AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİNİN NƏZDİNDƏ
SUMQAYIT DÖVLƏT TEXNİKİ KOLLECİ

«Analitik nəzarət metodları-2»

fənnindən mühazirələr

Orta ixtisas təhsili müəssisələrində
fənnin tədrisi üçün nəzərdə tutulub

Tərtib edən: Hüseynova Lamiyə Vahid qızı

SUMQAYIT-2020

Yüksəkmolekullu birləşmələr haqqında məlumat

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

Yüksəkmolekullu birləşmələr bizi əhatə edən ətraf mühitdə - canlı və cansız təbiətdə geniş yayılmışlar. Bu maddələrin tarixi insan cəmiyyətinin tarixi qədər qədimdir, çünki insanlar bu maddələrin tərkibi və quruluşu haqqında ən elementar təsəvvürə malik olmadıqları dövrlərdə belə onlardan öz həyati ehtiyacları üçün geniş miqyasda istifadə etmişlər. Yun, pambıq, dəri, ağac və s. polimer materiallar insanların müxtəlif tələbatını ödəyən vasitələr olmuşdur.

Polimer maddələr həm də bu və ya başqa formada canlı materiyanın - bitki və heyvanlar aləminin əsasını təşkil edir. Bitkilərin tərkibinə daxil olan polisaxaridlər, liqnin, züallar, pektin maddələri və s. polimer maddələrdir. Zülallar, nukelin turşuları həm də insanların və heyvanlar aləminin həyatı proseslərini müəyyən edir. F.Engelsin tərifincə desək, "həyat zülali maddələrin mövcudluq formasıdır". Nukelin turşuları orqanizimdə zülal sintezi və irsiyyətlə əlaqədar olan çox mürəkkəb prosesləri tənzim edir.

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

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

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

Çoxlu sayda təbii polimerlərin, habelə onların sintez olunan anoluqlarının fərqləndirici xüsusiyyətlərinin, eləcədə müxtəlif kimyəvi çevrilmələrinin öyrənilməsi zərurəti bütün polimer maddələrin kompleks şəkildə tədqiqi ilə məşğul ola biləcək yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası elminin formalaşmasına səbəb oldu. Əvvəllər üzvi kimyanın bir sahəsi əsrimizin 20 - 30 - cu illərində müstəqil elm sahəsində çevrilməyə başlamışdır. Bu vaxta qədər toplanmış təcrübi nəticələrin klassik kimya təsəvvürləri əsasında ümumiləşdirilməsi polimerlər haqqında kolloid nəzəriyyəsinin meydana gəlməsinə səbəb oldu. Polimer məhlullarının kolloid məhlullar kimi yüksək özlülüyə malik olması, polimer makromolekullarının ölçülərinə görə kolloid hissəciklərə yaxın olması onlara liofil kolloidlər kimi baxılmasına əsas verirdi. Polimer kolloidlərin quruluşu haqqında iki təssəvür - K. Meyer Q. Markın miteel nəzəriyyəsi, Q. Ştaydingerin makromolekullar nəzəriyyəsi daha çox yayılmışdı. Birinci nəzəriyyəyə görə polimerlərə sərt makromolekul dəstələrindən ibarət mitsellər kimi baxılırdı. İkinci nəzəriyyə isə öz aralarında assosiasiya etməyən çox uzun makromolekulların mövcud olması fikrinə əsaslanırdı. Polimer maddələrin əsas xüsusiyyətləri makromolekulların ölçüləri ilə müəyyən olunurdu. Bir çox nöqsanlarının olmasına baxmayaraq bu mülahizələr yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası elminin formalaşmasında müsbət rol oynamışlar.

Beləliklə, tarixən çox qısa bir müddət ərzində yüksəkmolkullu birləşmələr kimyası böyük surətlə inkişaf edərək elmi - texniki inqilablar əsri olan XX əsrin başlıca elm sahələrindən birinə çevrilir.

Yüksəkmolekullu birləşmələr yüzlərlə, minlərlə atom və ya atom qruplarından ibarət molekulları kiçikmolekullu maddələrin molekullarına nisbətən böyük ölçülərinə malikdirlər. Ona görə də polimerlərin molekullarına makromolekullar deyilir. Polimer makromolekullarının tərkibi dəfələrlə təkrar olunan atom qruplarından yaxud eyni vahidlərdən ibarət olur. Belə vahidlər elementar zvenolar (manqalar) adlanır.

Məsələn, təbii kauçuk makromolekulunun

$$...-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-...$$

elementar zvenosu makromolekul zəncirini takrar olunan

$$-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-$$ hissəsidir

Ümumi halda elementar zvenonu A ilə işarə etsək polimer makromolekulun

...- A- A- A- A- A -...

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

Məsələn, təbii kauçuku $[-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}]=CH-CH_2-]_n$ yaxud $[C_5H_8]_n$

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

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

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

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

Polimer makromolekulunun tərkibi və zəncirinin quruluşu ilə əlaqədar olan bəzi anlayışlarla tanış olaq.

Makromolekulun elementar zvenoları kimyəvi tərkibcə eyni, yaxud müxtəlif ola bilər. Əgər makromolekulda eyni tərkibli elementar zvenolardan düzəlmişsə belə polimerlərə homopolimerlər deyilir. Məsələn, polietilen $(-CH_2-CH_2-)_n$, polistirol $(-CH_2-\underset{\underset{|}{}}{C}H)_n$, homopolimerlərdir.

C_6H_5

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

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

yaxud

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

A, B və C tərkibcə fərqlənən elementar zvenolardır. Zülallar, nukelin turşuları kimi təbii polimerlər, habelə bir sıra sintetik polimerlər (butadiyen - etirol kauçuk, etilen - propilen elactomeri və s.) birgə polimerlərdir.

Müxtəlif elementar zvenolar birgə polimer zəncirində xaotik şəkildə, yaxud nizamla yerləşə bilərlər. Zvenoların düzgün növbələndiyi birgə polimerlər müntəzəm, xaotik yerləşdiyi birgə polimerlər isə qeyri-müntəzəm və ya statistik birgə polimerlər adlanırlar. Əksər birgə polimerlər qeyri müntəzəmdirlər. Müntəzəm birgə polimerlərə, stirolun malein anhidridi ilə birgə polimerini misal olaraq göstərmək olar. Bir çox hallarda müxtəlif tip elementar zvenolar birgə polimer zəncirində bloklar şəklində yerləşir. Bu cür polimerlərə blok birgə polimerlər deyilir:

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

Bəzən bir tip elementar zvenodan düzəlmiş əsas zəncirə, başqa tip elementar zvenolardan ibarət bloklar şaxələr şəklində birləşir. Belə polimerlər calaq olunmuş birgə polimerlər adlanır.

```
... -A-A-A-A-A-A-A-A- ...
        |       |
        B       C
        |       |
        B       C
        |       |
        B       C
        |       |
        ⋮       ⋮
```

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

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

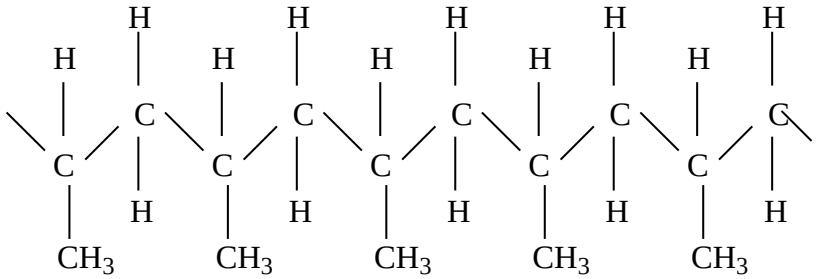
Makromolekul zəncirində şaxələrin, budaqların olduğu polimerlər şaxəli polimerlər adlanır. Yuxarıda qeyd etdiyimiz calaq olunmuş birgə polimerlər belə polimerlərdəndir.

Torşəkilli polimerlərdə xətti makromolekullar kimyəvi rabitələrlə eninə istiqamətdə tikilmişlər (şəkil 1, v, q, d). Torşəkilli polimerlərin müxtəlif növləri (pilləkanvari (v), parketvari (q), üçölçülü (d)) 1-ci şəkildə göstərilmişdir.

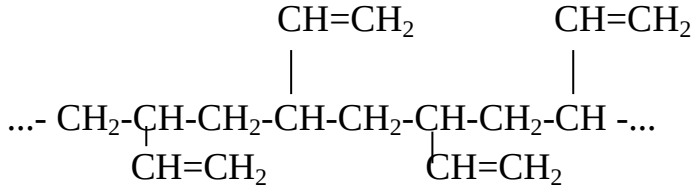
Təbii yun, almaz, qrafit, qliftal, qatranları, fenolformaldehid qatranları (rezit) torşəkilli polimerlər sırasına daxildir.

Makromolekul zəncirinin quruluş müxtəlifliyi α-əvəz olunmuş olefinlərin polimerlərində əvəzedicilərin əsas zəncir müstəvisində nisbətən müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşməsilə də müəyyən oluna bilər. Stereo-müntəzəm və ya fəza-müntəzəm quruluşlu polimerlər adlanan bu tip polimerlər 1953-54-cü illərdə C.Natta və K.Siqler tərərfindən sintez olunmuşdur. α,β-birləşmə qaydası üzrə əmələ gələn bu polimerlərin iki növü vardır: 1izotaktik və 2sindiotaktik. Elementar zvenolardakı əvəzedicilərin makromolekul müstəvisinin yalnız bir tərəfində yerləşdiyi polimerlər izotaktik polimerlər adlanır (izos - eyni, taksis-qayda ilə yerləşmək deməkdir).

İzotaktik polimerlərin quruluşu aşağıda göstərilir:



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



Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasının nəzərdən keçirilən anlayışları dərs vəsaitinin uyğun bölmələrində daha ətraflı şəkildə nəzərdən keçiriləcəkdir.

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

1. Təbii polimerlər. Bu qrupa təbii şəraitdə əmələ gələn, bitkilər və heyvanlar aləmində, təbii minerallarda və yer səthində yayılmış polimerlər daxildir. Zülallar, nukelin turşuları, polisaxaridlər, qrafit, almaz və s. təbii polimerlərdir. Bioloji aktivliyə malik olan bir çox təbii polimerləri son illər ayrıca qrup halında bioloji polimerlər də adlandırırlar.

2. Suni polimerlər. Bu tip polimerlər təbii polimerlərin kimyəvi yolla emalından alınırlar. Sellulozanın nitrolaşmasından alınan nitroselluloza, asetilləşməsindən alınan asetilselluzolar suni polimerlərdir.

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

Əsas zəncirin quruluşuna görə yüksəkmolekullu birləşmələr üç böyük qrupa bölünür.

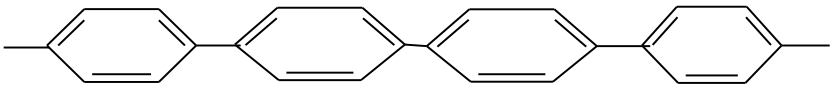
1. Əsas zənciri eyni atomlardan düzəlmiş homozəncirli polimerlər. Bu tip polimerlərin makromolekul zəncirini əksər hallarda karbon atomları təşkil etdiyindən onlara çox vaxt karbon zəncirli polimerlər də deyilir. Təbii kauçuk, polistirol, polivinilxlorid, polietilen, almaz və s. karbozəncirli polimerlərdir.

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

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

... - CH =CH - CH = CH - CH= CH - ...

yaxud



Yüksəkmolekullu birləşmələri başqa əlamətlərə görə də müxtəlif qruplara bölmək mümkündür, lakin, əksər hallarda, polimerlər yuxarıda qeyd edilən qruplar daxilində uyğun kiçikmolekullu birləşmənin müxtəlifliyinə görə daha kiçik qruplara bölünürlər.

Məsələn, karbonzəncirli yüksəkmolekullu birləşmələri elementar zvenonun tərkibinə görə karbohidrogenlərin, spirtlərin, turşuların, karbohidrogenlərin halogenli törəmələrinin, aldehidlərin, efirlərin və s. polimerləri olmaqla ayrı-ayrı altqruplara ayırırlar. Heterozəncirli polimerlərə isə oksigenli, azotlu, kükürdlü, fosforlu, element üzvi yüksəkmolekullu birləşmələr daxil edilir. Poliasetilenlər, polifenilenlər, polinitrillər və s. qoşulmuş rabitəli polimerlərin ayrı - ayrı alt qruplardır.

Yüksəkmolekullu birləşmələrin quruluş xüsusiyyətləri, nomenklaturası.

Polimer makromolekulları əsasən üç quruluş formasında olurlar:

1. Xətti quruluşlu polimerlər.

Xətti polimerlərin makromolekulları yüksək asimetriyaya malik olan uzun zəncirlərdən ibarətdir. Belə zəncirlərin eninə ölçüləri, monomer molekulunu eninə ölçüsünə bərabər olub uzunluğu bu ölçülərdən bir neçə min dəfə çox olur.

Xətti polimerlərə misal olaraq təbii kauçuk, selluloza, polietilen, polistirol və s. göstərmək olar.

2. Şaxəli quruluşlu polimerlər.

Makromolekul zəncirində şaxələrin, budaqların olduğu polimerlər şaxəli polimerlər adlanır.

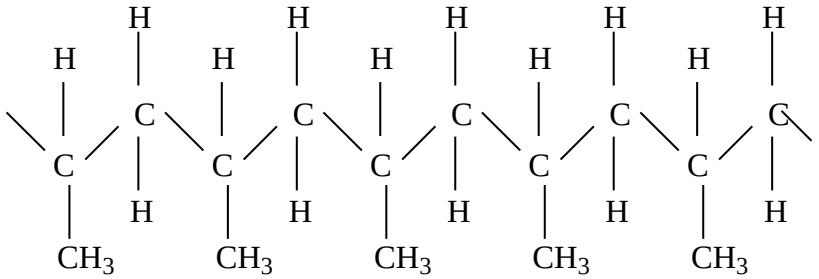
3. Torşəkilli polimerlər.

Torşəkilli polimerlərdə xətti makromolekullar kimyəvi rabitələrlə eninə istiqamətdə tikilmişlər.

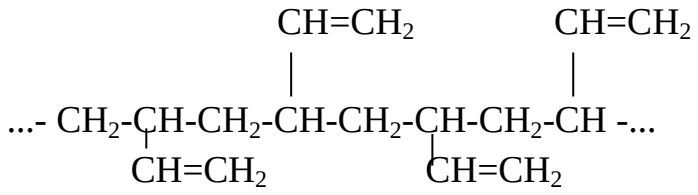
Təbii yun, almaz, qrafit, qliftal, qatranları, fenolformaldehid qatranları (rezit) torşəkilli polimerlər sırasına daxildir.

Makromolekul zəncirinin quruluş müxtəlifliyi α-əvəz olunmuş olefinlərin polimerlərində əvəzedicilərin əsas zəncir müstəvisində nisbətən müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşməsilə də müəyyən oluna bilər. Stereo-müntəzəm və ya fəza-müntəzəm quruluşlu polimerlər adlanan bu tip polimerlər 1953-54-cü illərdə C.Natta və K.Siqler tərərfindən sintez olunmuşdur. α,β-birləşmə qaydası üzrə əmələ gələn bu polimerlərin iki növü vardır: 1. İzotaktik və 2. Sindiotaktik. Elementar zvenolardakı əvəzedicilərin makromolekul müstəvisinin yalnız bir tərəfində yerləşdiyi polimerlər izotaktik polimerlər adlanır (izos - eyni, taksis- qayda ilə yerləşmək deməkdir).

İzotaktik polimerlərin quruluşu aşağıda göstərilir:

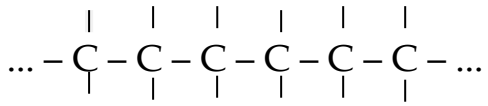


Əvəzedicilərin zəncir müstəvisinin hər iki tərəfində düzgün növbələndiyi polimerlərə sindiotaktik polimerlər deyilir. Sindiotaktik polimerlərə misal olaraq poli -1,2 butadiyeni göstərmək olar:



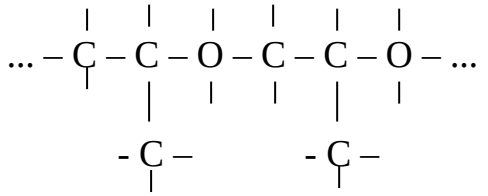
Əsas zəncirin qurluşuna görə polimerlər üç böyük qrupa bölünür:

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



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

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



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

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

... – CH = CH – CH = CH – CH = CH – ...

Polimerlərin nomenklaturası.

Yüksəkmolekullu birləşmələrin nomenklaturası kiçik molekullu birləşmələrə nisbətən daha sadədir. Onların adları, bir qayda olaraq, alındıqları kiçikmolekullu birləşmələrin adının qarşısına "poli" sözönlüyü əlavə etməklə

düzəldilir. Məsələn, stiroldan alınan polimer polistirol, vinilxloriddən alınan polimer polivinxlorid, izoprendən alınan polimer polizopren və.s. adlanır.

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

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

Bəzən polimerlər üçün bu və ya başqa səbəblə əlaqədar olaraq verilmiş təsadufi adlardan istifadə olunur. Məsələn, tereftal turşusu və etilenqlikol əsasında ilk dəfə SSRİ Elmlər Akademiyasının Yüksəkmolekullu birləşmələr laboratoriyasında alınmış polimer bu laboratoriyasının rus dilində adına uyğun olaraq "lavsan" (diaminlər və dikarbon turşuları əsasında alınan poliamidlər Nyu-York və London şəhərlərinin şərəfinə " naylon" adslanır.

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

Radikal polimerləşmə

Radikal polimerləşmədə aktiv mərkəz rolunu qoşalaşmamış elektronu olan sərbəst radikallar oynayır. Reaksiyanın radikal xarakterli olması belə bir faktla təsdiq olunur ki, bu tip polimerləşmə reaksiyaları asanlıqla sərbəst radikal əmələ gətirən maddələrin iştirakilə surətlənir, radikallarla birləşə bilən maddələrin iştirakı ilə dayanır. Təcrübə göstərir ki, sərbəst radikallar reaksiyanın gedişində əvvəldən axıradək iştirak edirlər. Deməli, həyacanlanma mərhələsində əmələ gəlmiş sərbəst radikallar monomer molekullarının ardıcıl birləşməsi nəticəsində yeni radikallara çevrilirlər. Klassik radikal reaksiyalarından fərqli olaraq, radikal polimerləşmə hər bir monomer molekulunun birləşməsilə yeni radikalın əmələ gəlməsi və əvvəlki radikalın bir monomer molekulu qədər uzanması ilə müşayət olunur. Beləliklə, böyüyən polimer hissəciyi monomer molekulunu birləşdirmək qabiliyyətini itirənədək, yəni qırılma baş verənədək öz radikal xarakterini saxlayır. Əlbəttə, yüksək reaksiya qabiliyyətli radikalların uzanması fasiləsiz davam edə bilməz. Bu radikalların bir-birilə, habelə başqa radikal akseptorları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində, makroradikallar monomer molekulunu birləşdirmək

qabiliyyətini itirirlər, yəni zəncirin qırılması baş verir. Deyilənləri nəzərə alaraq, radikal polimerləşmənin elementar mərhələlərinin gedişini aşağıdakı ümumi ardıcıllıqla yazmaq olar:

1. Həyacanlanma

$$\dot{R} + CH_2 = CHX \longrightarrow RCH_2\text{-}\dot{C}HX$$

2. Uzanma

$$RCH_2 - \dot{C}HX + mCH_2 = CHX \longrightarrow RCH_2 - CHX - \ldots - CH_2 - \dot{C}HX$$

3. Qırılma

a) Radikalların rekombinasiyası.

$$RCH_2 - CHX - \ldots - CH_2 - \dot{C}HX + \dot{C}HX - CH_2 - \ldots - CHX - CH_2R \longrightarrow$$

$$RCH_2 - CHX - \ldots - CH_2 - CHX - CHX - CH_2 - \ldots - CHX - CH_2R$$

b) Disproporsionallaşma

$$RCH_2 - CHX - \ldots - CH_2 - \dot{C}HX + \dot{C}HX - CH_2 - \ldots - CHX - CH_2R \longrightarrow$$

$$RCH_2 - CHX - \ldots - CH_2 - CH_2X + CHX = CH - \ldots - CHX - CH_2R$$

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

Radikal polimerləşmənin gedişini tam təsəvvür etmək üçün onun elementar raksiyalarının xususiyyətləri ilə tanış olmaq lazımdır.

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

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

$$CH_2 = CHR \xrightarrow{\text{QIZDIRILMA}} \dot{C}H_2 - \dot{C}HR$$

Alınmış biradikal monomerin ikinci molekulu ilə birləşirlər.

$$\dot{C}H_2 - \dot{C}HR + CH_2 = CHR \longrightarrow \dot{C}H_2 - CHR - CH_2 - \dot{C}HR$$

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

$$\dot{C}H_2 - CHR - CH_2 - \dot{C}HR \longrightarrow CH_3 - \dot{C}HR + \dot{C}H = CHR$$

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

$$CH_2 = CHR + CH_2 = CHR \longrightarrow CH_2 = \dot{C}R + CH_3 - \dot{C}HR$$

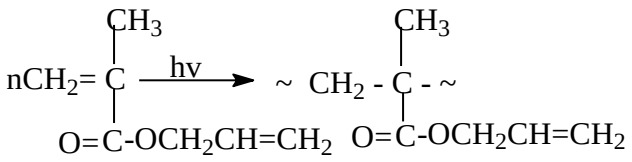
Böyük aktivləşmə enerjisinə malik olan termiki polimerləşmə çox yavaş surətlə gedir və reaksiya surətinin temperaturdan asılılığı kəskindir. Məsələn, metil metakrilatın 130^0C- də polimerləşməsi 70^0C-də olduğundan 16 dəfə böyük surətlə gedir.

