимерлерди синтездөө жолдору.....	45
2.1. Чынжырлуу полимеризация.....	48
2.2. Радикалдуу полимеризация.....	51
2.3. Иондук (катиондук, аниондук) полимерлешүү реакциясы.....	59
2.4. Стереорегулярдуу полимерлер.....	65
2.5. Баскычтуу полимеризация	68
2.6. Шакекче түзүлүштөгү кошулмалардын сызыктуу полимерлерге айланышы.....	71
2.7. Үч мүчөлүү циклдик кошулмалардын полимеризацияланышы.....	77
2.8. Поликонденсация реакциясы.....	78
2.9. Биргелешкен полимеризация жана поликонденсация	81
2.10. Полимерлешүү даражасынын өзгөрбөөсү менен жүргөн химиялык реакциялар.....	84
2.11. Полимерлешүү даражасынын жогорулашы менен жүргөн химиялык реакциялар.....	86
2.12. Полимерлердин же макрорадикалдардын өз ара аракеттениши.....	91
2.13. Орусияда жогорку молекулалуу кошулмалар химиясынын өсүү жолдору.....	92
2.14. Мономерлерди синтездөө.....	94
2.15. Заттардын түзүлүштөрү менен байланышкан полимеризациялануу жөндөмдүүлүктөрүнүн закон ченемдүүлүктөрүн изилдөө.....	95
2.16. Радикалдуу теломеризация реакциясы.....	100
2.17. Координациялык полимерлер	102

Глава 3. Техникада полимеризация жана поликонденсация реакцияларынын жүргүзүлүш жолдору.....	106
3.1. Блоктук же массадагы полимерлешүү реакциясы.....	106
3.2. Эритмедеги полимерлешүү реакциясы.....	107
3.3. Эмульсиялык полимерлешүү реакциясы.....	107
Глава 4. Карбоцептик полимерлер.....	117
4.1. Полимерлердин функционалдык группаларындагы реакциялар.....	117
4.2. Углеводороддордун галогендик туундулары.....	121
4.3. Спирттер жана алардын туундулары.....	122
4.4. Альдегиддер жана кетондор.....	125
4.5. Амндер жана нитрокошулмалар.....	127
4.6. Карбон кислоталар.....	128
4.7. Карбон кислоталарынын амиддери.....	132
4.8. Карбон кислотасынын нитрилдери.....	132
4.9. Чексиз каныкпаган углеводороддор. Каучуктар.....	134
4.10. Фторкаучук	140
Глава 5. Гетероцептик полимерлер.....	143
5.1. Азот кармоочу полимерлер. Белоктор.....	149
5.2. Блок сополимерлер.....	155
5.3. Кремний органикалык полимерлер.....	157
Глава 6. Жогорку молекулалуу кошулмалардын кээ бир өкүлдөрү жөнүндө кыскача маалыматтар.....	160
6.1. Карбоцептик полимерлер.....	160
6.2. Чектүү углеводороддор.....	161
6.3. Углеводороддордун галоиддик туундулары.....	165
6.4. Спирттер жана алардын туундулары.....	167
6.5. Амндер.....	170
6.6. Карбон кислоталары жана алардын туундулары.....	171
6.7. Чексиз углеводороддордун туундулары.....	176
6.8. Чексиз углеводороддордун галоиддик туундулары.....	182
6.9. Жыпар жытуу углеводороддор.....	183
6.10. Ион алмашкыч чайырлар. Иониттер.....	185

Глава 7. Полимерлердин деструкциясы.....	195
7.1. Химиялык деструкция реакциялары.....	196
7.2. Окистенүү деструкция реакциясы.....	200
7.3. Физикалык-механикалык деструкциялар.....	204
Глава 8. Полимерлердин физикалык абалынын өзгөчөлүктөрү.....	224
8.1. Жогорку серпилгичтик деформациясынын термодинамикалык теориясы.....	228
8.2. Полимерлердин эритмелери, эригичтиги, көбүү.....	231
8.3. Полиэлектролиттер.....	240
8.4. Эритмедеги полимерлердин касиеттерин физикалык методдорду колдонуу менен изилдөө.....	242
8.5. Полимерлердин кристаллдануу даражасын аныктоо.....	244
8.6. Жогорку молекулалуу кошулмалардын эрүү процесси.....	245
Адабияттар.....	255



Жапаров Т.Ж., Жапаров Ө.Т.

ЖОГОРКУ МОЛЕКУЛАЛУУ
КОШУЛМАЛАРДЫН ХИМИЯСЫ

Жогорку окуу жайларынын
студенттери үчүн окуу китеби

Корректор: Эргешова Т.
Компьютерная верстка: Жапаров Ө.Т.

Басууга берилди: 07.05.2008.

Формат: 60x84 1/16
Буйрутма: №21

Көлөмү: 16,125 б.т.
Нускасы: 500 даана.

ОшМУ, "Билим" редакциялык-басма бөлүмү
Ош шаары, Ленин к., 331, каб.135., тел.: 7.20.61