2. Fotokimyəvi polimerləşmədə aktiv mərkəzlər işiq şüasının təsiri ilə monomer molekulunun həyacanlanması yolu ilə alınırlar. Həyacanlanma, monomerin kvars qabda günəş işığı, habelə işıq filtri ilə təchiz olunmuş civə lampası vasitəsilə işıqlandırılmasilə aparılır. Bir kvant işıq enerjisi udan monomer molekulları həyacanlanaraq biradikallara çevrilirlər:

$$CH_2 = CHR \xrightarrow{hv} CH_2 = \overset{*}{C}HR \longrightarrow \dot{C}H_2 - CHR$$

Termiki polimerləşmədə olduğu kimi bu halda da biradikalların müxtəlif yollarla monoradikallara çevrilməsi nəzərdə tutulur. Fotokimyəvi raksiyalar üçün kvant çıxımı anlayışı mövcuddur. Kvant çıxımı bir kvant işıq enerjisi udulduqda həyacanlanan molekulların sayına deyilir. Adi (zəncir xarakterli olmayan) reaksiyalar üçün kvant çıxımı vahidə qədər olduğu halda, zəncirvari reaksiyalar üçün bu göstərici çox yüksəkdir. Məsələn, fotokimyəvi polimerləşmədə kvant çıxımı 10^3, hidrogenin xlorla birləşməsində isə 10^6- dır. Bu o deməkdir ki, bir kvant enerji udulduqda on minlərlə molekul həyacanlanaraq bir-birilə birləşirlər. İşıq şüası intensivliyi və dalğa uzunluğunun asanlıqla

tənzim olunması bu həyacanlanma üsulunun müxtəlif monomerlərin polimerləşmə qabiliyyətinin öyrənilməsi üçün geniş tətbiq edilməsinə imkan verir. Xüsusilə, bu, molekulunda müxtəlif reaskiya qabiliyyətli 2 qat rabitələrin olduğu monomerlərə aiddir. Məsələn, müəyyən dalğa uzunluqlu işıq şüasının təsirilə allilmetakrilat allil qrupu saxlanmaqla polimerləşir:



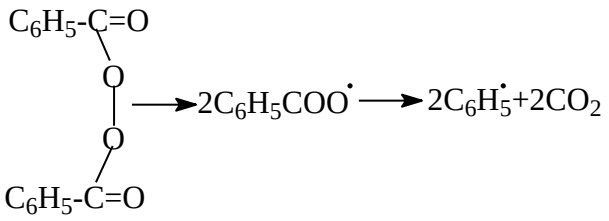
Son illərdə aparılan lazer şüaları ilə həyəcanlanma şübhəsiz ki, perspektivli fotokimyəvi polimerləşmə üsullarından biri hesab olunmalıdır.

3. Radiasiya polimerləşməsi və ya ionlaşdırıcı şüalarla həyacanlama bir çox cəhətlərinə görə fotokimyəvi polimerləşməyə oxşayır. Monomerin şüalandırılması $\alpha-, \beta-$ və γ-şüalarda, sürətləndirilmiş elektronlar, protonlar və neytronlarla aparılır. Bu zaman aktiv mərkəzlər rolunu oynayan sərbəst radikallar alınır. Bu həyacanlanma üsulunun fərqləndirici cəhəti ondan ibarətdir ki, əvvəla, onun köməyilə monomerlərin müxtəlif fazalarda (bərk, maye, qaz) polimerləşməsini həyata keçirmək mümkündür, ikincisi, başqa üsullarla çətin polimerləşən bir çox monomerlər (allil cpirti və onun efirləri, karbonil qrupu saxlayan birləşmələr, nitrillər və s.) bu üsulla asanlıqla polimerləşirlər.

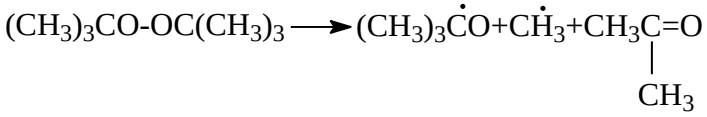
4. İnisiatorlar iştirakı ilə polimerləşmə də aktiv mərkəzlər (sərbəst radikallar) reaksiyaya ya hazır şəkildə verilir, ya da polimerləşmə şəraitində asanlıqla parçalanaraq sərbəst radikallar əmələ gətirən maddələrin mühitə daxil edilməsilə yaradılır. Ümumiyyətlə, sərbəst radikalların yaşama müddətlərinin çox az olması nəticəsində onları alıb hazır şəkildə polimerləşmə mühitinə daxil etmək praktiki olaraq çox çətindir. Ona görə də aktiv mərkəzlərin ikinci variant üzrə yaradılması daha geniş yayılmışdır. Reaksiya şəraitində parçalanaraq radikallar əmələ gətirən maddələrə inisiatorlar, həyəcanlanmanın bu növünə isə inisiatorlar iştirakilə həyəcanlanma deyilir. Qeyd etmək lazımdır ki, inisiator molekulunun sərbəst radikallara parçalanması monomer molekulundan radikalın alınmasına nisbətən daha az enerji sərfi tələb edir və buna görə də inisiatorun daxil edilməsi həm həyəcanlanma mərhələsinin sürətini, həm də polimerləşmənin ümumi sürətini kəskin sürətdə artırır. Belə ki, inisiator iştirakilə radikal polimerləşmənin aktivləşmə enerjisi termiki və fotokimyəvi polimerləşmənin aktivləşmə enerjisindən aşağı olub, 84-126 kc/mol (20-30 kkal/mol) təşkil edir. Radikal polimerləşmə reaksiyalarında inisiator kimi üzvi peroksid və hidroperoksidlər, azo və diazobirləşmələr, karbon turşularının

dinitrilləri, persulfatlar və s. istifadə olunur. Aşağıda praktikada daha çox istifadə olunan bəzi inisiatorların termiki parşalanması sxemləri verilmişdir.

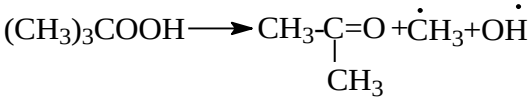
Benzoil-peroksid



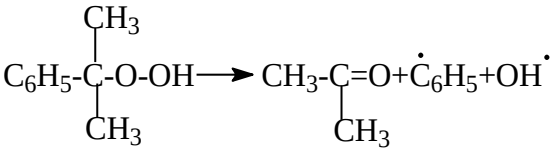
Üçlü-butilperoksid



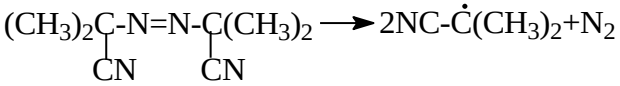
Üçlü-butilhidroperoksid



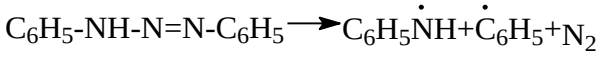
İzopropilbenzol hidroperoksidi



Azobisizoyağ turşusunun dinitrili



Diazoaminbenzol



İnisiatorun parçalanmasından alınan radikallar polimerləşmənin gedişində sərf olunaraq polimer makromolekullarına daxil olunurlar və bu cəhətdən inisiator iştirakilə polimerləşmə katalitik proseslərdən fərqlənir.

Makromolekula daxil olan inisiator qəlpələrinin miqdari analizi göstərir ki, inisiatorun parçalanmasından alınan radikalların hamısı həyacanlanma mərhələsində iştirak etmir. Bununla əlaqədar olaraq, inisiatorun effektliyi anlayışı daxil edilir. Həyacanlanma mərhələsində iştirak edən radikalların

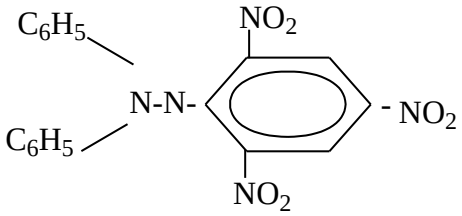
sayının (n) inisiatorun parçalanmasından alınan radikalların ümumi sayına (N) olan nisbəti inisiatorun effektliyi (f) adlanır:

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

Bu nisbəti 100-ə vürmaqla effektiliyi faizlə də ifadə etmək olar. İnisiatorun effektliyi inisiator molekulunun quruluşundan və polimerləşmənin aparılma şəraitindən çox asılıdır və əksər hallarda 0,3-0,9 həddində dəyişir. Məsələn, benzoil peroksid üçün effektlik 0,8-0,9, azobisizoyağ turşusunun dinitrili üçün 0,5-0,7 həddində olur.

İnisiator effektliyinin təyini üçün müxəlif üsullar mövcuddur. Bu üsulların əksəriyyətində həyəcanlanmada iştirak edən radikalların sayı makromolekulda olan inisiator qəlpələrini analiz etməklə tapılır. İnisiatorun parçalanmasından əmələ gələn radikalların ümumi sayı isə müxtəlif yollarla təyin olunur. Məsələn, azobisizoyağ turşusunun dinitrili üçün radikalların ümumi sayı onun parçalanmasından ayrılan azotun həmçini ölçməklə təyin edilə bilər (ayrılan 1 mol azota iki radikal uyğundur). Yerinə yetirilməsi nisbətən asan olan bu üsulun əsas çətinliyi polimerin orta molekul kütləsi artdıqca inisiator qəlpəsinin analizində alınan nəticələrin dəqiqliyinin azalmasıdır. Lakin "nişanlanmış" atomları (^{14}C, ^{35}S) olan inisiatorlardan istifadə etməklə bu çatışmamazlığı aradan qaldırmaq olar.

İnisiatorun effektivliyini radikal-ingibitorlardan istifadə etməklə də təyin etmək olar. Bu məqsədlə difenilpikrilhidrazil (DFPH) radikalından



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

Yuxarıda deyildiyi kimi, inisiatorun parçalanma sürəti polimerləşmə reaksiyasının gedişinə böyük təsir göstərir. Doğrudur, temperaturu yüksəltməklə inisiatorun parçalanma sürətini artırmaq olar, lakin bu halda arzu olunmayan əlavə reaksiyaların (məsələn, ötürülmə reaksiyalarının) sürəti də artıt və polimerin molekul kütləsi aşağı düşür. Ona görə də inisiatorun parçalanma

sürətini mühitə xüsusi birləşmələrin promotorların daxil edilməsilə artırırlar. Qüvvətli reduksiyaedicilər olan belə birləşmələrin inisiatorla qarşılıqlı təsiri nəticəsində oksidləşmə-reduksiya prosesləri gedir və inisiatorun parçalanması sürətlənir. Tipik promotorlar kimi Fe^{2+}, Cr^{2+}, V^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ ionlarının daxil olduğu duzlar göstərilə bilər. Məsələn, hidrogen-peroksid ikivalentli dəmir duzları iştirakı bu sxem üzrə parçalanır:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow \bar{O}H + \dot{O}H + Fe^{3+}$$

Hidroksil radikalı monomer molekulunu həyacanlandırmaqla yanaşı Fe^{2+} ilə qarşılıqlı təsirdə olub hidroksil anionuna çevrilə bilər:

$$\dot{O}H + Fe^{2+} \rightarrow \bar{O}H + Fe^{3+}$$

Sonuncunun ehtimalını azaltmaq üçün promotorun miqdarını az (monomerin 0,001 %-i qədər) götürmək lazımdır. Persulfatlarla tiosulfatların qarşılıqlı təsirində alınan SO_4 anion radikalı monomeri həyacanlandırır:

$$O_3S\text{-}\bar{O}\text{-}O\text{-}SO_3 + S_2\bar{O}_3^{2-} \rightarrow SO_4 + SO_4^{\bar{2-}} + S_2O_3$$

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

Zəncirin uzanması. İnisiatorun parcalanmasından alınan sərbəst radikalların monomer molekullarının özünə birləşməsilə zəncirin uzanması mərhələsi başlanır. Lakin zəncirin uzanması bunun üçün əlverişli şərait olduqda baş verir. İlkin radikalın monomer molekulundakı ikiqat rabitəni açması ilə yeni RM radikalının yaranması hələ polimerləşmənin başlanması demək deyildir. Məlumdur ki, bir çox birləşmələr (α-olefinlər, allil birləşmələri, sadə vinil efirləri və.s) molekulundakı ikiqat rabitə hesabına sərbəst radikallarla qarşılıqlı təsirdə olmalrına baxmayaraq yüksək molekul kütləli polimer, əmələ gətirmişlər. Bu məsələnin izahı irəlidə, zəncirin ötürülmə reaksiyaları və müxtəlif monomerlərin polimerləşmə qabiliyyəti haqqında danışılarkən nəzərdən keçiriləcəkdir. Əgər zəncirvari reaksiyanın başlanması üçün şərait vardırsa, onda, bir qada olaraq zəncirin uzanması çox qısa müddətdə davam edir və qırılma reaksiyası ilə başa çatır. Başlanğıcda nisbətən sabit surətlə gedən zəncirin uzanması reaksiyası, polimer makromolekullarının əmələ gəlməsi və bununla

əlaqədar olaraq mühitin özlülüyünün artması nəticəsində getdikcə daha aşağı surətlə davam edir. Məsələn, vinilasetatın polimerləşməsi zamanı reaksiyanın başlanğıc surəti, 57% çevrilmə dərəcəsindən sonra 3 dəfə, 65% çevrilmə dərəcəsindən sonra isə 22dəfə azalır. Zəncirin uzanması reaksiyasının aktivləşmə enerjisindən 4-5 dəfə kiçik olub, 21-34 kC/mol (5-8 kkal/mol) tərtibindədir.

Polimerin orta molekul kütləsi makromolekula daxil olan zvenoların sayı ilə müəyyən olduğundan onun qiyməti zəncirin uzanması reaksiyasının surətindən çox asılıdır. Əlbəttə, orta moleul kütləsinin qiymətinə zəncirin qırılma reaksiyasının da təsiri böyükdür.

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

Ümumi halda qırılma reaksiyalarından hansının üstünlük təşkil etməsini söylənmək çətindir. Bu haqda yalnız konkret hal üçün fikir yürütmək olar. Məsələn, bir çox hallarda rekombinasiya yolu ilə qırılmanın aşağı temperaturlarda, disproporsionallaşma yolu ilə qırılmanın isə yüksək temperaturlarda, daha çox ehtimal olduğu müəyyən edilmişdir. Metilmetakrilatın, stirolun polimerləşməsi zamanı 80^0C- aşağı temperaturda qırılma əsasən rekombinasiya, 80^0C- dən yuxarıda isə disproporsionallaşma nəticəsində baş verir. Mühitin özlülüyünün artması radikalların aktiv uclarının toqquşmasını çətinləşdirdiyindən çevrilmə dərəcəsi artdıqca rekombinasiyanın ehtimalı azalır. Allil monomerlərin polimerləşməsi üçün monomerə görə ötürülmə yolu ilə qırılma daha çox xarakterdir. Qırılma reaksiyaları da nisbətən böyük surət sabiti və kiçik aktivləşmə enerjisi (4-21 kC/mol) ilə xarakterizə olunurlar. Qeyd etmək lazımdır ki, qırılma reaksiyalarının surəti mühitin özlülüyünə qarşı olduqca həssasdır.

Qırılma reaksiyaları zəncirin uzanması prosesinin istənilən mərhələsində baş verdiyindən alınan makromolekulların uzunluqları eyni olmur. Sintetik

polimerlərin molekul kütləyə görə qeyri-həmcinsliyi (polidispreslik) bununla izah olunur.

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

$$\sim CH_2 - \dot{C}HR + A\text{-}B \longrightarrow CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - A(B) + B^{\bullet}(A^{\bullet})$$

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

$$B^{\bullet}(A^{\bullet}) + n\dot{C}H_2{=}CHR \longrightarrow B\,(A) - CH_2 - CHR - \ldots - CH_2 - \dot{C}HR$$

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

a) həlledicisə görə ötürülmə

$$\sim CH_2 - \dot{C}HR + CCL_4 \longrightarrow \sim CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - Cl + \dot{C}Cl_3$$

b) monomerə görə ötürülmə

$$\sim CH_2 - \dot{C}HR + CH_2 = CHR \longrightarrow \sim CH{=}\,CHR + CH_3 - \dot{C}HR$$

c) polimerə görə ötürülmə

$$\sim CH_2 - CHR + \sim CH_2 - CHR \sim \longrightarrow CH_2 - CH_2R + \sim CH - CHR \sim$$

Əgər alınan yeni radikalların aktivliyi ilkin radikalların aktivliyindən az fərqlənirsə, onda ötürülmə reaksiyaları nəticəsində polimerlərin surəti praktiki olaraq dəyişmir, lakin uzanan zəncirlərin vaxtından əvvəl qırılması alınan polimerlərin orta molekul kütləsinin aşağı düşməsinə səbəb olur . Digər ötürülmə reaksiyalarından fərqli olaraq polimerə görə ötürülmə şaxəli zəncirlərin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir və bu zaman polimerlərin orta molekul kütləsi dəyişmir. Kinetik tədqiqatlar göstərir ki, polimerə görə ötürülmə böyük aktivləşmə enerjisi ilə xarakterizə olunur və bir qayda olaraq, temperaturun yüksəlməsi ilə surətlənir.

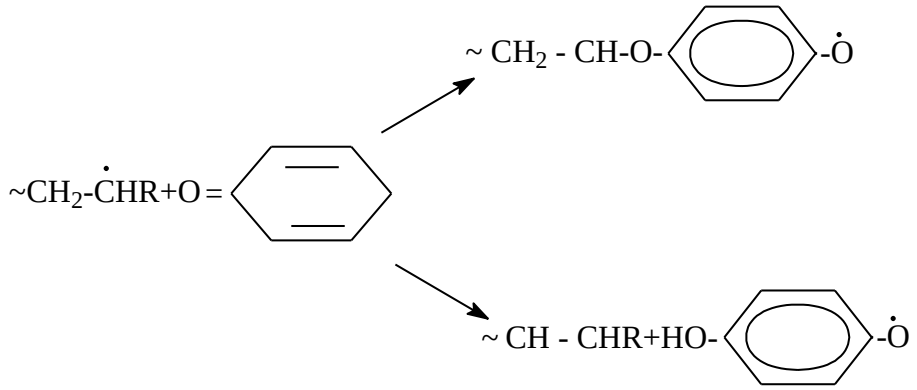
Bir çox hallarda yenidən alınan radikalların aktivliyi kifayət qədər yüksək olmadığına görə ötürülmə reaksiyaları polimerləşmə surətinin azalmasına, bəzi hallarda isə reaksiyanın tam dayanmasına səbəb olur. Belə ötürülmə reaksiyalarına tipik misal allil monomerlərin polimerləşməsi üçün xarakter olan monomerə görə ötürülmə reaksiyasıdır. Polimerləşmə surətinin və orta polimerləşmə dərəcəsinin kəskin surətdə azalması ilə gedən belə ötürülmə nəticəsində kinetik zənciri davam etdirə bilməyən qeyri-aktiv allil radikalı əmələ gəlir:

$$\sim CH_2 - \underset{\underset{CH_2X}{|}}{\dot{C}H} + CH_2 = CH - CH_2X \longrightarrow$$

$$\sim CH_2 - CH_2 - CH_2X + CH_2 = CH - \dot{C}HX$$

Allil radikalı, qoşalaşmamış elektronun π- rabitə elektronları ilə qoşulması nəticəsində kinetik zənciri davam etdirə bilmir və polimerləşmə surəti kəskin azalır. Allil birləşmələri üçün xarakter olan bu xüsusiyyət belə bir təcrübi faktla təsdiq olunur ki, deyteriumlu allilasetat $CH_2=CH-CH_2-OCOCH_3$ nisbətən 1,9-2,9 dəfə böyük surətlə polimerləşir.

Əgər ötürülmə reaksiyaları polimerləşmə surətinin kəskin azalmasına yaxud reaksiyanın tamamilə dayanmasına səbəb olursa, onda ötürücü maddələr polimerləşmə ingibitorları adlanırlar: xinonlar, aromatik aminlər və nitrobirləşmələr, fenollar, bir çox metalların (Cu, Zn, Fe, Pb) üzvi duzları, davamlı sərbəst radikallar və s. tipik ingibitorlardır. İngibitorların təsir mexanizmi mürəkkəbdir və bir çox hallarda tam aydınlaşdırmamışdır. Məsələn, xinonun ingibitor kimi təsiri aşağıdakı sxemdə verilən reaksiyaların getmə imkanları ilə müəyyən olunur.



Alınan yeni radikallar qoşulma hesabına stabilləşdiyinə görə davalmıdırlar və aktiv mərkəz rolunu oynaya bilmirlər. Inkibitor kimi hidroxinondan istifadə edildikdə onun əvvəlcə oksigenlə xinona oksidləşdiyi güman edilir. Polimerləşmənin gedişini tamamilə saxlayan tipik ingibitorlardan fərqli olaraq bəzi örtücü agentlərreaksiyanın sürətini nəzərə çarapacaq dərərcədə azaldırlar. Belə maddələrə yavaşıdıcılar deyilir. Məsələn, stirolun termiki polimerləşməsi 0,2 - 0,5% nitrobenzol iştirakilə xeyli dərəcədə yavaş surətlə gedir. Qeyd etmək lazımdır ki, yavaşıdıcılarla ingibitorlar arasında kəskin sərhəd yoxdur, beləki, bir halda ingibitorlar olan maddə başqa halda yavaşıdıcı ola bilər. Məsələn, yod metilmetakrilatın polimerləşməsinin tam saxladıcı halda , stirolun polimerləşməsini yalnız zəiflədir.

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

Radikal polimerləşmənin kinetikası və müxtəlif amillərin polimerləşmə prosesinə təsiri.

Zəncirvari polimerləşmənin ilkin mərhələsini-monomerin polimerə çevrilmə dərəcəsinin az olduğu halı nəzərdən keçirək. Təcrübi nəticələrə görə prosesin ilkin mərhələsində alınan polimerin orta prosesin ilkin mərhələsində alınan polimerin orta polimerləşmə dərəcəsi sabit qalır, böyüməkdə olan radikalların yaşama müddəti isə çox azdır. Polimerləşmənin bu mərhələsində zəncirin örtülmə reaksiyasını nəzərə almamaq olar, çünki, o kifayət qədər yüksək çevrilmə dərəcəsi zamanı nəzərə çarpacaq sürətlə gedir. Buna görə də kinetik tənlikləri çıxarmaq üçün Bodnşteynin stasionar hal prinsipindən istifadə etmək mümükündür. Bu prinsipin mahiyyəti aşağıdakılardan ibarətdir: müəyyən vaxt ərzində sistemdə υ_a sürəti ilə aktiv mərkəzlər yaranır və onların qatılığı [n] fasiləsiz olaraq artır. Eyni zamanda aktiv mərkəzlər Vq- sürətilə zəncirin qırılması ilə itir və bu zaman aktiv mərkəzlərin qatılığının artması [n] ilə zəncirin qırılma reaksiyasının sürəti azalır. Bir qədər müddətdən sonra aktiv mərkəzlərin qatılığı üçün stasionar hal yaranır, yəni əmələ gələn aktiv mərkəzlərin qatılığı

sayı itən aktiv mərkəzlərin sayına bərabər olur, nəticədə aktiv mərkəzlərin yaranma sürəti zəncirin qırılma reaksiyasının sürətinə bərabər olur.

$$Va=Vq \quad (I)$$

Stasionar hal prinsipindən istifadə edərək aktiv mərkəzlərin stasionar qatılığını hesablamaq və polimerləşmə sürəti ilə polimerləşmə dərəcəsi və zəncirvari prosesin digər parametrləri arasındakı asılığı müəyyən etmək olar.

Polimerləşmə dərəcəsi zamanı zəncirin qırılmasının daha çox ehtimal olunan üsulu onun iki böyüməkdə olan radikalın qarşılıqlı təsirilə qırılmasıdır. Ona görə də zəncirin qırılma reaksiyasının sürəti aşağıdakı tənliklə ifadə oluna bilər:

$$Vq=K_ı\,[n]^2 \quad (2)$$

burada: [n]-aktiv mərkəzlərin stasionar qatılığı $K_ı$- zəncirin qırılmasının sürət sabitidir. Onda prosesin stasionar gedişi zamanı

$$Va=K_ı[n]^2 \quad (3)$$

Zəncirin uzanma reaksiyası aktiv mərkəzlərin monomer molekulları ilə qarşılıqlı təsiri ilə baş verdiyindən bu reaksiyanın sürətini aşağıdakı tənliklə ifadə etmək olar:

$$V_b=K_2[n]\,[m] \quad (4)$$

burada [m]-monomerin qatılığı, K_2-böyümə reaksiyasının sürət sabitidir.

Polimerləşmənin ümumi sürəti (υ) prosesin stasionar gedişində zəncirin uzanma reaksiyasının sürətinə bərabərdir.

$$\upsilon=\upsilon_b=K_2[n]\,[m] \quad (5)$$

(3) tənliyindən [n]-in qiymətini bu tənlikdə yerinə yazsaq ona aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$\upsilon = \frac{K_2}{\sqrt{K_1}}\,[m]\sqrt{V_a} \qquad (6)$$

Alınan polimeri orta polimerləşmə dərəcəsi zəncirin böyümə reaksiyasının sürətinin zəncirin qırılma reaksiyasının sürətinə nisbəti ilə təyin edilir:

$$P = \frac{V_b}{V_q} \qquad (7)$$

Burada (4) və (2) tənliklərindən aşağıdakı ifadəni alarıq

$$\overline{P} = \frac{K_2[n][m]}{K_1[n]^2} = \frac{K_2[m]}{K_1[n]}$$

(3) tənliyindən [n]-in qiymətini yerinə yazsaq alarıq:

$$\overline{P} = \frac{K_2}{\sqrt{K_1}} \cdot \frac{[m]}{\sqrt{V_a}} \qquad (8)$$

İnsiator iştirakı ilə polimerləşmədə aktiv mərkəzlərin yaranma sürətinin inisiatorun qatılığına mütənasib olduğunu nəzərə alaraq polimerləşmənin ümumi sürətinin və əmələ gələn polimerin orta polimerləşmə dərəcəsinin inisiatorun qatılığından [i] asılılığını müəyyən etmək olar.

(6) tənliyində aktiv mərkəzlərin yaranma sürəti üçün ifadəni yerinə yazsaq:

$$V_a = K_3[i] \qquad (9)$$

burada K_3-aktiv mərkəzlərin yaranmasının sürət sabitidir. Onda aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$V = \frac{K_2\sqrt{K_3}}{\sqrt{K_1}}\,[m]\sqrt{[n]}$$

[m]-i sabit qəbil etməklə və bütün sabit kəmiyyətləri K-ilə işarə etsək polimerləşmənin ümumi sürəti aşağıdakı kimi olar:

$$\upsilon = K\sqrt{[i]} \qquad (10)$$

Bu tənlikdən aşağıdakı ifadə alınır:

Polimerləşmənin ümumi sürəti inisiatorun qatılığının kvadrat kökü ilə düz mütənasib olaraq artır.

(9) ifadəsindən V_a-nın qiymətini (8) ifadəsində yerinə qoysaq onda alarıq.

$$\overline{P} = \frac{K_2}{\sqrt{K_1}} \cdot \frac{[m]}{\sqrt{K_3 \cdot \sqrt{[i]}}}$$

m-i sabit qəbul etsək və bütün sabitləri K^1-lə əvəz etsək $\overline{P} = K^{\iota} \cdot \frac{1}{\sqrt{[i]}}$ (II)

orta polimerləşmə dərəcəsi inisiatorun qatılığının kvadrat kökü ilə tərs mütənasibdir.

Müxtəlif amillərin polimerləşmə prosesinə təsiri.

Zəncirvari polimerləşmənin mexanizmi bir çox cəhətlərinə görə mürəkkəb xarakter daşıyır. Lakin prosesin ümumi qanunauyğunluqlarını bilməklə müxtəlif faktorların polimerləşmənin gedişinə təsirini müəyənləşdirmək olar.

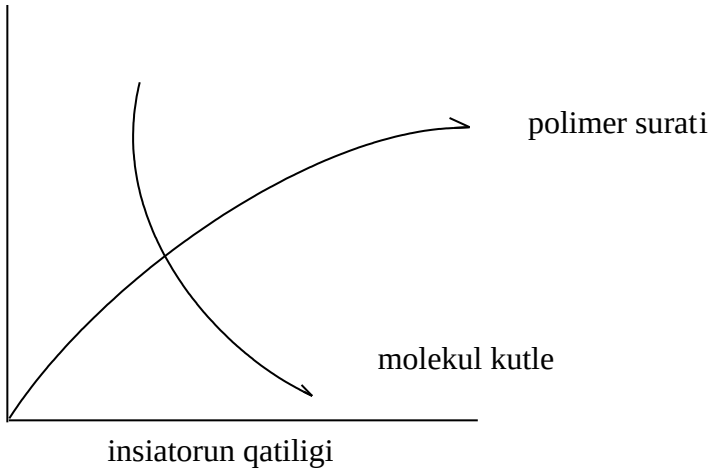
a) Temperaturun təsiri. Temperaturun artması ilə bütün kimyəvi reaksiyalarda olduğu kimi polimerləşmə prosesinin də elementer reaksiyalarının sürətinin artmasına səbəb olur. Aktiv mərkəzlərin yaranma sürətinin və zəncirin uzanma reaksiyasının sürətinin artması prosesin ümumi sürətinin yəni monomerin polimerə çevrilməsinin artmasına səbəb olur. Bu zaman eyni vaxtda zəncirin qırılma reaksiyasının sürətinin artması bu prosesi zəiflədir. Yəni əmələ gələn polimerin orta polimerləşmə dərəcəsini aşağı salır. Zəncirin uzanma reaksiyasının sürətinin artması polimerin orta molekul kütləsinin artmasına səbəb olur.

Aktiv mərkəzlərin yaranma sürətinin artması onların qatılığını artırır, nəticədə uzanma reaksiyasının sürəti artır. $V_b=K_2[m][n]$ eyni zamanda zəncirin qırılma sürəti $V_q= K_1[n]^2$

Yuxarıdakı tənliklərin müqayisəsi göstərir ki, bu halda zəncirin qırılma sürəti, zəncirin uzanma süsrətinə nisbətən daha çox artır. Belə ki, zəncirin qırılma reaksiyasının sürəti düsturda [n] kvadratlardır. Mütənasib olaraq əmələ gələn polimerin orta polimerləşmə dərəcəsi də azalır, çünki, o həmin reaksiyaların sürətləri nisbəti ilə ifadə olunur.

$$P = \frac{V_b}{V_q} = \frac{K_2[m][n]}{K_1[n]^2}$$

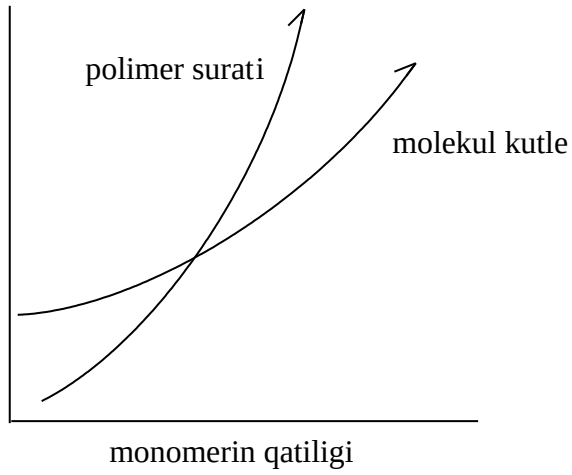
b) İnsiatorun qatılığının artması ilə onun parçalanması ilə alınan sərbəst radikalların sayı artır və eyni zamanda polimerləşmənin ümumi sürəti də artır. Lakin bu zaman alınan polimerin orta molekul kütləsi azalır.



şəkil 1. Polimerləşmə sürətinin və polimerin molekul kütləsinin insiatorun qatılığından asılılığı

v) Monomerin qatılığının təsiri.

Polimerləşmə prosesi həlledici mühitində aparıldıqda polimerləşmənin ümumi sürəti və alınan polimerin orta molekul kütləsi monomerin qatılığının artması ilə artır.



şəkil 1. Polimerləşmənin sürətinin və polimerin molekul kütləsinin monomerin qatılığından asılılığı

q) Təzyiqin təsiri.

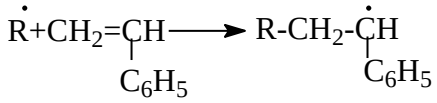
Bir neçə atmosfer, hətta onlarla atmosfer təzyiqi praktiki olaraq polimerləşmə prosesinə təsir etmir. Yüksək və çox yüksək (3000-5000 atm və yuxarı) təzyiqlər polimerləşmə prosesini nəzərə çarpacaq dərəcədə sürətləndirir. Metilmetakrilatın havanın oksigeni iştirakında 100^0C və adi atmosfer təzyiqində polmerləşmə prosesi 6 saat davam edir, ancaq 3000 at-də 1 saata başa çatır və bu zaman polimerləşmənin ümumi sürət təxminən 6 dəfə artır. Yüksək təzyiq altında polimerləşmə zamanı ümumi sürətin artması stirolun, vinilasetatın, izoprenin və digər birləşmələrin polimerləşməsində də müşahidə olunur.

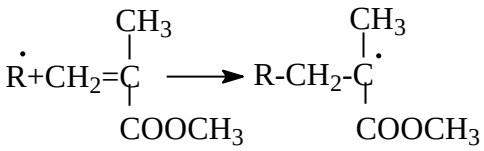
Yüksək təzyiq altında polimerləşmənin üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, reaksiyanın ümumi sürətinin artması alınan polimerin orta molekul kütlələrinin azalmasına səbəb olmur.

Radikal birgə polimerləşmə

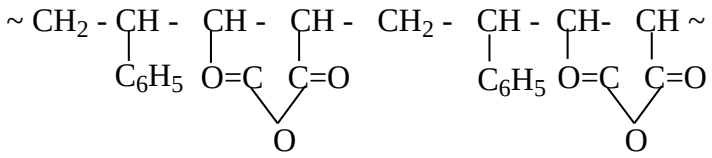
Kimyəvi tərkibinə görə fərqlənən iki və daha artıq monomerin birlikdə polimerləşmə reaksiyasına birgə polimerləşmə deyilir. Bu yolla alınan yüksəkmolekullu birləşmələr birgə polimerlər adlanırlar. Homopolimerləşmədən fərqli olaraq birgə polimerləşmə zamanı reaksiyada

iştirak edən monomerlərin sayından və quruluşundan asılı olaraq müxtəlif sonluqlu radikallar əmələ gəlir və onlar zənciri müxtəlif sürətlə uzadırlar. Məsələn, stirolla metilmetakrilatın birgə polimerləşməsi zamanı zəncirin sonunda həm stirol, həm də metilmatakrilat zvenosu olan radikallar əmələ gəlir:

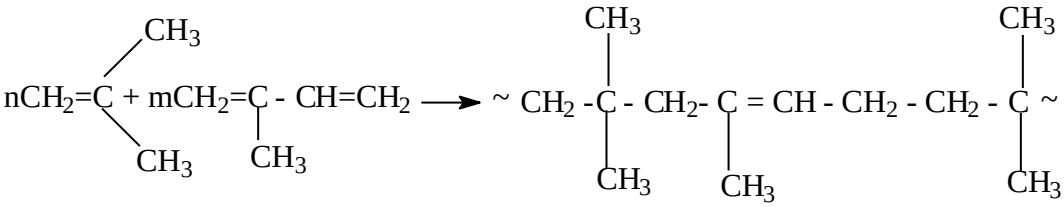




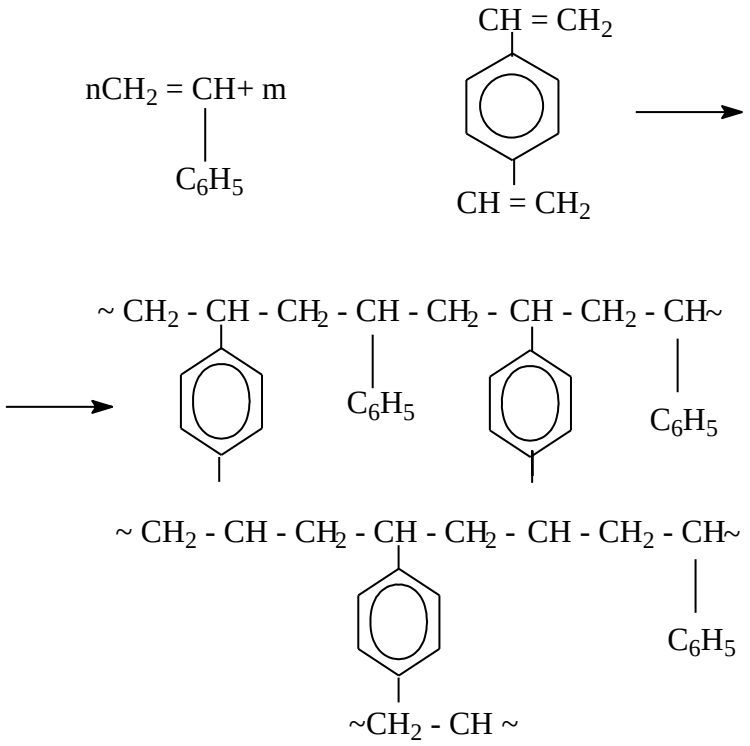
burada $\dot{R}$ uzanmaqda olan makroradikaldır. Aydındır ki, belə müxtəlif sonluqlu radikalların reaksiya qabiliyyətləri eyni olmur. Bu isə tərkibinə görə bir-birindən fərqlənən makromolekulların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Birgə polimerləşmə nəticəsində alınan polimerin əksəriyyəti qeyri müntəzəm quruluşlu olur, yəni makromolekul zəncirində müxtəlif zvenoların yerləşmə ardıcıllığı ixtiyari olub, nizamsızdır və zəncirin təkrar olunan quruluşca eyni hissələri yoxdur. Lakin bir çox sistemlərdə (məsələn, stirol-malein anhidridi, allilfenilefiri-malein anhidridi) düzgün növbələşmiş müntəzəm quruluşlu birgə polimerlər adlanır. Belə birgə polimerin makromolekullarında müxtəlif tərkibli zvenolar bir-birilə ciddi ardıcıllıqla birləşirlər:



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



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



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

Fərz edək M_1 və M_2 monomeri birgə polimerləşmə reaksiyasına daxil olur. Aydındır ki, bu monomer molekullarının inisiatorun parçalanmasının alınan radikalla qarşılıqlı təsirindən iki tip radikal alınacaqdır.

$$R^{\bullet} + M_1 \longrightarrow M_1^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + M_2 \longrightarrow M_2^{\bullet}$$

$\dot{M}_1$ –uzunluğundan asılı olmayaraq sonunda M_1 zvenosunu, M_2 isə M_2 zvenosunu olduğu radikallardır. Bu radikallardan hər biri həm birinci, həm də ikinci monomer molekul ilə birləşə bilər. Belə elementar birləşmə reaksiyaları bir- -birindən fərqli surət sabitləri ilə xarakterizə olunmalıdır. Başqa sözlə, iki müxtəlif tipli radikallarla, surət sabitlərinə görə fərqlənən zəncirin dörd uzanma reaksiyası mövcud olmalıdır:

$$1)\ \dot{M}_1 + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \dot{M}_1$$

$$2)\ \dot{M}_1 + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \dot{M}_2$$

$$3)\ \dot{M}_2 + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \dot{M}_2$$

$$4)\ \dot{M}_2 + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \dot{M}_1$$

Bu elementar reaksiyalar əsasında ayrı – ayrı monomerlərin sərf olunma surəti

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[\dot{M}_1][M_1] + k_{21}[\dot{M}_2][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[\dot{M}_2][M_2] + k_{12}[\dot{M}_1][M_2]$$

ifadələri ilə müəyyən olunur. Monomerlərin həyacanlanma mərhələsindəki cüzvi iştirakı nəzərə alınmır. Alınan ifadələri tərəf-tərəfə böldükdə

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[\dot{M}_1][M_1] + k_{21}[\dot{M}_2][M_1]}{k_{22}[\dot{M}_2][M_2] + k_{12}[\dot{M}_1][M_2]} \qquad (1)$$

Yuxarıda yazılan 2-ci və 4-cü reaksiyalar ardıcıl olaraq bir-birini surətləndirdikdən onların surətləri arasına dinamik tarazlıq yaranır, yəni;

$$k_{12}[\dot{M}_1][M_2] = k_{21}[\dot{M}_2][M_1]$$

Buradan

$$[M_{\dot{2}}] = \frac{k_{12}[M_{\dot{1}}][M_2]}{k_{21}[M_1]} \qquad (2)$$

(1) ifadəsində k_{21} $[M_{\dot{2}}]$[M_1] əvəzinə $k_{12}[M_{\dot{1}}]$[M_2] yazıb, (2) bərabərliyindən $[M_{\dot{2}}]$ - nin qiymətinin yerinə qoyduqdan sonra , sağ tərəfinin surət və məxrəcini [M_1] /k_{12} kəsrinə vurub ixtisar etdikdə alınır:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{k_{11/}k_{12}[M_{1+}M_2]}{k_{22/}k_{21}[M_{2+}M_1]}$$

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

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_{2]}} \cdot \frac{[r_1M_1+M_2]}{[r_2[M_{2+}M_1]} \qquad (3)$$

şəkildə yazmaq olar.

Mayo və Luis tərəfindən çıxarılmış bu ifadə birgə polimerləşmənin diffensial tənliyi adlanır. d[M_1] və d [M_2], dt zaman müddətində monomerlərin reaksiyaya daxil olan miqdarı olduğundan, onların nisbəti həmin müddətdə əmələ gələn sonsuz kiçik miqdar birgə polimerin diffensial monomer tərkibini müəyyən edir. Ona görə də alınan tənlik reaksiyanın surətini deyil, verilən anda differensial monomer tərkibin, monomerlərin başlanğıc qarışıqdakı mol nisbətindən asılılığını ifadə edir. r_1 və r_2 kəmiyyətləri birgə polimerləşmə sabitləri, yaxud monomerlərin nisbi aktivliyi adlanırlar. Onlar hər bir radikalın "özgə" monomerlə birləşmə reaksiyası sabitinə olan nisbətininifadə edirlər. Ona görə də r_1 və r_2 sabitlərinin qiymətlərinə görə birgə polimerin tərkibi haqqında fikir yürütmək olar. Beləki, birgə polimer tərkibinin başlanğıc monomer qrışığının tərkibindən asılılığını ifadə edən əyrilərin vəziyyəti birgə polimerləşmə sabitlərinin qiymətləri ilə müəyyən olunur. Bununla əlaqədar bir neçə halı nəzərdən keçirək

1) $r_1 = r_2 = 1$ yəni $k_{11} = k_{12}$ və $k_{21} = k_{22}$

hər iki radikal M_1 və M_2 monomerlərini eyni dərəcədə birləşdirir.

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

Bu o deməkdir ki, həm $M^{\cdot}_1$, həm də $M^{\cdot}_2$ radikalları M_1 monomeri ilə daha asan birləşir. Aydındır ki, bu halda birgə polimerləşmənin gedişində makromolekullar M_1 monomeri ilə daha çox zənginləşərək və başlangıc qarışıqda monomerlərin bütün ixtiyari nisbətlərində M_1-in miqdarı birgə polimerdə daha çox olacaqdır. (2-ci əyri). Əgər $r_1>>1$ olsa,onda M_1 monomerin homopolimerləşməsi baş verər və yalnız M_2:M_1 nisbətinin böyük qiymətində ikinci monomer birgə polimer zəncirinə daxil olar.

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

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

4) $r_1<1$, $r_2<1$ yəni $k_{11}<k_{12}$ və $k_{22}<k_{21}$

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

5) $r_1> 1$, $r_2 >1$ yəni $k_{11}> k_{12}$ və $k_{22} >k_{21}$

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

Blok və calaqolunmuş birgə polimerlərin alınması.

Elementar zvenoların makromolekul zəncirində ixtiyari yaxud nizamlı ardıcıllıqla yerləşdiyi adi birgə polimerlərdən fərqli olaraq blok- və calaq olunmuş birgə polimerlərdə müxtəlif zvenolardan düzəlmiş ayrı-ayrı uzun zəncirlər birləşərək xətti (blok birgə polimerlər) və ya şaxəli (calaq olunmuş birgə polimerlər) makromolekullar əmələ gətirirlər. Güman etmək olar ki, belə birgə polimerlərin xassələri uyğun homopolimerlərdən alınmış qarışığın xassələrinə oxşar olmalıdır. Deməli, müxtəlif tərkibli zəncirləri bir-birilə birləşdirməklə alınan birgə polimerə uyğun homopolimerlərin xassələrini vermək mümkündür. Bu isə lazımi xassəyə malik polimer materialların alınması üçün geniş imkanlar açır. Ona görə də blok və calaq olunmuş birgə polimerlərin sintezi üsullarının işlənib hazırlanması praktiki cəhətdən mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Aşağıda bu tip polimerlərin geniş yayılmış bir neçə alınma üsulu verilir.

Blok birgə polimerlər. Makromolekulları müxtəlif zvenolardan düzəlmiş bloklardan ibarət olan blok birgə polimerlərin əksər alınma üsulları mövcud polimer makromolekulunun uclarında digər monomerin polimerləşməsi, polikondesləşməsi yaxud başqa polimer makromolekulunun birləşməsi üçün reaksiya qabiliyyətli atom və ya funksional qrupun olmasına əsaslanır. Bu üsullardan bəziləri aşağıda verilir:

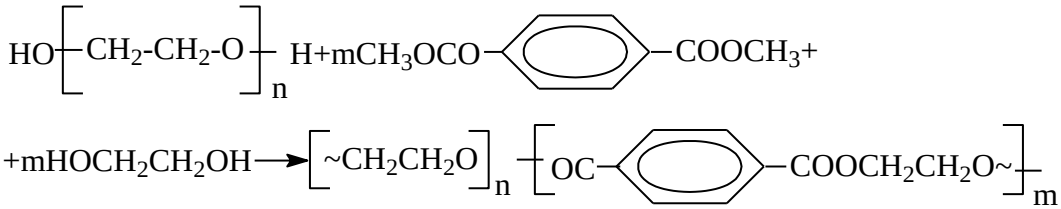
1. Oliqomer və ya polimer molekuluna asanlıqla parçalanaraq sərbəst radikal əmələ gətirən qrupların daxil edilməsi. Hər hansı monomeri CBr_4 yaxud $CBrCl_3$ mühitində polimerləşdirdikdə uclarında CBr_3 yaxud CCl_3 qalıqları olan makromolekullar əmələ gəlir:

$$nCH_2{=}CHX \xrightarrow{h\nu, CBr_4} Br\left[CH_2\text{-}CHX\right]_n CBr_3$$

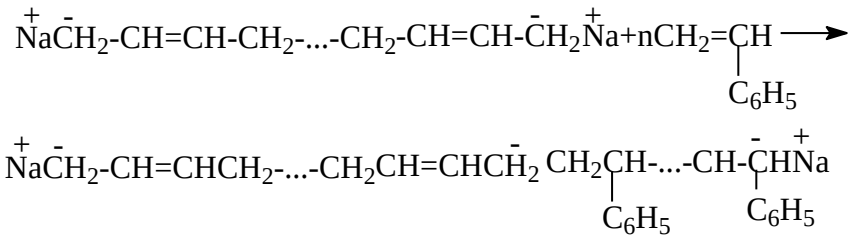
Belə aktiv sonluğu olan oliqomeri başqa monomer mühitində şüalandırda blok birgə polimer alınır:

$$Br\left[CH_2\text{-}CHX\right]_n CBr_3 + mCH_2{=}CHR \xrightarrow{h\nu} Br\left[CH_2\text{-}CHX\right]_n CBr_2\left[CH_2{=}CHR\right]_m \sim$$

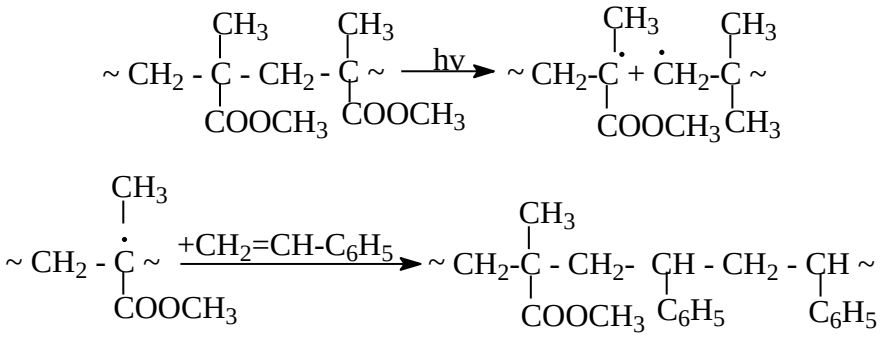
2. Uclarında aktiv funksional qruplar saxlayan polikondensləşmə məhsullarının başqa monomerlərlə polikondensləşməsi. Polikondensləşmə nəticəsində uclarında eyni yaxud müxtəlif funksional qruplar saxlayan oliqomer məhsullar almaq mümükündür. Bu məhsulların başqa tərkibli polikondensləşmə monomerləri ilə reaksiyası nəticəsində blok birgə polimer alına bilər. Məsələn, polietilenoksidin dimetiltereftalat və etilenqlikolla polikondensləşməsindən polietilenoksid və polietilentereftalat blok birgə polimeri alınır:



3."Canlı" polimerlərdən alınma. Metalüzvi birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmə nəticəsində alınan polimerlər öz aktivliyini uzun müddət saxlayır və belə polimerlər başqa monomerin polimerləşməsi üçün inisiator rolunu oynaya bilər. Natrium iştirakilə alınmış polibutadien stirolun asanlıqla polimerləşdirərək butadien – stirol blok birgə polimerini əmələ gətirir:



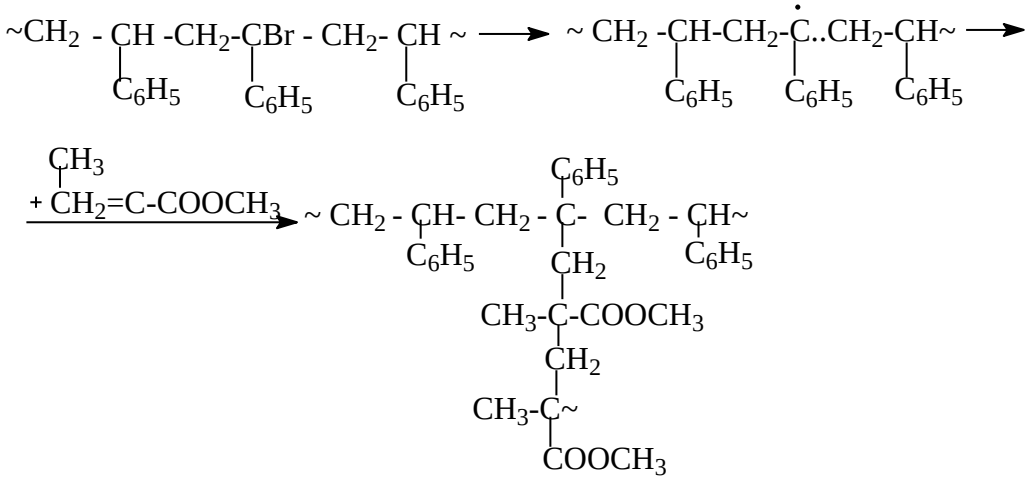
4.Aktiv qrupu olmayan polimerin başqa monomer mühitində şüalandırılması. Aktiv funksional qrupu olmayan polimerləri şüalandırdıqda zəncirin homolitik qırılması baş verir və uc karbon atomlarında qoşalaşmamış elektron olan radikallar yaranır. Əgər belə şüalanma başqa monomer mühitində aparılsa onda alınan radikallar monomeri polimerləşdirər və blok birgə polimer alınar. Məsələn, polimetilmetakrilat stirol mühitində şüalandırıldıqda stirolmetilmetakrilat blok birgə polimeri əmələ gəlir:



Blok birgə polimerlərin bu alınma üsulunda qaşalaşmamış elektronun orta karbon atomunda olduğu radikalların əmələ gəlməsi də mümkündür, bu isə calaq olunmuş birgə polimerin alınması ilə nəticələnə bilər. Bir qayda olaraq mövcud polimerin şüalandırılması üsulunda hər iki tip birgə polimerin qarşılığı alınır.

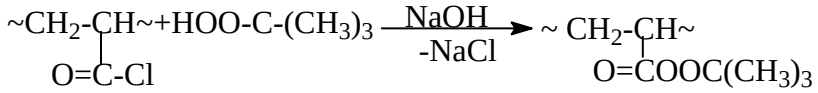
Calaq olunmuş birgə polimerlər. Calaq olunmuş birgə polimerlərin sintez üsulları prinsip etibarilə blok birgə polimerlərin sintez üsulları ilə eynidir; fərq yalnız ondadır ki, tərkibinə görə fərqlənən fraqmenti birləşdirən atom və ya qruplar mövcud zəncirin ucunda deyil, orta hissələrində olmalıdır. Bu üsullardan bəziləri nəzərdən keçirilir.

1. Mövcud polimer iştirakilə başqa monomerin polimerləşməsi. Bu üsulda başlanğıc polimer kimi orta karbon atomlarında asanlıqla homolitik parçalanmaya qabil rabitələr saxlayan polimerlərdən istifadə olunur. Məsələn, stirolla bromstirolun birgə polimerini metilmetakrilatala qızdırdıqda stirol-metilmetakrilat calaq olunmuş birgə polimeri alınır:

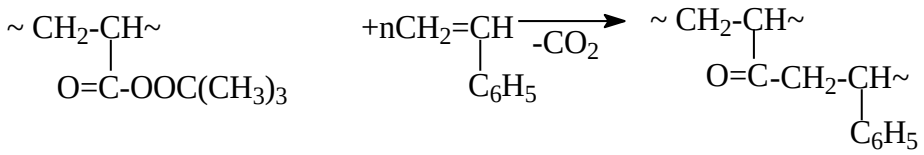


2. Polimer makromolekuluna asanlıqla parçalana bilən qrupların daxil edilməsi. Belə hallarda polimer makromolekuluna peroksid və ya hidroperoksid qruplarının daxil edilməsi əlverişlidir, çünki bu qruplar qızdırıldıqda asanlıqla

radikallar əmələ gətirirlər. Peroksid və hidroperoksid qruplarını xlorahidrid zvenosu olan polimerlərə daxil etmək daha asandır:



Polimer peroksidini başqa monomer mühitində qızdırdıqda calaq olunmuş birgə polimer əmələ gəlir:



3. Aktiv funksional qruplar və ya mütəhərrik atomlar saxlayan polimerin bifunksional monomerlərlə yaxud oliqomerlərlə qarşılıqlı təsiri. Bu üsul calaq olunmuş birgə polimerin perspektiv alınma üsullarından hesab olunur, çünki bu məqsədlə istifadə oluna bilən poliamidlər, poliyretanlar, polispirtlər və s. kimi geniş yayılmış polimerlərə bu və ya başqa tərkibli zəncir fraqmentlərini calaq etmək olar. Məsələn, polivinil spirtinə etilen oksidi ilə təsir etdikdə calaq birgə polimer alınır.

Kation polimerləşmə

Kation polimerləşmədə ilkin aktiv mərkəzlər və uzanan zəncirlər müsbət yüklü karbokationlardır. Belə aktiv mərkəzlər monomer molekullarına protonun yaxud katalizator kompleksindən alınan karbokationun birləşməsi nəticəsinə əmələ gəldiklərindən prinsip etibarilə kation polimerləşmə katalizatorları kimi proton yaxud karbokation daşıyıcısı olan birləşmələr istifadə oluna bilər. Proton donoru olan turşular (H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$) və Lüis turşularının müxtəlif nuklefil akentlərlə kompleksləri ($BF_3 \cdot H_2O$, $AlCl_3 \cdot C_2H_5OH$, $SnCl_4 \cdot H_2O$, $AlCl_3 \cdot CH_3CH_2Cl$) belə birləşmələrdəndir. Kation polimerləşmənin tipik katalizatorları kimi geniş miqyasda istifadə olunan Lüis turşuları komplekslərinin müvcud ədəbiyyatda əsas katalizatorlardan (BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$) və əlavə katalizatordan (H_2O, HCl, C_2H_5OH, CH_3CH_2Cl) ibarət olduğu qəbul edilir. Lakin ilkin aktiv mərkəzlərin yaranması üçün eyni dərəcədə əhəmiyyətli olan komponentləri bir-birindən fərqləndirmədən, onların əmələ gətirdiyi kompleksləri kation polimerləşmənin kompleks katalizatorları adlandırmaq

daha düzgündür. Bu kompleks katalizatorlar qüvvətli polyar birləşmələrdir və asanlıqla dissosasiya edərək proton yaxud karbokation əmələ gətirirlər.

$$BF_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons H^+\left[BF_3OH\right]^- \rightleftharpoons H^+ + \left[BF_3OH\right]^-$$

$$SnCl_4 \cdot C_2H_5OH \rightleftharpoons H^+\left[SnCl_4OC_2H_5\right]^- \rightleftharpoons H^+ + \left[SnCl_4OC_2H_5\right]^-$$

$$SnCl_4 \cdot RCl \rightleftharpoons R^+\left[SnCl_5\right]^- \rightleftharpoons R^+ + \left[SnCl_5\right]^-$$

$$AlCl_3 \cdot RCl \rightleftharpoons R^+\left[AlCl_4\right]^- \rightleftharpoons R^+ + \left[AlCl_4\right]^-$$

Göründüyü kimi, protonun yaxud karbokationun əmələ gəlməsi və deməli, monomerin həyacanlanması, katalizator kompleksinin dissosiasiyası ilə əlaqədar olur. Kompleksin dissosasiyası isə mühitin dielektrik nüfuzluğundan çox asılıdır. Buradan da kation polimerləşmənin gedişinə mühitin təbiətinin təsiri məsələsi ortaya çıxır: həlledicinin polyarlığı artdıqca polimerləşmənin sürəti artır. Məsələn, $R^+[SnCl_5]^-$ kompleksi iştirakı ilə stirol karbon -4-xloriddə polimerləşdiyi halda nitrobenzolda böyük sürətlə polimerləşir. Əlbəttə, bu daha polyar həlledicidə katalizator kompleksinin asan dissosiasiya etməsi ilə əlaqədardır. Kation mexanizmi üzrə zəncirvari polimerləşmənin başlanması o zaman mümkün olar ki, monomer molekulları katalizator kompleksindən alınan proton yaxud karbokationu özünə birləşdirə bilsin. Bu isə monomerin kation polimerləşməyə meylliyi olunur. İstər aktiv mərkəzlərin yaranması, istərsə də zəncirin uzanması monomer molekullarının müsbət yüklü hissəciklərlə qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olduğundan, kation polimerləşməyə elə monomerlər daxil olurlar ki, onların molekulunda olan π - rabitənin sıxlığı elektron donoru olan qruplar hesabına artırılmış olsun. Məsələn, izobutilen, α -metilstirol, sadə vinilefirləri və s. tipik kation polimerləşmə monomerləridir. Stirol, dien karbohidrogenləri, bir çox tsiklik birləşmələr və digər monomerlər də kation mexanizmi üzrə asanlıqla polimerləşirlər. Kation polimerləşmə reaksiyalarında elementar mərhələlərin gedişini stirolun $SnCl_4 \cdot H_2O$ kompleksi iştirakilə polimerləşməsi misalında nəzərdən keçirək. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi,

katalizator kompleksi asanlıqla dissosiasiya edərək proton verir ki, bu da monomer molekulu ilə birləşərək aktiv mərkəz yaradır.

$$SnCl_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons H^+\left[SnCl_4\right]^- \rightleftharpoons H^+ + \left[SnCl_4OH\right]^-$$

$$CH_2{=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} + H^+ \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{+}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}H\left[SnCl_4\bar{O}H\right]^-$$

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

$$CH_3\text{-}\overset{+}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}H\left[SnCl_4\bar{O}H\right]^- + nCH_2{=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\text{-....-}CH_2\text{-}\overset{+}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}H\left[SnCl_4\bar{O}H\right]^-$$

Zəncirin qırılması monomekulyar mexanizm üzrə katalizator kompleksinin rgenerasiyası yolu ilə baş verir:

$$CH_3\text{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\text{-....-}CH_2\overset{+}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}H\left[SnCl_4OH\right]^- \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\text{-....-}CH{=}\overset{+}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}H + H^+\left[SnCl_4OH\right]^-$$

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

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

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

$$V_y = k_y[M\pm][M].$$

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

$$V_r=k_r[M\pm]$$

$$V_M=[M\pm][M]$$

V_r və V_M monomolekulyar qırılma və monomerə görə ötürülmə reaksiyalarının sürətləridir. Monomerə görə ötürülmə əksər hallarda kinetik zənciri davam etdirdiyindən kvazistasionarlıq şərti kimi $k_h[kat]=k_r[M\pm]$ bərabərliyini yazmaq olar, çünki aktiv mərkəzlərin məhv olması yalnız monomolekulyar qırılma yolu ilə baş verir. Bu ifadədən aktiv mərkəzlərin qatılığını uzanma sürəti düsturunda yazmaqla polimerləşmənin ümumi sürəti düsturu alınır:

$$V_y = V = \frac{k_y k_h}{k_r}[kat][M]^2 \qquad (1)$$

Yəni, kation polimerləşmənin sürəti katalizatorun qatılığı ilə düz mütənasibdir.

Düsturdan görünür ki, reaksiya sürəti monomerin qatılığına görə ikinci tərtibə malikdir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, monomerə tərtib həlledicinin dielektrik nüfuzluğundan asılı olaraq dəyişə bilər. Məsələn, stirolun $H^+[SnCl_4OH]^-$ kompleksi iştirakilə nitrobenzolda ($\mathcal{E}$=36D) polimerləşməsində monomerə görə tərtib 1, dixloretanda ($\mathcal{E}$=10,4D) polimerləşməsində isə tərtib 2, karbon-4-xloriddə ($\mathcal{E}$=2,2D) polimerləşməsində isə tərtib 3-dür. Həlledicinin kation polimerləşmənin gedişinə təsiri irəlidə ətraflı nəzərdən keçirilir.

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

$$\bar{X}_n = \frac{V_y}{V_r+V_M} = \frac{k_y[M\pm][M]}{k_r[M\pm] + k_M[M\pm][M]}$$

yaxud

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

Alınmış bu ifadə kationpolimerləşmə reaksiyaları üçün elementar mərhələlərin sürət sabitləri nisbətini təyin etməyə imkan verir.1/ $\bar{X}_n$=f(1/[M]) asılılığını ifadə edən düz

xəttin ordinat oxundan ayırdığı parça monomerə görə ötrülmə əmsalına (C_M), absis oxuna meyl bucağının tangensi isə k_1/k_y nisbətinə bərabərdir. Monomerə görə ötrülmə əmsalı temperaturdan və eləcə də mühitin xarakterindən çox asılıdır. Məsələn, izobutilen – $TiCl_4 \cdot H_2O$ sistemi üçün (həlledici metilenxlorid) 18^0C-də $C_M = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$ olduğu halda, -75^0C-də $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ –dir. Uzanma və qırılma reaksiyalarının sürətləri nisbəti ilə müəyyən olunan polimerləşmə dərəcəsi, radikal polimerləşmədən fərqli olaraq, katalizatorun qatılığından asılı deyildir:

$$\bar{X}_n = \frac{V_y}{V_r} = \frac{k_y[M\pm][M]}{k_r[M\pm]} = \frac{k_y}{k_r}\,[M] \qquad (2)$$

Lakin təcrübə göstərir ki, katalizator kompleksinin nulefil komponentinin (H_2O, HX, RX, ROH və s.) steximetrik nisbətindən artıq götürülməsi orta polimerləşmə dərəcəsinin aşağı salır. Əlbəttə, bu orta molekul kütləsinin qiymətinə bütövlükdə katalizator kompleksinin deyil, onun nuklefil komponentinin təsiri nəticəsidir. Qüvvətli polyar birləşmələr olan bu agentlər zəncirin qırılmasında yüksək dərəcədə fəallıq göstərirlər. Məsələn, izobutilenin $TiCl_4 \cdot H_2O$-metilenxlorid sisteminsə polimerləşməsində k_{H_2O}/k_y nisbəti -32^0C-də 0,52-yə bərabərdir, yəni suyun təsiri ilə qırılma reaksiyasının sürəti sabiti uzanma reaksiyasının sürət sabiti ilə müqayisə edilə bilən tərtibdədir. Kation polimerləşmənin aktivləşmə enerjisi (1) və (2) düsturuna uyğun olaraq

$$E_V = E_h + E_y - E_r$$

$$E_{\bar{X}_n} = E_y - E_r$$

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

1. Polimerləşmənin proton donoru olan turşularla həyacanlanmasında həlledicinin polyarlığı və turşunun qüvvəsi artdıqca E_V artır.

2. Metal halogenləri ilə həyacanlanma zamanı E_V üçün alınan qiymət turşularla həyacanlanmada olduğundan bir qədər azdır.

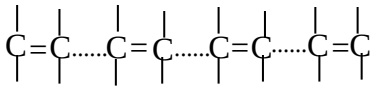
3. Əksər hallar üçün $E_{\bar{X}_n} < 0$ və $E_{\bar{X}_n} < E_V$=-21÷42 kc/mol olur.

Kation polimerləşmənin ümumi sürəti, onun elementar reaksiyalarının sürəti və alınan polimerin orta molekul kütləsi bir çox amillərin təsirindən asılıdır. Kation polimerləşmənin gedişinə təsir edən ən mühüm amillər temperatur, həlledicinin təbiəti və katalizator kompleksi komponentlərinin nisbətidir. Bu amillərinin kation polimerləşməyə təsiri aşağıda şərh edilir.

Temperaturun təsiri. Kation polimerləşmədə reaksiya sürətinə və orta polimerləşmə dərəcəsinə temperaturun təsirini əks etdirən kinetik nəticələr azdır və bir çox hallarda isə mübahisəlidir. Amma belə bir təcrübi fakt təkzibedilməzdir ki, əksər vinil monomerlərinin tipik kataluzatorlar iştirakilə kation polimerləşməsinin sürəti və alınan polimerin orta molekul kütləsi temperatur azaldıqca artır. Məsələn, izobutilen $AlCl_3$ və ya BF_3 kompleksləri iştirakı -100^{0}C də çox böyük sürətlə polimerləşərək molekul kütləsi bir neçə milyon olan polimer əmələ gətirir. Kation polimerləşmənin aşağı temperaturlarda böyük sürətlə getməsinin təcrübədə təsdiq olunmuş dəqiq izahı verilməmişdir; bu haqda ədəbiyyatda bəzi mülahizələr mövcuddur. Bu mülahizələrdən biri kation polimerləşmənin paralel olaraq həm sərbəst ionların (məsələn, M^+), həm də ion cütlərinin (məsələn, M^+A^-, A^- -katalizator kompleksinin anionudur) iştirakilə getdiyini nəzərdə tutur.

Bu halda ümumi sürət V=$(k_{y\pm}C_{\pm} + k_{y+}C_{+})$ [M] düsturu ilə müəyən olunur. $C_{\pm}$ və C_{+} ion cütlərinin və sərbəst ionların qatılığı, $k_{y\pm}$ v k_{y+} - uyğun sürət sabitlərdir. Aydındır ki, sərbəst ionların iştirakilə reaksiya daha sürətlə getməlidir, çünki bu halda əlavə enerji sərfi ilə əlaqədar olan əksionun kənar edilməsi zərurəti yoxdur. Temperaturun aşağı düşməsi ion cütlərinin əmələ gəlməsinin qarşısını alır və sərbəst ionların qatılığı artır. Hesablamalar göstərir ki, temperaturun sıfırdan -95^{0}C-dək aşağı salınması sərbəst ionların qatılığını ion cütlərinin qatılığına nisbətən 12 dəfə artırır. Bu isə reaksiya sürətinin artmasına səbəb olur. Aşağı temperaturlarda qırılma reaksiyaları sürətinin azalması da uzanma reaksiya sürətinin artmasına imkan yaradır.

İkinci mülahizə N.Semyonov tərəfindən irəli sürülmüşdür. Bu mülahizəyə görə kation polimerləşmənin böyük sürəti monomer molekullarının aşağı temperaturlarda düzgün nizamlanması ilə əlaqədardır. Temperatur, monomerin kristallaşma temperaturuna yaxınlaşdıqca molekulların kristal qəfəsindəki təribə uyğun surətdə nizamlanması baş verir:



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

Həlledicinin təbiətinin təsiri. Radikal polimerləşmədən fərqli olaraq kation polimerləşmə həlledicinin dielektrik nüfuzlu və solvatlaşdırma qabiliyyətinə qarşı olduqca həssasdır. Bir qayda olaraq, həlledicinin polyarlığı və solvatlaşdırma qabiliyyəti artıqca kation polimerləşmənin sürəti artır. Reaksiyanın bu cür xarakteri onunla izah edilir ki, polyar və solvatlaşdırma xassəsi böyük olan həlledicilərdə katalizator kompleksinin, eləcədə ion cütlərinin dissosasiyası asanlaşır və bunun nəticəsi olaraq həyəcanlanma və uzanma reaksiyalarının sürətləri artır. Həlledicinin təbiətinin kation polimerləşmənin gedişinə göstərdiyi təsiri belə bir müqayisədən görmək olar ki, $SnCl_4 \cdot RCl$ kompleksi iştirakilə stirol nitrobenzolda böyük sürətlə polimerləşdiyi halda, karbon 4-xloriddə polimerləşmir. Həlledicinin xarakteri bir çox hallarda kation polimerləşmənin ilk növbədə monomerə görə tərtibinin qiymətinə təsir göstərir. Bu xüsusiyyət həlledicinin təbiətindən asılı olaraq həyacanlanma mərhələsi mexanizminin dəyişilməsi ilə əlaqədardır. Qüvvətli polyar həlledicidə katalizator kompleksi spontan dissosiasiya etdiyi halda, zəif polyar, yaxud qeyri-polyar həlledicidə katalizator kompleksinin dissosasiyası monomer molekullarının iştirakilə baş verir. Nəticədə polimerləşmə reaksiyasının monomerə görə tərtib bir, zəif polyar və ya qeyri-polyar həlledicidə isə tərtib iki və hətta üç olur. Həlledicinin polyarlığının molekul kütləsinin qiymətinə az təsir edir. Bu onunla izah olunur ki, polyar mühitdə həyəcanlanma sürətinin artması molekul kütləsinin aşağı salırsa, qırılma reaksiyası sürətinin azalması (makrokarbokationun əksionla qarşılıqlı cəzb olunması zəifləyir) molekul

kütləsinin artmasına səbəb olur. Molekul kütləsinin qiymətinə əks istiqamətlərdə təsir edən bu iki amil xeyli dərəcədə bir-birini tarazlaşdırır və nəticədə mühitin xarakteri alınan polimerin molekul kütləsinə az təsir göstərir.

Anion və anion koordiyasiya polimerləşməsi

Anion polimerləşmədə zəncirin uzanmasını təmin edən aktiv mərkəzlər mənfi yüklü karboanionlardır. Aktiv mərkəzin karboanion olması, həyəcanlanma mərhələsinin monomer molekuluna elektron keçidi ilə müşayət olunmasını tələb edir. Bu tələbə uyğun olaraq anion polimerləşmə katalizatorları rolunu elektron donoru olan qələvi metallar və onların amidləri, qələvilər, metal-üzvi birləşmələr və. s oynayırlar. Aktiv mərkəzin təbiəti yalnız katalizatora deyil, bu mexanizm üzrə polimerləşən monomerlərə də müəyyən tələblər verir. Bir qayda olaraq anion polimerləşməyə elə monomerlər meylli olurlar ki, onların molekulundakı π –rabitə qüvvətli elektron aksepyoru olan qruplar (-NO_2, -CN, -COOH və s.) hesabına polyarlaşsın və onun elektrofilliyi güclənsin. Akril turşusu və onun törəmələri, nitroetilen, butadien, stirol belə monomerlərdəndir. Ümumiyyətlə, anion polimerləşmədə monomerin həyəcanlanması inisiatorun və mühitin xarakterindən asılı olaraq müxtəlif sxemlər üzrə baş verə bilər. Bununla əlaqədar olaraq anion polimerləşmə üçün aşağıdakı üç tip həyəcanlanma üsulunu fərqləndirirlər:

1. Sərbəst anionların iştirakilə həyəcanlanma

$$M + A^- \rightarrow A\text{-}M^-$$

2. Əsasi xarakterli polyar birləşmələrin təsiri ilə həyəcanlanma

$$R^-\overset{+}{Me} + M \longrightarrow RM^-\overset{+}{Me}$$

3. Elektron donoru olan agentlərin təsiri həyəcanlanma

$$B + M \xrightarrow{e} B^+M^-$$

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

Sərbəst anionlarla həyəcanlanma. Anoin polimerləşmənin bu növünə tipik misal metallar yaxud onların amidləri iştirakı ilə maye amonyakda

polimerləşməreaksiyalarıdır. Bu şəaritdə stirolun, akrilnitrilin və metilmetakrilatın polimerləşməsinin tədqiqi göstərir ki, həyəcanlanmanın ilkin aktiv mərkəzləri amin NH_2^- ionlarıdır. Amid ionları ya metal amidlərinin maye amonyakda dissosiasiyası

$$MeNH_2 \underset{}{\overset{k_{dis}}{\rightleftharpoons}} \overset{+}{Me} + N\bar{H}_2$$

ya da metal, monomer və amonyakın qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gəlir:

$$2Me+CH_2{=}CHX+2NH_3 \longrightarrow 2\overset{+}{Me} +2N\bar{H}_2+CH_3CH_2X$$

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

$$N\bar{H}_2 + CH_2CHX \xrightarrow{K_h} NH_2CH_2-\bar{C}HX$$

və həyəcanlanmanın sürəti

$$V_h=k_h\left[M\right]\left[N\bar{H}_2\right]$$

şəklində yazıla bilər. Amidin yuxarıda verilmiş dissosiasiya sxeminə görə

$$K_{dis}=\frac{\left[N\bar{H}_2\right]\left[\overset{+}{Me}\right]}{\left[MeNH_2\right]}$$

və $[N\bar{H}_2] = [\overset{+}{Me}]$ olduğundan

$$\left[N\bar{H}_2\right]=K_{dis}^{1/2}\left[MeNH_2\right]^{1/2}$$

və

$$V_h= K_hK_{dis}^{1/2}\left[MeNH_2\right]^{1/2}$$ alınır.

Uzanma reaksiyası monomer molekullarının aktiv mərkəzlərə ardıcıl birləşməsi ilə əlaqədar olduğundan

$$V=V_y=K_y[M][M^-]$$

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

$$\sim CH_2\bar{C}HX+NH_3 \xrightarrow{K_{NH3}} \sim CH_2CH_2X+N\bar{H}_2$$

Hər bir makromolekulun əmələ gəlməsi $\bar{NH}_2$ ionunun alınması ilə müşayət olunduğundan amin ionlarının ümumi qatılığı reaksiya müddətində sabit qalır.

Ötürülmənin sürəti

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

Stasionar hal üçün

$$K_h K_{dis}{}^{1/2}[M][MeNH_2]^{1/2} = K_{NH_3}[M^-][NH_3]$$

və

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

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

$$V=V_y = \frac{K_y K_h K_{dis}{}^{1/2}[M][MeNH_2]^{1/2}}{K_{NH_3}[NH_3]}$$

ifadəsi alınır ki, bu da təcrübi nəticələrə uyğundur.

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

$$\bar{X}_n = \frac{K_y[M^-][M]}{K_{NH_3}[NH_3]\,[M^-]} = \frac{K_y[M]}{K_{NH_3}[NH_3][M^-]} = \frac{K_y[M]}{K_{NH_3}[NH_3]}$$

ifadəsi alınır ki, bu da təcrübi nəticələrə uyğundur.

Orta polimerləşmə dərəcəsi düsturunu almaq üçün uzanma və örtülmə reaksiyalarının nisbətini görmək lazımdır.

$$\bar{X}_n = \frac{K_y[M^-][M]}{K_{NH_3}[NH_3]\,[M^-]} = \frac{K_y[M]}{K_{NH_3}[NH_3]}$$

yaxud

$$\bar{X}_n = \frac{1}{C_{NH_3}} = \frac{[M]}{[NH_3]}$$

C_{NH_3} - amonyaka görə örtülmə əmsalıdır. Göründüyü kimi, orta polimerləşmə dərəcəsi katalizatorun qatılığından asılı deyildir. Sürət və orta polimerləşmə dərəcəsi düsturlarından görmək çətin deyildir ki:

$$E_v = E_h + E_y - E_{NH_3}$$

$$E_{\bar{x}_n} = E_v - E_{NH_3}$$

E_{NH_3} - amonyaka görə ötrülmənin aktivləşmə enerjisidir. Kation polimerləşmədə olduğu kimi, burada da qırılma (örtülmə) peaksiyasının aktivləşmə enerjisi uzanma reaksiyasının aktivləşmə enerjisindən böyükdür və $E_{\bar{x}_n} < 0$ (məsələn, KNH_2 iştirakilə stirolun polimerləşməsi üçün $E_{\bar{x}_n} = -16{,}8\ kc/mol$). Deməli, temperaturun yüksəlməsi orta polimerləşmə dərəcəsinin azalmasına səbəb olur. Həyacanlanma mərhələsinin aktivləşmə enerjisi kifayət qədər yüksək olduğundan $E_v > 0$ alınır. Ona görə də temperaturun artması ilə sərbəst anionlar iştirakilə polimerləşmənin sürəti artır.

Əsasi xarakterli polyar birləşmələrlə həyəcanlanma. Anion polimerləşmənin bu halında aktiv mərkəzlər qüvvətli polyar birləşmələr olan alkilmetal və ya arilmetal (butillitium, amilnatrium, fenillitium, fenilizopropilkalium və s.) törəmələrin iştirakilə yaradılır. Bu tip anion polimerləşmənin mühüm xüsusiyyətlərindən biri monomer molekulunun aktiv mərkəzlərdəki metal-karbon rabitəsinə bifunksional birləşməsidir. Monomer molekulunun bu cür daxil olması butadiyen əlavə edilməsi nəticəsində fenilkaliumun parlaq rənginin inməsi ilə təsdiq olunur. Rəngin itməsi fenil qrupu ilə kalium arasında olan rabitənin qırılması ilə əlaqədardır. Zəncirin uzanmasının belə xarakteri hər elementar birləşmə aktından sonra tamamilə davamlı birləşmələrin əmələ gəlməsini müəyyən edir. Bu, radikal və kation polimerləşmədən fərqli olaraq, uzanmaqda olan zəncir sonunun əksionla stabilləşməsindən irəli gəlir. Məhz bu cür stabilləşməstabilləşmənin nəticəsidir ki, metal-üzvi birləşmələr iştirakı ilə polimerləşmədə, əgər xüsusi maddələr daxil edilməsə, üçüncü elementar mərhələ- zəncirin qırılması baş vermir. Aktiv mərkəz kimi öz fəallığını saxlayan və monomerin

əlavə miqdarını daxil etdikdə polimerləşməni davam etdirən belə polimerlər canlı polimerlər adlanırlar.

Deyilənləri nəzərə almaqla metalüzvü birləşmələr iştirailə anion polimerləşmənin elementar mərhələlərini stirolun butillitium iştirakilə polimerləşməsi misalında nəzərdən keçirək.

Həyəcanlanma:

$$\bar{C}_4H_9\overset{+}{L}i + CH_2{=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \longrightarrow C_4H_9\text{-}\ CH_2\text{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\bar{C}H}\overset{+}{L}i$$

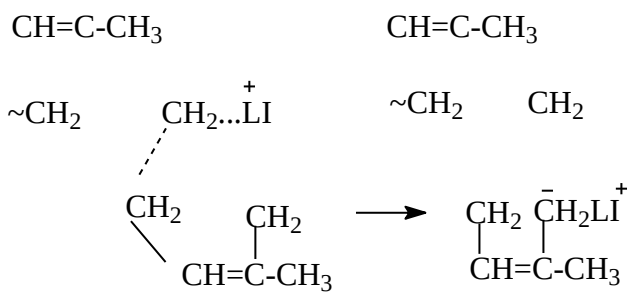
Uzanma:

$$C_4H_9\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\bar{C}H}\overset{+}{L}i + nCH_2{=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \longrightarrow C_4H_9\text{-}\ CH_2\text{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}\text{-}(CH_2\text{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH})_{n-1}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\bar{C}H}\overset{+}{L}i$$

Metal-üzvü birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmənin sürəti metalın təbiətindən çox asılıdır. Adətən, əksionun (metalın) radiusu artdıqca reaksiyanın sürəti artır. Məsələn, butadiyenin 56^0C-də polimerləşmə sürətinin sabiti Li^+, Na^+, K^+ aksionlarının iştirakilə uyğun olaraq, 0,03, 0,6, 3,1l/mol·san-dir. Bu, ion radiusu azaldıqca əksionun karboanionla daha möhkəm rabitəyə daxil olması və az polyar mühitdə onun kənar edilməsi üçün əlavə enerji sərfi ilə əlaqədardır. Ümumiyyətlə, litium-üzvi birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmənin bəzi fərqləndirici xüsusiyyətləri vardır ki, onlardan ən mühümləri aşağıdakılardır: birinci, litium-üzvi birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmənin sürəti nisbətən aşağı olur; bunun əsas səbəblərindən biri litium-üzvi birləşmələrin az polyar mühitdə assosiatlar əmələ gətirməsidir. Assosiatlar şəklində keçmiş aktiv mərkəzlər zəncirin uzanmasında iştirak edə bilmir və bu halda reaksiyanın sürəti

$$(RM^-\ n\overset{+}{L}i)_x \rightleftharpoons RM^-\ n\overset{+}{L}i + (RM^-\ n\overset{+}{L}i)_{x-1}$$

tarazlığının vəziyyətindən çox asılı olur. İkincisi, litium-üzvi birləşmələr iştirakilə polimerləşmədə alınan polimerin mikrostrukturası daha düzgün olur. Məsələn, butillitium iştirakilə butadiyen 91,3% 1,4-, 8,7% 1,2-quruluş, izopen isə 94% 1,4, 6%3,4-quruluş əmələ gətirir. Əasən 1,4-qruluşun alınması litium əksionu iştirakilə altıüzvlü tsiklin əmələ gəlməilə izah olunur.



Metal-üzvü birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmənin kinetik xüsusiyyətləri demək olar ki, elektron donoru olan agentlərin iştirakilə polimerləşmədə olduğu kimidir. Ona görə də, bu xüsisiyyətlər anion polimerləşmənin hər iki halı üçün birləşdirilərək irəlidə nəzərdən keçiriləcəkdir.

Elektron donoru olan agentlər iştirakilə həyəcanlanma. Katalizatordan monomer molekuluna elektron keçidilə aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsinin tipik halı qələvi metallar iştirakilə anion polimerləşmə reaksiyasıdır. Aion polimerləşmənin tədqiq olunan ilk nümunəsi kimi bu reaksiya, əsrimizin 20-ci illərindən öyrənilməyə başlanmışdır. Təsadüfi deyildir ki, 1932-ci ildə keçmiş CCRİ -də alınan ilk sintetik kauçuk ishetsalı bu reaksiya əsasında həyata keçirilmişdir. Diyen karbohidrogenləri ilə qələvi metalın qarşılıqlı təsirində aşağıdakı sxem üzrə ion-radikal əmələ gəlir:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Me \longrightarrow \overset{+}{M}e\overset{-}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}CH2$$

Olefin sırası monomerlər üçün ion-radikalın alınması yalnız ikinci molekulun birləşməsilə baş verir, çünki metalın birinci molekulla qarşılıqlı təsirində elektronların lokallaçması, aktiv ucların çox yaxın olması nəticəsində mümkün olmur:

$$Me + 2CH_2{=}CHX \longrightarrow \overset{+}{M}e\overset{-}{C}H_2{-}CHX{-}CH_2{-}\dot{C}HX$$

Bu cür ion-radikalların mövcud olması elektron paramaqnit rezonansı (EPR) spektrləri ilə sübut edilmişdir. Aktiv mərkəzlərin ikili xarakteri uzanma reaksiyasının həm anion, həm də radikal mexanizmi üzrə getməsi imkanı yaradır. Lakin radikal plomerləşmənin aktivləşmə enerjisindən çox olduğundan,nisbətən aşağı temperaturlarda anion-radikallar rekombinasiyaya uğrayaraq dianionlara çevrilir və reaksiyanın sonrakı gedişi metalüzvi birləşmələrdə olduğu kimi, anion mexanizmi üzrə davam edir:

$$2\overset{+}{M}e\overset{-}{C}H_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX \longrightarrow \overset{+}{M}e\,\overset{-}{C}H_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}\overset{-}{C}H_2\overset{+}{M}e$$

Radikalların rekombinasiyası EPR spektrdə uyğun siqnalın itməsi ilə təsdiq olunur. Elektron keçidi ilə anion polimerləşmə, həmçinin, aralıq birləşmə kimi natrium-naftalin, antrium-difenil və bunlara oxşar maddələrin əmələ gəlməsilə də aparıla bilər.

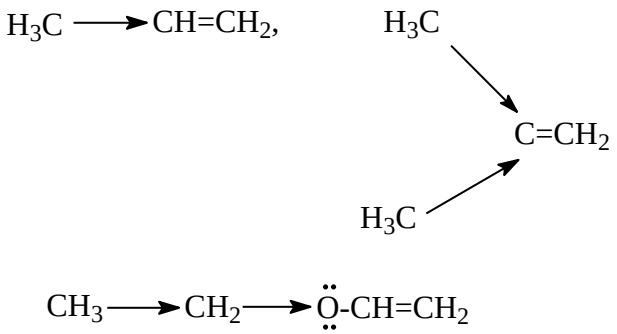
Elektron donoru olan agentlərin iştirakilə anion polimerləşmədə zəncirin uzanması metal-üzvi birləşmələrdə olduğu kimi baş verdiyindən burada da canlı polimerlər əmələ gəlir. Canlı polimerlərin alındığı sistemlərdə karbonionlar əksionla stabilləşirlər. Lakin əksionun kənar edilməsi və deməli, reaksiyanın sürəti mühitin xarakterindən çox asılıdır. Məsələn, stirolun natrium-naftalin iştirakilə polimerləşməsinin sürət sabiti benzolda 2, dioksanda 5, tetrahidrofuranda 550,1,2- dimetoksietanda isə 3800 l/mol·san – dir.

Polimerləşmə qabiliyyətinin monomerin quruluşundan asılılığı

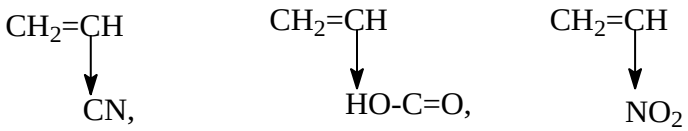
Doymamış birləşmələrin polimerləşmə reaksiyasına daxil olmaq qabiliyyəti onların quruluşundan, ilk növbədə ikiqat rabitənin vəziyyətindən, əvəzedicilərin sayı və xarakterindən asılıdır. Üzvi birləşmələrin quruluşu haqqında müasir təsəvvürlər bu və ya başqa monomerin polimerləşmə bilmək qabiliyyəti haqqında əvvəlcədən fikir yürürtməyə imkan verir. Monomerin polimerləşərək qabiliyyətini araşdırarkən bu məsələyə iki cəhətdən yanaşmaq lazımdır. Birinci, termodinamik parametrlərin, ikincisi kinetik amillərin monomerin polimerləşmə qabiliyyətinə təsiri. Termodinamik parametrlərin monomerlərin polimerləşmə imkanına göstərdiyi təsir əvvəldə ətraflı şəkildə nəzərdən keçirilmişdir. Burada isə monomerin reaksiya qabiliyyətinin kinetik amillərdən asılılığı haqqında danışılacaqdır.

Polimerləşmə qabiliyyətinin kinetik amillərdən asılılığı dedikdə polimerləşmə reaksiyası sürətinə monomerin quruluşunun, əvəzedicilərin təbiətinin, eləcədə polimerləşmə mexanizminin təsiri nəzərdə tutulur. Qeyd etmək lazımdır ki, monomerin hansı mexanizm üzrə polimerləşmə bilməsi imkanının özü də molekuldakı ikiqat rabitənin polyarlıq dərəcəsindən və elektron buludu sıxlığınının qiymətindən asılıdır.

Elektron donoru olan əvəzedicilər (alkil, alkoksi) ikiqat rabitənin elektron buludu sıxlığını artırır və belə monomerin karbokationa birləşməsini asanlaşdırır. Propilen,izobutilen, viniletil efiri molekullarında olan metil və etoksi qrupları ikiqat rabitənin elektron buludu sıxlığının artmasına səbəb olduğundan onlar kation mexanimi üzrə böyük sürətlə polimerləşirlər.

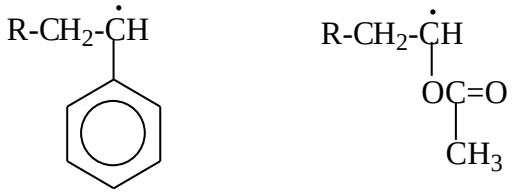


Etlen molekuluna elektron akseptoru olan əvəzedicilər (nitril, karbonil, sulfoqrup) daxil olduqda ikiqat rabitənin elektron buludunun sıxlığı azalır və belə monomerlər karboanionla daha asan birləşirlər. Akrilnitril, akril turşusu, nitroetilen



tipik anion polimerləşmə monomerləridir.

Radikal polimerləşmənin sürəti həm ikiqat rabitənin polyarlıq dərəcəsindən, həm də sərbəst radikalın aktivliyindən asılıdır. İkiqat rabitənin polyarlığı çox olduqca monomerin radikalla birləşməsi asanlaşır. Lakin radikalın aktivliyi qoşalaşmamış elektronun əvəzedici ilə qarşılıqlı təsirindən asılıdır. Əgər tək elektron əvəzedicidə olan atom və qrupların elektron buludu ilə qoşularsa onun sıxlığı və bununla əlaqədar radikalın reaksiya qabiliyyəti azalır. Qoşulmanın olmadığı radikalın isə aktivliyi daha yüksəkdir. Məsələn, tək elektronun fenil qrupunda olan π – elektronlar sistemi ilə qoşulduğu stirol radikalı belə qoşulmanın olmadığı vinilasetat radikalından az aktivdir:

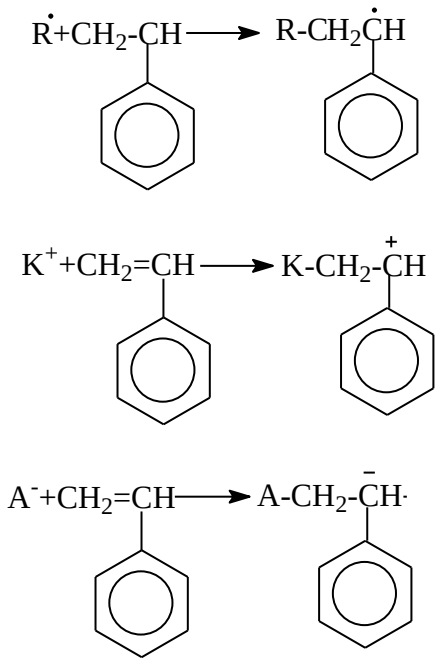


Molekulunda olan π −rabiətnin qoşulduğu monomerlər radikallardan fərqli olaraq daha aktiv olurlar. Məsələn, stirol viniasetata nisbətən daha yüksək polimerləşmə qabiliyyətinə malikdir. Butadiyendə iki π −rabiətnin bir-birilə qoşulması onların hər ikisinin reaksiya qabiliyyətini artırır.

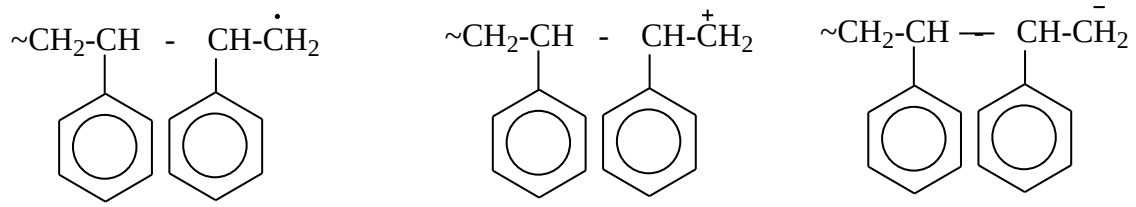
$$CH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow \quad -CH_2-CH=CH-CH_2-$$

Monomer molekulundakı ikiqat rabitənin reaksiya qabiliyyətinə əvəzedicilərin ölçüləri də böyük təsir göstərir. Əvəzedicilərin ölçüləri böyük və sayı çox olduqca ikiqat rabitə daha çox ekranlaşır və aktiv mərkəzin monomer molekulu ilə birləşməsi çətinləşir. Etilenin fluorlu törəmələri, kiçik radiuslu fluor atomlarının sayından asılı olmayaraq polimerləşmə qabiliyyətini saxlayır, çünki bu halda elektronlaşma o qədər də böyük deyildir; amma etilenin iki qonşu karbon atomunda hidrogenlərin, radiusu fluorun radiusundan, 2,5 dəfə böyük olan fenil qrupları ilə əvəz olunmasında (1,2-difeniletilen) monomerin polimerləşmə qabiliyyəti tamailə itir. Yaxud tam ekranlaşmanın olmadığı vinilidenxlorid $CH_2=CCl_2$ polimerləşə bildiyi halda, ikiqat rabitənin tam ekranlaşdığı 1,2-dixloretilen ClCH=CHCl polimerləşmir. Ekranlaşmadığı effekti ion polimerləşməyə nisbətən radikal polimerləşmədə daha çox təsir göstərir. Məsələn, α −metilstirol radikal mexanizm üzrə polimerləşmədiyi halda, ion polimerləşməyə asanlıqla daxil olur. Bu onunla izah olunur ki, birləşmə anında hissəciklər arasındakı məsafə artdıqca monomer molekulunun radikalla qarşılıqlı təsiri, monomer molekulunun ionla qarşılıqlı təsirinə nisbətən daha çox azalır.

Monomerin quruluşu yalnız onun polimerləşmə qabiliyyətinə deyil, həmçinin makromolekulunda zvenoların qarşılıqlı yerləşməsinə, yəni makromolekulun quruluşuna da təsir göstərir. Məsələn, stirol zvenolarının baş-başa və baş-ayaq birləşmə variantlarından ikincisi daha çox ehtimallıdır, çünki bu halda tək elektron, yaxud ionun yükü benzol həlqəsinin π −elektronlar sistemi ilə qoşulur və hissəciyin enerjisi miniumum olur; bu isə energetik cəhətdən daha çox əlverişlidir:



Baş-başa birləşmə halında qoşulma olmadığına görə tək elektronun sıxlığı yaxud yük bir atomda lokallaşır, hissəciyin enerjisi artır və buna görə də belə birləşmə energetik cəhətdən əlverişli olmur.



Digər tərəfdən, baş-başa birləşmə zamanı fəza çətinliyi baş-ayaq birləşmədə olduğundan daha çoxdur. Baş-başa birləşmənin aktivləşmə enerjisi böyükdür və temperaturun yüksəlməsilə bu cür birləşmənin ehtimalı daha çox artır.

Əvəzedicilərin böyük ölçüləri ilə yaranan fəza çətinliyi, eləcə də polyar effeklər birgə polimerləşmə zamanı makromolekul zəncirində zvenoların növbələnmə xarakterinə də nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir göstərir. Məsələn, stirolun akrilnitrillə birgə polimerləşməsində zvenoların düzgün növbələnməsi onun vinilasetatla birgə polimerləşməsində olduğundan daha böyükdür. Halbuki, növbələnmənin ölçüsü olan $r_1 \cdot r_2$ hasili kiçinci halda birinciyə nisbətən daha kiçikdir (stirol-akrilnitril sistemi üçün $r_1 \cdot r_2$=0,55 stirol- vinilasetat sistemi üçün $r_1 \cdot r_2$=0,21). Bu kənaraçıxma daha irihəcmli – $OCOCH_3$ qrupunun olduğu vinilasetat zvenolarının stirol zvenoları ilə qonşuluqda yerləşə bilmək imkanının məhdud olması ilə əlaqədardır. Polyar effektlərin

növbələnməyə təsirinə gəldikdə, qeyd edilməlidir ki, birgə polimerləşmə sabitlərinin qiymətləri π –rabitənin polyarlıq dərəcəsindən asılıdır və hesablamalar göstərir ki, monomerlərdə xarakterinə də nəzərə çarpacaq π –rabitənin polyarlıq dərəcələri arasındakı fərq böyük olduqca $r_1 \cdot r_2$ hasili daha kiçik qiymətlər alınır. Bununla əlaqədar olaraq π –rabitələrinin polyarlığı kəskin fərqlənən monomerlərin (məsələn, malein anhidridi və 1,2-difeniletilen) birgə polimerləşməsində ciddi növbələnmiş birgə polimerlər alınır.

Polikondensləşmə reaksiyalarının xüsusiyyətləri.

Polikondensləşmə reaksiyaları yüksəkmolekullu birləşmələrin əsas alınma üsullarından biridir. Hərfi mənada çoxlu sayda kondensləşmə bildirən polikondensləşmə reaksiyaları, prinsip etibarilə funksional qrupu üzvi birləşmələr üçün xarakter olan kondensləşmə reaksiyalarına oxşardır və onların da gedişi molekulda olan funksional qrupların qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır. Lakin kondensləşmə reaksiyalrından fərqli olaraq, polikondensləşmə reaksiyaları, molekulunda iki və daha çox funksional qruplar olan birləşmələr üçün xarakterdir. Başqa sözlə, polikondensləşmə monomerləri bi- və polifunksional üzvi birləşmələrdir. Aydındır ki, məhz bu xüsusiyyət, polikondensləşmə reaksiyaları gedişində molekulların bir-birilə ardıcıl birləşməsini və nəticədə polimer məhsulların əmələ gəlməsini müəyyən edir. Monomer molekulların bir-birilə birləşməsi nəticəsində alınan dimer, trimer və polimer makromolekulları da monomerdə olan funksional qruplara malik olurlar; bu isə onlara həm öz aralarında, həm də monomer molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olmaq imkanı verir. Bu yolla zəncirin uzanması baş verir. Zəncirin uzanması zamanı baş verən hər bir elementar birləşmə aktı əlavə maddələrin (su, spirt, amonyak və s.) ayrılması ilə müşayət olunur. Deyilənləri, molekullarında amin və karboksil qrupları olan aminturşuların polikondensləşməsi misalında aydın görmək olar:

$$HOOC\text{-}R\text{-}NH_2 + HOOC\text{-}R\text{-}NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{} HOOC\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R\text{-}NH_2$$

$$HOOC\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R\text{-}NH_2 + HOOC\text{-}R\text{-}NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{dimer}$$

$$\longrightarrow \overset{trimer}{HOOC\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R\text{-}NH_2} + mHOOC\text{-}R\text{-}NH_2 \xrightarrow[-(m-1)H_2O]{}$$

$$\rightarrow HOOC\text{-}R\text{-}NH\text{-}_{...}\text{-}CO\text{-}R\text{-}NH_2$$

$$\overset{n\text{-}mer}{HOOC\text{-}R\text{-}NH\text{-}_{...}\text{-}CO\text{-}R\text{-}NH_2} + HOOC\text{-}R\text{-}NH\text{-}_{....}\text{-}CO\text{-}R\text{-}NH_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{} HOOC\text{-}R\text{-}NH\text{-}_{...}\text{-}CO\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}R\text{-}NH\text{-}_{...}\text{-}CO\text{-}R\text{-}NH_2$$

polimer makromolekulu

Alınan maromolekul zəncirinin zvenosunu (-CO-R-NH-) monomer molekulu ($HOOC\text{-}R\text{-}NH_2$) ilə müqayisə etsək, asanlıqla görmək olar ki, onlar bir-birindən elementar tərkiblərinə görə fərqlənirlər. Polimer makromolekulunun əmələ gəlməsinin nəzərdən keçirilən xüsusiyyətləri ümumiləşdirilərək polikondensləşmə reaksiyalarına aşağıdakı tərif verilə bilər: iki və daha çox fuksional qrupları olan monomer molekullarının əlavə maddələrin ayrılması və elementar tərkibin dəyişməsilə bir-birilə birləşərək yüksək molekul kütləli maddələr əmələ gətirməsi reaksiyalarına polikondesləşmə deyilir. Polikondensləşmə zamanı qarşılıqlı təsirdə ola bilən funksional qruplar həm eyni maddənin (aminturşular, oksiturşular və s.), həm də müxtəlif maddələrin (dikarbon turşuları və diaminlər, çoxəsaslı turşular və çoxatomlu spirtlər və s.) molekullarında ola bilərlər. Bununla əlaqədar olaraq polikondesləşmə reaksiyaları homopolikondesləşmə və heteropolikondensləşmə olmaqla iki qrupa bölünür. Homopolikondesləşmə, bir-birilə qarşılıqlı təsirdə ola bilən funksionalqruplar saxlayan bir monomerin molekulları arasında gedir. Yuxarıda misal gətirilən aminturşuların polikondensləşməsi homopolikondesləşmə reaksiyasıdır. Heteropolikondensləşmə isə polikondesləşmənin elə növüdür ki, burada reaksiya müxtəlif monomer molekullarında olan funksional qruplarhesabına gedir. Məsələn, dikarbon turşularının diaminlərlə polikondensləşməsi bu yolla baş verir.

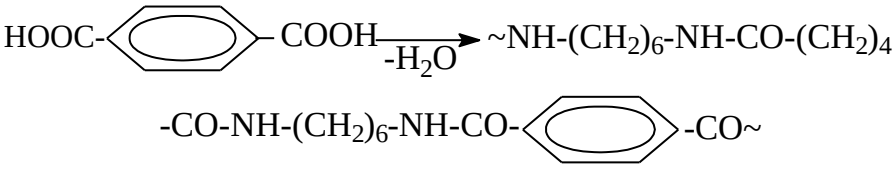
$$nHOOC\text{-}R'\text{-}COOH + nH_2N\text{-}R''\text{-}NH_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO\left[CO\text{-}R'\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R''\text{-}NH\right]_n H + (2n-1)H_2O$$

Polikondensləşmədə iştirak edən monomer molekulundakı funksional qrupların sayından asılı olaraq müxtəlif quruluşlu polimerlər əmələ gəlir. Bir qayda olaraq, bifunksional monomerlərin polikondensləşməsi zamanı xətti makromolekullar alınır. Əgər reaksiyaya daxil olan monomerin heç olmazsa birinin funksionallığı ikidən artıq olsa onda üçölçülü və ya fəza qurluşlu polimer makromolekulları əmələ gəlir.
Deyilənlərlə əlaqədar olaraq, bifunksional monomerlərin polikondesləşməsi xətti polifunksional monomerlərin polikondesləşməsi isə üçölçülü polikondesləşmə adlanır.

Polikondesləşmənin gedişində əlavə maddələrin əmələ gəlməsi bu reaksiyaya bəzi xüsusiyyətlər verir. Bunlardan ən mühümü həmin maddələrin iştirakilə sistemdə tarazlığın yaranmasıdır. Tarazlıq polikondesləşmənin gedişində sərf olunan funksional qrupların miqdarı ilə makromolekulların ayrılan əlavə maddələrin təsiri ilə destruksiyası nəticəsində bərpa olunan funksional qrupların miqdarı arasında yaranır. Funksional qrupların bərpa olunması həmçinin monomer molekullarının makromolekullarla və eləcə də, makromolekulların bir-birilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verə bilər. Reaksiyanın gedişində ayrılan əlavə maddələrin və mühitdə olan başqa maddələrin təsirilə tarazlığın yarandığı polikondesləşmə tarazlıqda olan polikondesləşmə reaksiyası adlanır. Əgər əmələ gələn əlavə maddələr reaksiya imkanı aradan qalxır və proses yalnız polikondesləşmə istiqamətində gedir. Belə polikondesləşmə reaksiyalarına tarazlıqda olmayan polikondesləşmə deyilir. Tarazlıqda olmayan polikondesləşmənin tipik halı bir-birində qarışmayan iki faza sərhəddində aparılan polikondesləşmədir. Bu zaman ayrılan əlavə maddələr fazalardan birinə keçdiyinə görə polimer makromolekul ilə təmasda olmadığından reaksiya geri dönmür. Polikondesləşmənin bu iki tipi B.B.Korşak və əməkdaşları tərəfindən ətraflı tədqiq olunmuşdur və irəlidə nəzərdən keçiriləcəkdir. Əgər polikondesləşmədə tərkibinə görə fərqlənən monomerlər (məsələn, diamin və iki müxtəlif dikarbon turşusu, yaxud dikarbon turşusu və iki müxtəlif diamin) iştirak edərsə belə reaksiyalara birgə polikondesləşmə yaxud sopolikondesləşmə deyilir. Polikondesləşmənin bu tipindən lazımi xassələri olan polimerlərin alınması üçün istifadə edilir. Məsələn,heksametilendinamin, adipin və tereftal turşularının birgə polikondesləşməsindən yüksək termiki davamlığı olan qarışıq poliamid alınır:

$$nNH_2\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2 + nHOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH +$$



Polikondensləşmə reaksiyaları vasitəsilə müxtəlif sinif karbonzəncirli və heterozəncirli polimerlər, eləcə də elementüzvi polimerlər sintez olunur. Aşağıda ən mühüm polikondensləşmə reaksiyalarının ümumi sxemləri verilir.

Poliamidləşmə (poliamidlərin sintezi):

$$nNH_2\text{-}R\text{-}COOH \longrightarrow H\left[NH\text{-}R\text{-}CO\right]_n OH + (n-1)H_2O$$

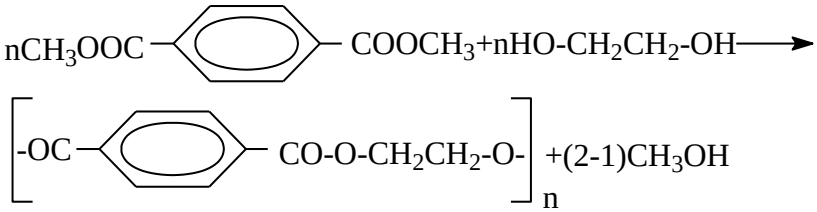
Aminturşu əvəzinə diamin və dikarbon turşusunun duzları, yaxud dikarbon turşusunun müxtəlif törəmələri və diamin götürlə bilər. Poliamidlər həmçinin diizosianatlarla dikarbon turşularının qarşılıqlı təsirindən də alına bilərlər:

$$nOCN\text{-}R\text{-}NCO + nHOOC\text{-}R'\text{-}COOH \longrightarrow \ldots\ \text{-}NH\text{-}R\text{-}NHCO\text{-}R'\text{-}CONH\text{-}R\text{-}NHCO\text{-}R'\text{-}CO\text{-}\ldots + nCO_2$$

Poliefirləşmə (poliefirlərin alınması).

$$nHOOC\text{-}R\text{-}COOH + nHO\text{-}R\text{-}OH \longrightarrow HO\left[CO\text{-}R\text{-}CO\text{-}O\text{-}R'\text{-}O\right]_n H + (2n-1)H_2O$$

Dikarbon turşuları əvəzinə onların törəmələri də götürülə bilər. Məsələn, lavsan lifinin sənayedə istehsalı dimetiltereftalatla etilen qlikolun polikondesləşməsinə əsaslanır:

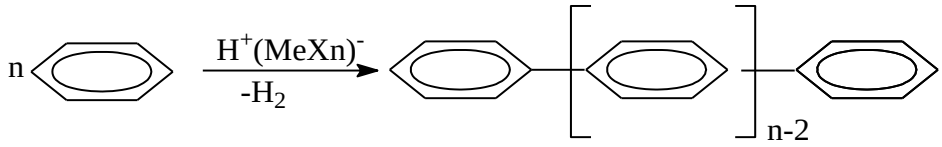


Poliuretanların alınması:

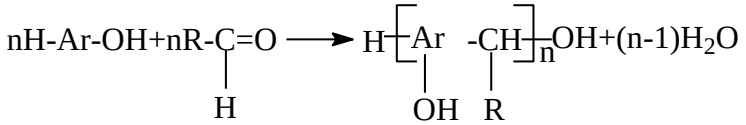
$$nClCO\text{-}O\text{-}R\text{-}O\text{-}OCCl + nH_2N\text{-}R'\text{-}NH_2 \longrightarrow$$

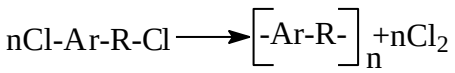
$$\left[\text{-}OC\text{-}O\text{-}R\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R'\text{-}NH\text{-}\right]_n + (2n-1)HCl$$

Dehidrogenləşmə (polifenilenlərin alınması)



Polialkilenfenilenlərin alınması.





Birinci reaksiya üzrə fenolformaldehid qətranları, ikinci reaksiya üzrə polialkilfenilenlər alınır.

Element üzvi polimerin alınması:

Bu sxem üzrə polisiloksanlar, polialümoksanlar, polititanoksanlar və s. alınır.

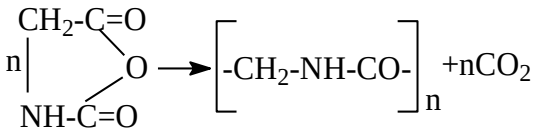
Polikondensləşmə və zəncirvari polimerləşmə reaksiyalarının əsas fərqləri

Nəticə etibarilə eyni tip maddələrin-yüksəkmolekullu birləşmələrinin alınmasına baxmayaraq polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşmə reaksiyaları həm mahiyyəti, həm də elementar mərhələlərin gedişinə görə bir-birndən xeyli dərəcədə fərqlənirlər. Ümumi şəkildə bu iki reaksiya arasında nəzərə çarpan fərq polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşmə reaksiyalarına verilən təriflərdən aydın ifadə olunmuşdur. Belə ki, əlavə maddələrin ayrılmadığı və elementar zveno ilə monomer molekulunun tərkiblərinin eyni olduğu zəncirvari polimerlə yanaşı əlavə kiçik molekullu maddələr alınır və reaksiyanın gedişində tərkibcə başlanğıc monomerdən fərqli zvenolar əmələ gəlir. Lakin nəzərdə tutmaq lazımdır ki, əlavə maddələr alınması faktının polikondesləşmə reaksiyaları üçün əsas fərqləndirici cəhət kimi qəbul edilməsi müəyyən dərəcədə şərti xarakter aşıyır. Çünki, hazırda ətraflı tədqiq olunmuş elə polikondesləşmə reaksiyaları məlumdur ki, onlar əlavə maddələrin alınması ilə müşayət olunmur, digər tərəfdən, bəzi zəncirvari polimerləşmə reaksiyasının əsas məhsulla yanaşı əlavə maddələrin ayrılması ilə getməsi

imkanları aydınlaşdırılmışdır. Məsələn, diizosianatların çoxatomlu spirtlərlə, diaminlərlə reaksiyaları polikondesləşmənin qanunauyğunluqlarına tabe olduğuna və tipik polikondensləşmə polimeriləri verməsinə baxmayaraq, bu reaksiyaların gedişində polimerdən başqa əlavə məhsullar alınmır;

$$nOCN\text{-}R\text{-}NCO + nHO\text{-}R'\text{-}OH \rightarrow [\text{-}OC\text{-}NH\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}O\text{-}R'\text{-}O]_n$$

yaxud, N-asil-α −aminturşu anhidridlərinin polimerləşməsi zamanı polimerlə yanaşı karbon qazı ayrılır:



Deməli, polimerdən başqa əlavə maddələrin əmələ gəlməsinin polikondensləşmə reaksiyalarını zəncirvari polimerləşmədən fərqləndirən əsas cəhət kimi götürülməsi yalnız tipik hallar üçün doğrudur. Bu reaksiyaları başlanğıc monomerin xarakterinə görə fərqləndirmək də tam dəqiq deyil, çünki çoxlu sayda monomerlərin həm polikondensləşmə, həm də zəncirvari polimerləşmə yolu ilə polimerə çevrilə bilmə imkanları aşkar edilmişdir. Polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşmə reaksiyalarını fərqləndirən cəhətləri görünür, bu reaksiyanın gedişində, mexanizmində axtarmaq lazımdır. Yuxarıda deyildiyi kimi, polikondesləşmə reaksiyalarının gedişində alınan dimer, trimer və n-merlər başlanğıc monomerin funksional qruplarına malik olurlar ki, bu da onlara öz aralarında birləşə bilmək imkanı verir; başqa sözlə, zəncirin uzanması böyüməkdə olan makromolekulların öz aralarında habelə onların monomer molekulları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində gedir. Zəncirvari polimerləşmədə isə uzanma reaksiyası yalnız polimer+monomer sxemi üzrə baş verir. Bu, polikondesləşmə və polimerləşmə reaksiyalarını fərqləndirən əsas cəhətlərdən biridir. Bu reaksiyalar arasında digər mühüm fərq, polikondesləşmənin gedişində reaksiya mərkəzlərinin sayının azalmasıdır, halbuki zəncirvari regenrasiyası ilə müşayət olunur. Bu xüsusiyyət polikondesləşmə reaksiyaları üçün xarakter olan mühüm qanunauyğunluğu – orta molekul kütləsinin çevrilmə dərəcəsindən asılı olması qanunauyğunluğunu müəyyən edir. Polikondensləşməni zəncirvari polimerləşmədən fərqləndirən cəhətlərdən biri bəzi reaksiyalar (fenol və formaldehidin polikondesləşməsi) istisna olmaqla, əksər polikondesləşmə reaksiyalarında

aktiv mərkəzin reaksiyaya hazır şəkildə daxil edilməsidir, halbuki polimerləşmə reaksiyalarında aktiv mərkəzlər reaksiyanın gedişində yaranırlar. Buna görə də bir çox polikondensləşmə reaksiyalarının kinetikasını öyrənərək aktiv mərkəzlərin yaranma sürəti nəzərə alınmır. Polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşməni bir-birindən fərqləndirən cəhətlərdən biri də bu iki reaksiya zamanı monomerin eyni sürətlə sərf olunmamasıdır. Əgər zəncirvari polimerləşmədə monomerin qatılığı reaksiya boyu fasiləsiz olaraq tədriclə azalırsa, polikondesləşmə reaksiyasında monomerin qatılığı prosesin başlanğıcında dimer, trimer, tetramer və s. əmələ gəlməsi nəticəsində kəski surətdə azalır. Məsələn, polikondensləşmə zamanı orta polimerləşmə dərəcəsi 10-a bərabər olduqda reaksiya mühitində 1 faizdən də az monomer qalır. Nəhayət, polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşmə üçün mövcud olan xarakter qırılma reaksiyalarını da oların fərqli cəhətləri sırasına daxil etmək lazımdır. Məlumdur ki, zəncirvari polimerləşmədə zəncirin qırılması əsasən aktiv mərkəzlərin monomolekulyar, yaxud bimolekulyar çevrilmə nəticəsində qeyri-aktiv hala keçməsilə əlaqədar olur. Polikondensləşmə reaksiyalarının əksəriyyətində isə qırılma zəncirin hər iki ucunda bir-birilə qarşılıqlı təsirdə ola bilməyən eyni tipli funksional qrupların yaranması nəticəsində baş verir. Bu halda reaksiya mərkəzinin saxlanmasına baxmayaraq, zəncirin uzanması dayanır. Bu, xüsusilə, monomerlərdən birinin ekvimolyar nisbətdən artıq götürüldüyü hallar üçün daha çox xarakterdir.

Polikondensləşmədə destruksiya reaksiyaları

Polikondensləşmə reaksiyalarının aparılma şəraitində (yüksək temperatur, katalizator iştirakı) mühitdə olan istər başlanğıc maddələr, istərsə də onların çevrilmə məhsulları kimyəvi cəhətdən xeyli dərəcədə aktivolurlar və onların, əmələ gələn polimer molekulları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının baş verməsi mümkündür. Bu reaksiyalardan ən mühümü belə aktiv maddələrin təsiri ilə makromolekulların destruksiyaya uğramalarıdır. Əvvələr belə hesab olunurdu ki, destruksiya reaksiyaları yalnız polikondesləşmə nəticəsində ayrılan əlavə maddələrin (su, spirtvə s.) təsiri ilə mümkündür və onların reaksiya mühitindən çıxarılması destruksiyanın qarşısını alıe.

Lakin, bu sahədə geniş tədqiqat işləri aparılmış V.V.Korşakın fikrincə, destruksiya reaksiyaları, həmçinin, başlanğıc monomer molekullarının, mühitdə iştirak edən monofunksional birləşmələrin, hətta ayrı-ayrı makromolekulların özlərinin təsiri ilə baş bilər. Destruksiyaedici maddələrlə qarşılıqlı təsir nəticəsində makromolekul bir neçə qəlpəyə parçalanır. Polikondensləşmə reaksiyaları üçün xarakter olan əsas destruksiya reaksiyaları: hidroliz, asidoliz, alkoqoliz, aminoliz, təkrar efirləşmə və amidləşmə reaksiyalrıdır.

Hidroliz makromolekulların suyun təsiri ilə destruksiyasına dyilir. Poliefir və poliamidin hidrolizi aşağıdakı sxem üzrə baş verir:

$$\sim OC\text{-}(CH_2)n\text{-}OC\text{-}O\text{-}(CH_2)m\text{-}O\sim \longrightarrow \sim OC\text{-}(CH_2)n\text{-}COOH + HO\text{-}(CH_2)m\text{-}O\sim$$

$$HO\text{-}H$$

$$\sim NH\text{-}(CH_2)n\text{-}NH\text{-}CO\text{-}(CH_2)m\text{-}OC\sim \longrightarrow \sim NH\text{-}(CH_2)n\text{-}NH_2 + HOOC\text{-}(CH_2)m\text{-}OC\sim$$

$$H\text{-}OH$$

Müxtəlif poliefir və poliamidlərin hidrolizi eyni sürətlə getmir və hidrolizin sürəti dikarbon turşusu ilə qlikolun (və ya diaminin) quruluşundan çox asılıdır. Bir qayda olaraq, dikarbon turşusu və qlikolun molekul kütləsi artdıqca hidroliz sürəti azalır. Müəyyən edilmişdir ki, zəncirə aromatik həlqələrin daxil olması da hidroliz sürətini aşağı salır. Məsələn, polietilenqlikoltereftalat turşu və qələvi məhlullarına qarşı davamlı olduğu halda, polietilenqlikoloksalat bu şəraitdə çox asanlıqla hidroliz edir. Polimaidlərin də hidrolizi onların quruluşundan və destruksiya şəraitindən asılıdır. α −Aminturşulardan alınan poliamidlər hidrolizə daha davamlıdırlar. Temperaturun yüksəlməsi polimamidlərin destruksiyasını sürətləndirir. Məsələn, poliheksametilenadipinamid (naylon-6,6) xlorid turşusu məhlulunda 1000^0C-də 6 saat müddətində qismən hidroliz olduğu halda 180^0-də 4 saat müddətində tam hidrolizə uğrayır. Asidoliz, karbon turşusu molekulundakı karboksil qrupunun təsirilə mürəkkəb efir və peptid rabitəsinin qırılması ilə gedən destruksiya reaksiyalarına deyilir. Məsələn, poliefirin asidolizi aşağıdakı kimi baş verir:

$$\sim OC\text{-}(CH_2)n\text{-}OC\text{-}O\text{-}(CH_2)m\text{-}O\sim \longrightarrow \sim OC\text{-}(CH_2)n\text{-}RCOO\text{-}(CH_2)m\text{-}O\sim$$

$$HO\text{-}OC\text{-}R$$

$$\sim NH\text{-}(CH_2)n\text{-}NH\text{-}CO\text{-}(CH_2)m\text{-}OC\sim \longrightarrow \sim NH\text{-}(CH_2)n\text{-}NH\text{-}OC\text{-}R + HOOC\text{-}(CH_2)m\text{-}OC\sim$$

$$R\text{-}CO\text{-}OH$$

Aydındır ki, destruksiya, həmçinin, başlanğıc monomer kimi götürülən dikarbon turşusunun təsirilə də gedə bilər. Spirtlərin (bir-və çoxatomlu) hidroksil qrupu təsiri ilə baş verən alkoqoliz reaksiyaları aşağıdakı sxem üzrə baş verir:

$$\sim OC\text{-}(CH_2)n\text{-}OC\text{-}O\text{-}(CH_2)m\text{-}O\sim \longrightarrow \sim OC\text{-}(CH_2)n\text{-}COOR + HO\text{-}(CH_2)m\text{-}O\sim$$

$$RO\text{-}H$$

Hidrolizdə olduğu kimi alkoqolizdə də poliefir makrolokekulunda aromatik həlqənin olması destruksiya sürətini aşağı salır.

Poliamid və poliefirlər amonyak və aminlərlə qarşılıqlı təsirdə də destruksiyaya məruz qalırlar. Plokondensləşmə zamanı gedən belə destruksiya reaksiyalarına aminoliz deyilir.

$$\sim NH\text{-}(CH_2)n\text{-}NH\text{-}CO\text{-}(CH_2)m\text{-}OC\sim \longrightarrow \sim NH\text{-}(CH_2)n\text{-}NH_2 + RNH\text{-}OC\text{-}(CH_2)m\text{-}OC\sim$$

$$H\text{-}NHR$$

Polimerlərin otra molekul kütlələri və onların təyini üsulları.

Klassik kimyada molekul kütləsi birləşmənin fiziki və kimyəvi xassələrini müəyyən edən fərdi göstərici xarakteri daşıyır və onun dəyişməsilə maddənin xassələri də dəyişir. Lakin, molekul kütləsinin qiyməti artdıqca onun dəyişməsi maddənin xassələrinin çox az dəyişməsinə səbəb olur və molekul kütləsinin çox böyük qiymətlərində isə xassələr arasındakı fərq, demək olar ki, itir. Məsələn, doymuş kabrohidrogenlərin homoloji sırasında metandan etana keçdikdə molekul kütlənin 14 vahid artması qaynama temperaturunu 73^0 yüksəldir. Qentriakontandan $C_{31}H_{64}$ dotriakontana $C_{32}H_{66}$ keçdikdə isə 8^0 yüksəlir. Homoloji sıranın daha yuxarı nümayəndələrində isə qaynama temperaturları arasındakı fərq o dərəcədə azdır ki, onu nəzərə almamaq olar.

Çox böyük molekul kütləsinə malik polimerhomoloqlarından ibarət olan yüksəkmolekullu birləşmələr üçün molekul kütləsi anlayışıonların əsas fiziki-mexaniki xassələrinin funksiyası olmasına baxmayaraq, maddənin fərdilik göstəricisi kimi öz mühüm mənasını itirir. Polimerhomoloqların molekul kütlələrinin orta ststistik qiyməti kimi götürülən yüksəkmolekullu birləşmələrin orta molekul kütləsi, həm makromolekulların sayı, həm də onların hər birinin molekul kütləsinin qiyməti ilə müəyyən oluna bilər. Bununla əlaqədar olaraq polimerlər üçün orta ədədi (M_n) və orta kütləli (M_ω) molekul kütləsi anlayışları mövcuddur.

Fərz edək ki, polimer nümunəsi N makromolekuldan ibarətdir. Bu nümunədə M_1 molekul kütləli N_1, N_2 molekul kütləli, N_2, M_3 molekul kütləli N_3 və ümumi halda M_n molekul kütləli N_n makromolekul var. Onda müxtəlif kütlə miqdarları M_1 N_1, M_2 N_2, M_3 N_3, M_n N_n olar. Bu molekul kütlə miqdarları cəmini makromolekulların ümumi sayına böldükdə orta ədədi molekul kütlənin qiyməti alınır:

$$M_n = \frac{M_1N_1 + M_2N_2 + M_3N_3 + \cdots + M_nN_n}{N_1 + N_2 + M_3 + \cdots + M_n} = \frac{\Sigma M_iN_i}{\Sigma N_i}$$

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

$$x_i = \frac{N_iM_i}{\Sigma N_iN_i}$$

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

$$\bar{M}_\omega = M_1X_1 + M_2X_2 + M_3X_3 + \cdots + M_nX_n =$$

$$= \frac{M_1N_1M_1}{\Sigma M_iN_i} + \frac{M_2N_2M_2}{\Sigma M_iN_i} + \frac{M_3N_3M_3}{\Sigma M_iN_i} + \cdots + \frac{M_nN_nM_n}{\Sigma M_iN_i} = \frac{\Sigma M_i^2N_i}{\Sigma M_iN_i}$$

Yüksəkmolekullu birləşmələrin müxtəlif molekul kütləli polimerhomoloqlardan ibarət olması polimerin daha bir mühüm xassəsini müəyyən edir. Bu xassə polimerlərin polidispersliyi yaxud polimolekulyarlığıdır. Müəyyən orta molekul kütləsinə malik olan polimerdə molekul kütləsinin aşağı və yuxarı qiymətləri ilə xarakterizə olunan makromolekullar olur. Polimerhomoloqların molekul kütlələrinin dəyişdiyi interval polimerin polidispersliyini xarakterizə edir. Əgər bu interval kiçikdirsə polimerin

polidispersliyi az (monodispers polimerlər), genişdirsə, polidisperslik böyükdür (polidispers polimerlər). Monodispers polimerlər üçün orta ədədi və orta kütləli molekul kütlələri bir-birnə bərabərdir. Polidispersliyi böyük olan polimerlər üçün isə bu iki molekul kütləsi bir-birndən fərqlənir və bütün hallarda $M_n < M_\omega$. Deməli, orta kütləli və orta ədədi molekul kütlələrinin nisbəti polimerin polidisperslik dərəcəsinin ölçüsü kimi kötürülə bilər. Bu nisbət vahidə yaxınlaşdıqca polimerin polidispersliyi azalır və monodispers hala yaxınlaşır.

Polimerlərin orta ədədi və orta kütləli molekul kütləsinin bütün qiymətlərində onların təyin edilməsinə imkan verən ümumi üsul mövcud deyildir. Bu məqsədlə istifadə olunan üsullardan hər biri orta molekul kütləsinin müəyyən həddində daha düzgün nəticələr verir. Polimerlərin və eləcə də onların məhlullarının müxtəlif xassələrinə əsaslanan üsullardan istifadə edərək bu cəhət nəzərə alınmalıdır. Orta molekul kütləsinin təyinində ortaya çıxan əsas çətinliklərdən biri polimerdə qarşıq halında ola bilən kiçikmolekullu birləşmələrin alınan nəticələrə xeyli dərəcədə təsir göstərməsidir. Bu, xüsusilə orta ədədi molekul kütləsinin təyini üsullarına aiddir. Məsələn, polimerdə 0,1% suyun olması, kriskopik üsulla alınan molekul kütləsi qiymətinin həqiqi qiymətdən iki dəfə aşağı alınmasına səbəb olur. Orta kütləli molekul kütləsinin təyini üsulları qarışıqların iştirakına o qədər də həssas deyildir. Orta ədədi və orta kütləli molekul kütləsinin təyini üçün istifadə edilən əsas üsullardan bir neçəsi haqqında aşağıda məlumat verilir.

Uc qrupların analizi üsulu. Polimerlərin makromolekulları uclarında müxtəlif funksional qruplar (OH, COOH, NH_2 və c.) saxlaya bilərlər. Bu qrupların miqdarını analiz etməklə bir çox xətti polimerlərin orta ədədi molekul kütləsini təyin etmək mümkündür. Üsul belə bir sadə asılılığa əsaslanır ki, uclarda olan bütün funksional qrupların ümumi sayı makromolekullar sayının iki mislinə bərabərdir. Aydındır ki, əgər makromolekulda bir funksional qrupların ümumi sayı makromolekulların sayına uyğun olmalıdır. Orta ədədi molekul kütləsi ilə uclarda olan funksional qrupların miqdarı arasındakı asılılıq bu şəkildə ifadə olunur:

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

m-bir makromolekulda olan uc funksional qrupların sayı,
e-uc qrupların ümumi ekvivalentlər sayı (q-ekv),
a-nümunə kütləsi.

Uclarda olan funksional qrupların miqdarı, element analizi, titrləmə, spektroskopiya və c. üsullarla təyin olunaraq onların ekvivalenti hesablanır. Asanlıqla analiz oluna bilən fünksional qruplar adətən polikondensləşmə reaksiyası ilə alınan polimerlərdə olduğu üçün uc qrupların analizi üsulu bu tip polimerin orta molekul kütləsinin təyinində daha effektlidir. Bu üsul orta molekul kütləsinin 20-25 minə qədər olduğu hallarda tətbiq edilə bilər. Molekul kütləsinin daha yuxarı qiymətlərində uc qrupların ümumi molekul kütləsinə görə hissə miqdarı azaldığından üsulun dəqiqliyi azalır. Nəzərdə tutmaq lazımdır ki, elementar zvenolarında makromolekulun uclarındakı funksional qruplardan saxlayan polimerlərin (məsələn, sellüloza və onun törəmələri) molekul kütləsinin bu üsulla təyin etmək olmaz, çünki bu halda makromolekulların sayı ilə funksional qrupların miqdarı arasındakı asılılıq mürəkkəbləşir.

Viskozimetrik üsul. Polmer məhlullarının hidrodinamik xassələrinə əsaslanan üsullar içərisində öz sadəliyinə və dəqiqliyinə görə fərqlənən viskozimetrik üsuldan polimerlərin orta molekul kütləsini təyinetmək üçün geniş miqyasda istifadə olunur. Məlumdur ki, polimerlərin hətta ən duru məhlulları belə özlülüyün böyük qiyməti ilə xarakerizə olunur. Mayenin özülülük əmsalı (η) ilə onun kapilyarda axma müddəti (τ) arasındakı asılılıq

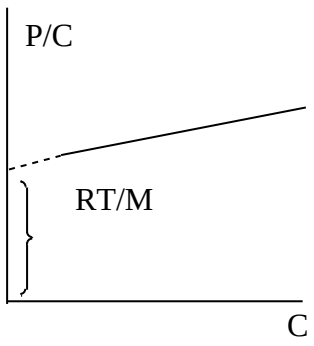
$$\eta = kd\tau$$

şəklindədir. d-mayenin nisbi sıxlığı, k-kapilyarın sabitidir. Polimerin duru məhlullarının tədqiqində özlülülük əmsalının mütləq qiymətindən deyil, məhlul və həlledicinin özlülük əmsallarının nisbəti ilə müəyyən olunan nisbi özlülükdən və

$$\eta_{nisbi} = \frac{\eta_{məh}}{\eta_{həlledici}}$$

özlülük artımı ilə həlledicinin özlüyü nisbətinə bərabər olan xüsusi özlülükdən

$$\eta_{xüs} = \frac{\eta_{məh} - \eta_{həlledici}}{\eta_{məh}} = \eta_{nisbi} - 1$$



Şəkil 5. Gətirilmiş OCMOC təzyiqinin qatılıqdan asılılığı.

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

$$\eta_{nisbi} = \frac{kd_{məh}\tau_{məh}}{kd_{həlledici}\tau_{həlledici}} = \frac{\tau_{məh}}{\tau_{həlledici}}$$

və

$$\eta_{xüs} = \frac{\tau_{məh}\tau_{həlledici}}{\tau_{həlledici}} \text{ alınır.}$$

Ştaudinger müəyyən etmişdir ki, xətti polimerlər üçün

$$\eta_{xüs.} = \bar{k_m}cM$$

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

$$\frac{\eta_{xüs}}{c}\ [\eta] + \bar{k}_m M$$

yəni, gətirilmiş özlülülük ($\eta_{xüs.}$/c) məhlulun qatılığından asılı deyildir. Əslində isə belə asılılıq vardır və o, Haqqınc tərəfindən aşağıdakı şəkildə ifadə olunmuşdur:

$$\frac{\eta_{xüs}}{c}\ [\eta] + \bar{k}\ kM$$

k´-polimer-həlledici qarşılıqlı təsirini müəyyən edən sabit, $[\eta]$ isə qatılığın sıfır qiymətinə ekatrapolyasiyasında gətirilmiş özlülüyə bərabər olan "xarakteristik özlülükdür". O, gətirilmiş özlülüyün qatılığından asılılığını ifadə edən xəttin ordinat boxundan ayırdığı parçaya bərabərdir. Xarkterictik özlülük polimerin orta molekul kütləsi ilə Mark-Kun-Hauvinq düsturu ilə əlaqədardır:

$$[\eta] + kM^{-\alpha}$$

k- polimerhomoloji sıra və verilən həlledici üçün xarakter olan sabit; α - makromolekulun çevikliyindən asılı olaraq onun məhlulda qıvrılmaq dərəcəsini

xaraketizə edən kəmiyyətdir. Sərt makromolekullar üçün $\alpha \approx 1$, çevik polimerlər üçün isə $\alpha \approx 0{,}5$ olur. k və α sabitləri verilən həlledici-polimer sistemi üçün təcrübi yolla təyin edilir, və bir çox polimerlər üçün bu sabitlər məlumdur.

Xarakteristik özlülüyə görə orta molekul kütləsinin təyinində təcrübi olaraq eyni temperaturda həlledicinin və polimerin həmin həlledicidə hazırlanmış müxtəlif qatılıqda məhlullarının axma müddətlərini təyin etmək lazımdır. Ölçmələr müxtəlif quruluşlu viskozimetrlərdə aparıla bilər.

Viskozimetrlərin diametri və həlledici elə seçilməlidir ki, təmiz həlledicinin axma müddəti 80-120 san həddində olsun. Viskozimetrik üsulla təyin olunan molekul kütləsi orta özülü molekul kütləsi (M_v) adlanır və nisbətən çevik makromolekullu polimerlər ($0{,}5 \leq \alpha \leq 1$) üçün

$$\bar{M}_n < \bar{M}_v < M_\omega$$

$$\alpha > 1 \text{ halında } \bar{M}_v > M_\omega$$

Yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyəvi reaksiyalarının xüsusiyyətləri və polimerləşmə dərəcəsinin dəyişmədiyi kimyəvi reaksiyalar.

Makromolekulluarında reaksiya qabiliyyətli funksional qrupların olduğu polimerlər müxtəlif kimyəvi reaksiyalara daxil olurlar. Polimerlərin kimyəvi çevrilmələri həm mövcud polimerlərin xassələrini lazımi istiqamətdə dəyişmək, həm də yeni polimerlər sintez etmək üçün geniş imkanlar açır. Məsələn, sellülozanın kimyəvi çevrilmələri nəticəsində qiymətli sənaye məhsulları olan tütünsüz barıt, lif, örtüklər, elektroizolyasiya alına bilməyən yüksəkmolekullu birləşmələrin sintezinda polimerlərin kimyəvi reaksiyalarının daha böyük əhəmiyyəti vardır. Məsələn, sərbəst halda mövcud olmayan vinil spirtindən polimer almaq mümkün deyil, ona görə də sənaye əhəmiyyətli polivinil spirtini vinilasetatın polimeri olan polivinilasetatdan onun hidrolizi yolu ilə alırlar. Yaxud təbbi və ya sintetik kauçukun kükürdlə qarşılıqlı təsirindən rezin və ebonite məmulatları almaq mümkündür. Polimerlərin kimyəvi reaksiyaları prinsip etibarilə kiçikmolekullu birləşmələrin reaksiyalarından fərqlənmir, lakin polimer

makromolekullarının böyük ölçüləri və funksional qrupların çox olması bu reaksiyalara bir sıra spesifik xüsusiyyətlər verir. Polimer makromolekulunun kimyəvi reaksiyalarda müstəqil iştirak edən ən kiçik hissəsi elementar zvenodur. Deməli, makromolekulda olan funksional qrupların reaksiyaları elementar zvenoların kimyəvi reaksiyalarıdır. Kimyəvi reaksiyalarda makromolekulun ayrı-ayrı hissələrinin müstəqil iştirakı bu reaksiyalara bəzi xüsusiyyətlət verir. Məsələn, kiçikmalokullu birləşmələr üçün reaksiyanın gedişi maddənin çevrilməyə, uğrayan mol miqdarı ilə xarakterizə olunur və bu halda mol dedikdə maddəninin kütlə vahidləri ilə ifadə olunmuş molekul kütləsi nəzərdə tutulur. Polimerin kimyəvi reaksiyalarında isə vəziyyət bir qədər başqa şəkil alır. Məsələn, poliakril turşusunun efirləşməsində

$$\sim CH_2\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\sim \quad + C_2H_5OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim CH_2\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\sim \quad + H_2O$$

bir mol etil spirti polimerin bir elementar zvenosuna sərf olunur və burada mol anlayışı şərti xarakter daşıyır. Polimer kimyasında mol miqdar elementar zvenonun kütlə vahidi ilə ifadə olunmuş molekul kütləsinə deyilir. Ona görə də polimerin kimyəvi reaksiyalarının gedişi (getmə dərinliyi) reaksiyaya daxil olanelementar zvenolar eyni zəncirdə olduğundan zvenoların sayı məhsulun çıxımımı deyil, polimer birləşmənin kimyəvi çevrilmə dərəcəsini xarakterizə edir. Polimerlərin kimyəvi reaksiyaları zamanı ayrı-ayrı makromolekullarda çevrilməyə uğramış zvenoların sayı müxtəlif ola bilər və bununla əlaqədar olaraq reaksiya məhsullarının tərkibinə görə qeyri həmcinsliyi meydana çıxır. Kiçikmolekullu birləşmələrdən fərqli olaraq polimerlərin kimyəvi reaksiyaları nəticəsində molekul kütləsinə və kimyəvi tərkibinə görə qeyri həmcins məhsullar əmələ gəlir. Ona görə də yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasında reaksiya məhsullarının təmizliyi anlayışı kimyada başa düşülən mənasını itirir. Yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyəvi reaksiyalarının tədqiq edilməsində ən mühüm cəhətlərdən biri, bu reaksiyaların sürətinə zəncirin quruluşu, makromolekulun konfiqurasiya və konformasiyaları ilə əlaqədar olan effektlərin təsiridir. Kiçikmolekullu birləşmələrə xas olmayan və maddənin polimerliyi ilə əlaqədar olan bu təsir effektlərini bir neçə qrupa bölünürər:

1. Makromolekulun zəncir xarakterli olmasından irəli gələn ümumi effektlər (zəncir effekti).

2. Qonşu zvenolarda olan eyni və ya müxtəlif təbiətli qrupların bir-birilə qarşılıqlı təsiri (qonşu effekti).

3. Makromolekulun məhlulda aldığı konformasiyaların funksional qrupların reaksiya qabiliyyətinə təsiri (konformasiya effekti).

4. Konfiqurasiya effekti.

5. Molekuldüzümlü quruluşlar ilə əlaqədar olan effektlər.

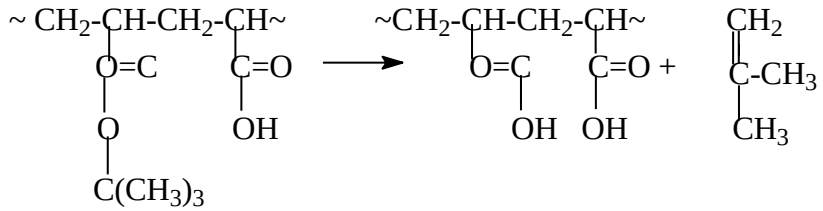
Bu effeklər bir-birindən müəyyən qədər fərqlənsələr də, bəzi o qədər qarşılıqlı əlaqədə olurlar ki, onların ayrılıqda təsirini araşdırmaq mümkün olmur. Yüksəkmolekullu birləşmələrin reaksiyalarının tədqiqindəki çətinliklər də buradan meydana gəlir. Polimerlərin kimyəvi reaksiyaları üçün xarakter olan bu xüsusiyyətləri ümumi şəkildə nəzərdən keçirək.

Zəncir effekti. Əgər söhbət konkret funksional qrupun reaksiya qabiliyyətindən gedirsə, onda güman etmək olar ki, bu qabiliyyət, prinsip etibarilə o qrupun kiçik molekulda və ya makromolekulda olmasından asılı deyildir. Lakin təcrübi faktlar göstərir ki, funksional qrupun böyük ölçülü makromolekul zəncirində olması onun reaksiya qabiliyyətinə nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir göstərir. Məsələn, izopenten və poliizopendə π −rabitəyə elektrofil birləşmə reaksiyalarının sürəti eyni deyildir. Bu, çevik polimer zəncirində π −rabitə elektronlarının yaxın və uzaq tərtibli qarşılıqlı təsirlər nəticəsində delokallaşması ilə əlaqədar ikiqat rabitənin reaksiya qabiliyyətinin azalmasından irəli gəlir. Polimer zəncirinin xarakteri nəinki polimerlərlə kiçikmolekullu birləşmələrin, hətta polimerlərin özlərinin kimyəvi reaksiyalarının müxtəlid sürətlə getmələrinə səbəb ola bilər. Məsələn,izotaktik və sindiotaktik polimetilmetakrilatın hidrolizi eyni sürətlə getmir. Mürəkkəb efir qruplarının zəncir müstəvisinin bir tərəfində yerləşdiyi izotaktik polimer daha asan hidroliz olur. Bu, hidroliz nəticəsində alınmış karboksil qruplarının qonşu efir qruplarının hidrolizinə katalitik təsiri ilə əlaqədardır. Iri makromolekullarda olan funksional qrupların reaksiya qabiliyyətinin azalması bir çox hallarda yüksək özlülülüyü olan polimer məhlullarında funksional qrupların diffuziya sürətinin və onların toqquşma

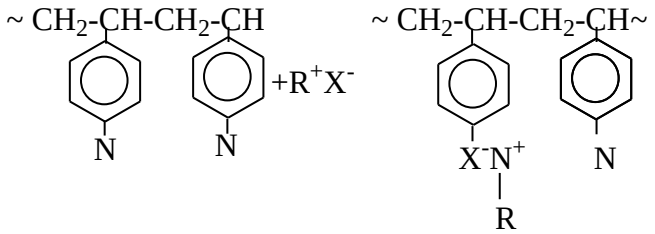
tezliyinin kiçik olmasından irəli gəlir. Bu xüsusiyyət çevikliyi kifayət qədər böyük olmayan polimerlərin kimyəvi reaksiyalarında özünü daha aydın biruzə verir.

Qonşu effekti. Makromolekul zəncirində olan fuksional qrupun reaksiya qabiliyyəti qonşu zvenolarda olan fuksional qrupların təsirindən asılı olaraq dəyişə bilər. Qonşu effekti adlanan bu cür təsir effektləri özünü müxtəlif formalarda göstərir. Bu formalardan ən çox müşahidə olunanı qonşu qruplar arasında tsiklik kompleksin yaranmasıdır.

Poliüçlübutilakrilatın izobutilen ayrılması ilə gedən 10% çevirilmədən sonra əvvəlkindən 40 dəfə böyük sürətlə gedir. Reaksiyanın sürətlənməsinə səbəb, alınan karboksil qrupunun efir qrupuna aktivləşdirici təsiridir:



Yaxud, polivinilpiridinin alkilhalogenidlə qarşılıqlı təsirində çevrilməyə məruz qalmış zveno qonşu zvenonun reaksiya qabiliyyətini azaldır;

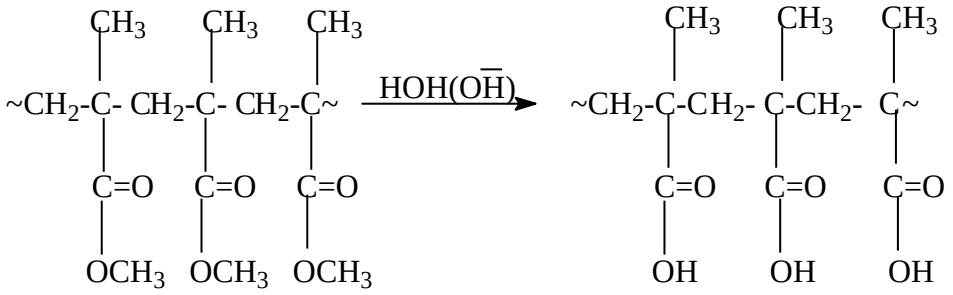


Qonşu effektinin kinetik cəhətdən analizi mürəkkəb xarakter daşıyır və bir çox hallarda təcrübi nəticələrlə uyğunlaşmır.

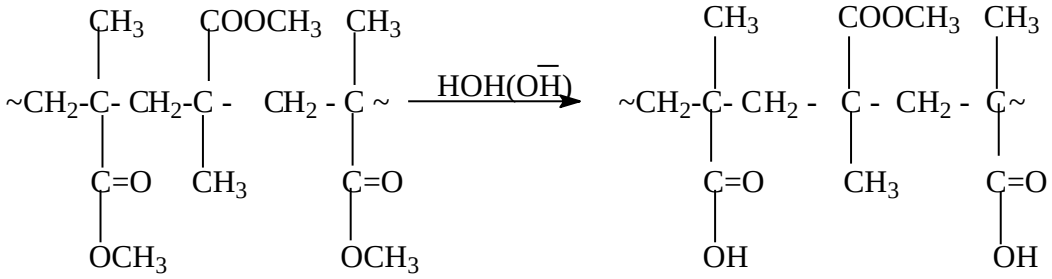
Konformasiya effekti. Makromolekulun konformasiyası dəyişdikdə funksional qrupların zəncirdəki vəziyyəti dəyişilə bilər ki, bu da onların reaksiya qabiliyyətinə təsir göstərər. Konformasiyası reaksiya qabiliyyətinə təsiri makromolekulları müxtəlif formada olan zülalların deyteriumlaşması reaksiyasında özünü aydın şəkildə biruzə verir. Müəyyən edilmişdir ki, izotop mübadiləsi spiral formasında olan zülallar üçün çətin, yumaq şəklində olan zülallar üçün isə asan gedir. Spiral formasında peptid rabitələri arasında yaranan hidrogen rabitələri izotop mübadiləsi sürətini azaldır. Məlum olduğu kimi, konformasiyanın dəyişməsi reaksiyanın aparılma şəraitindən də asılı olur. Məsələn, yaxşı həlledicidə reaksiya sürətlə pis həlledicidə isə nisbətən yavaş gedir, çünki birinci

halda makromolekul açılmış formada, ikinci halda isə yumaq, spiral və s. formada olur. Aydındır ki, sonuncu halda funksional qrupların qarşılıqlı təsiri çətinləşir.

Konfiqurasiya effekti. Makromolekul zəncirində funksional qrupların fəza vəziyyəti onların daxil olduğu reaksiyaların sürətinə xeyli təsir göstərir. Polimerlərin kimyəvi reaksiyalarının gedişinə makromolekul konfiqurasiyasının təsirinə aid tipik misal kimi fəza müntəzəm quruluşlu polimetilakrilatın hidrolizi göstərilə bilər. Izotaktik polimetilmetakrilat sindiotaktik və eləcə də, ataktik polimerə nisbətən daha böyük sürətlə hidroliz olunur. Bu onunla izah edilir ki, izotaktik polimerdə mürəkkəb efir qrupları zəncir müstəvisinin bir tərəfində yerləşir və sabunlaşma nəticəsində alınan karboksil qrupu qonşuluqda olan üfir qrupunun hidroliz etməsinə katalitik təsir göstərir:



Sindiotaktik polimerdə mürəkkəb efir qrupları zəncir müstəvisinin müxtəlif tərəflərində yerləşdiyinə görə sabunlaşma zamanı alınan karboksil qruplarının efir qrupunun hidrolizinə katalitik təsiri yoxdur.



Qeyd etmək lazımdır ki, reaksiyanın sürətinə molekulun konfiqurasiyasının təsiri kiçikmolekullu birləşmələr üçün də xarakterdir. Məsələn, malein turşusundan suyun ayrılması ilə malein anhidridinin əmələ gəlməsi 100^0C-də getdiyi halda, fumar turşusu üçün bu reaksiya, hətta 300^0C-də də çox yavaş sürətlə gedir.

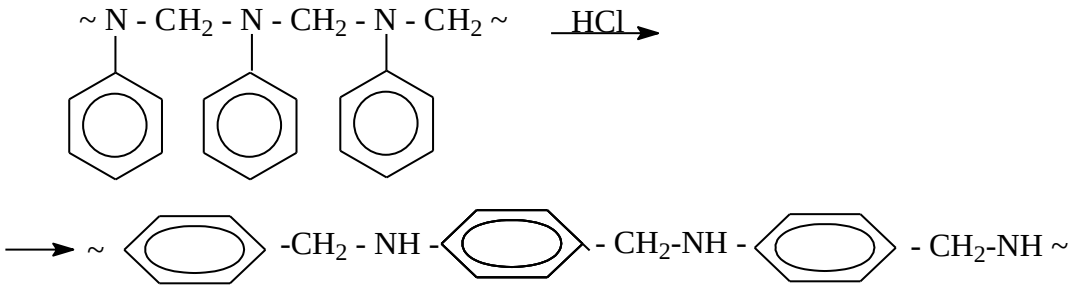
Polimerləşmə dərəcəsinin dəyişmədiyi kimyəvi reaksiyalar.

Polimerləşmə dərəcəsinin yaxud orta molekul kütləsinin dəyişmədiyi reaksiyalar makromolekul zəncirində olan zvenoların həm molekuldaxili çevrilməsi, həm də onların

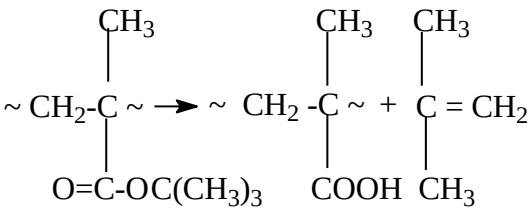
kiçikmolekullu birləşmələrlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verə bilərlər. Bununla əlaqədar olaraq polimerləşmə dərəcəsinin dəyişməməsinə gedən reaksiyalar molekuldaxili reaksiyalar və polimeranoloji çevrilmələr olmaqla iki qrupa bölünür.

Molekuldaxili reaksiyalar.

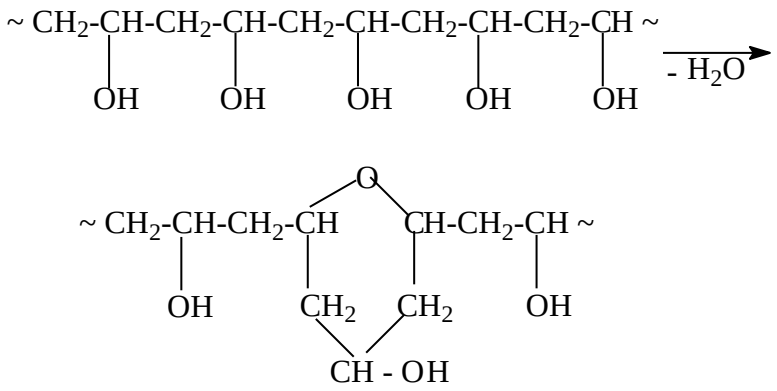
Molekuldaxili çevrilmələr elementar zvenoların elə reaksiyalarıdır ki, onların gütməsilə makromolekulun quruluşunda baş verən dəyişikliklər (tsiklləşmə, izomerləşmə, ikiqat rabitələrin miqrasiyası və s.) polimerləşmə dərəcəsinin dəyişməsinə səbəb olmur. Işıq, istilik, radiasiya və eləcə də kimyəvi birləşmələrin (bu birləşmələr polimer makromolekuluna daxil olmur) təsirilə baş verən bu tip reaksiyalarda bir və ya neçə zveno iştirak edə bilər. Molekuldaxili reaksiyalar həm əsas zəncirin, həm də yan zəncirdə olan əvəzedicilərin quruluşunun dəyişməsinə səbəb ola bilər. Məsələn, anilin-formaldehid qətranının turş mühitdə qızdırılması nəticəsində əsas zəncirdə yenidən qruplaşma gedir və poli-n-benzilamin alınır:



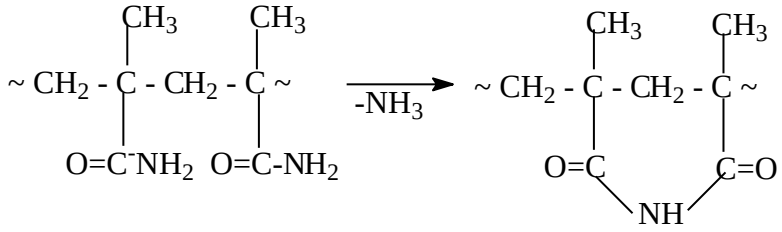
Poliüçlü butilmetakrilatın 160-180^{0}C-də qızdırılması zamanı yan zəncirdə olan mürəkkəb efir qrupu parçalanır və polimetakril turşusu alınır:



Gətirilən misallardakı molekuldaxili çevrilmələrə ayrı – ayrı zvenolar daxil olurdu. Bir çox hallarda bu tip reaksiyalarda iki və ya daha çox zveno eyni zamanda iştirak edir. Məsələn, polivinil spirtinin dehidratasiyası nəticəsində üç zveno iştirakiıə tsiklik zveno alınır:



Metakrilamidin qızdırılması zamanı yan zəncirdə baş verən tsiklləşmənin gedişində iki zveno iştirak edir:

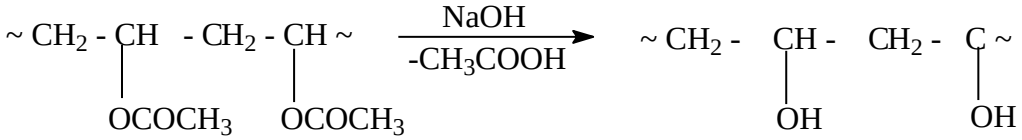


Polimerlərin molekuldaxili çevrilmələri bir çox hallarda onların sintezi, emalı və istismarı proseslərində arzuolunmaz hal kimi baş verir və polimerlərin fiziki-mexaniki xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur.

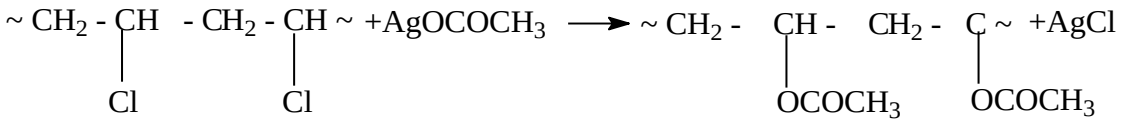
Polimeranaloji çevrilmələr

Polimerləşmə dərəcəsinin dəyişməsinə səbəb olmayan polimeranaloji çevrilmələr elementar zvenolarda olan funksional qrupların yaxud reaksiya qabiliyyətli atom və ya atom qruplarının kiçikmolekullu birləşmə ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir və bu zaman kiçikmolekullu birləşmə yaxud onun molekulunun fraqmentləri polimer makromolekuluna daxil olur. Polimeranoloji çevrilmələr nəticəsində yan zəncirdə yeni funksional qruplar yarana bilər, tsiklləşmə, tsiklin açılması və başqa mürəkkəb çevrilmələr baş verə bilər.

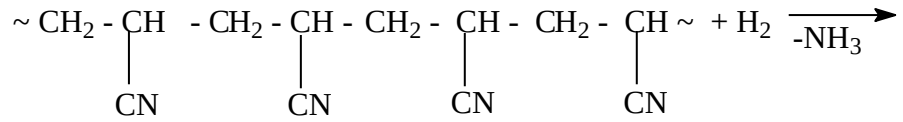
Yeni funksional qrupların yaxud makromolekul zəncirinə yeni fraqmetlərin daxil olması ilə mövcud polimerin xassələri də dəyişir. Məsələn, polivinilasetatınhidrolizi nəticəsində öz xassələri ilə fərqlənən yeni polimer-polivinil spirti alınır:

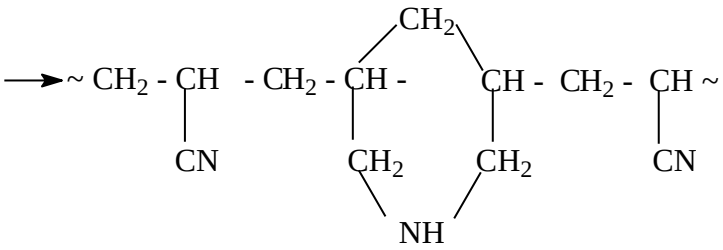


Yaxud, gümüş-1-asetatın polivinilxloridə təsirində xlor atomları asetat qrupu ilə əvəz olunur və polivinilasetat alınır:

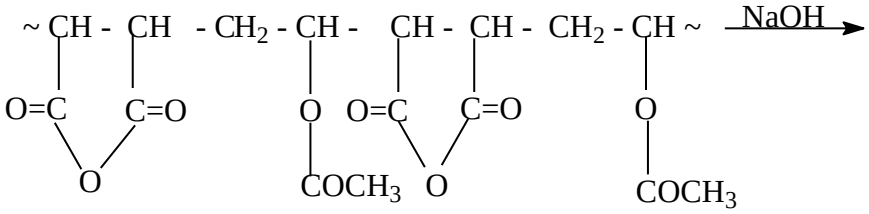


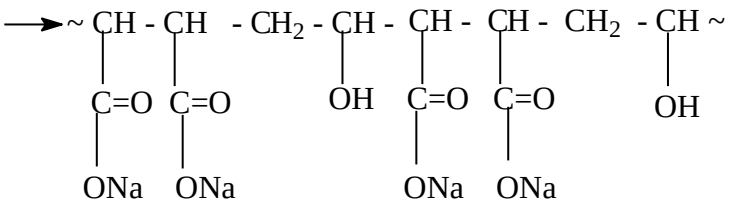
Molekuldaxili çevrilmələrdə olduğu kimi, polimeranoloji çevrilmələrdə də bir neçə qonşu zvenonun reaksiyada eyni zamanda iştirakı yan zəncirdə tsiklik quruluşun yaranmasına səbəb ola bilər. Məsələn, poliakrilnitrilin hidrogenləşməsi zamanı piperidin tsikllərinin yaranması mümkündür:



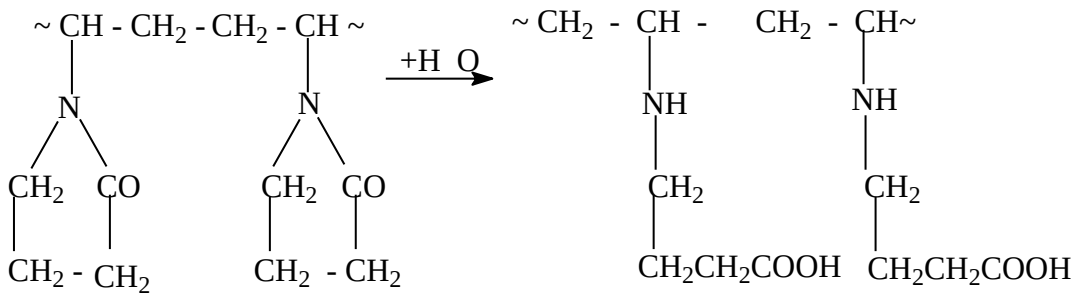


Bir çox polimeranoloji çevrilmələrdə isə əksinə olan prosestsiklin açılması gedir. Malein anhidridi ilə vinilasetatın birgə polimerlərinin qələvi iştirakı ilə hidrolizində anhidrid tsiklləri açılır:





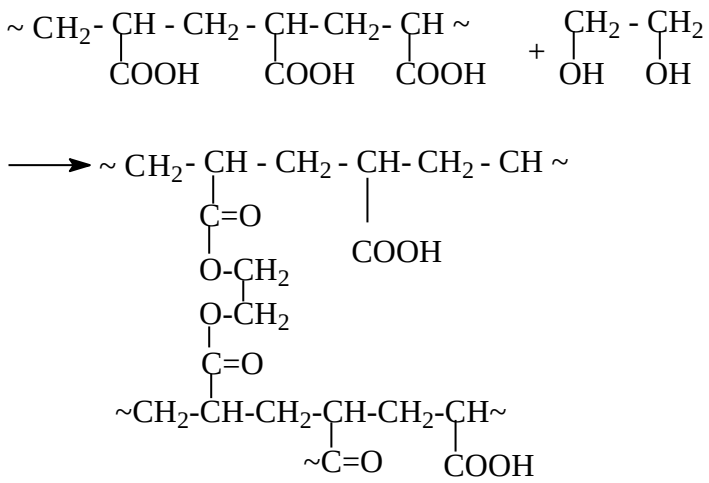
Polivinilpirrolidonun da hidrolizi eyni yolla gedir:



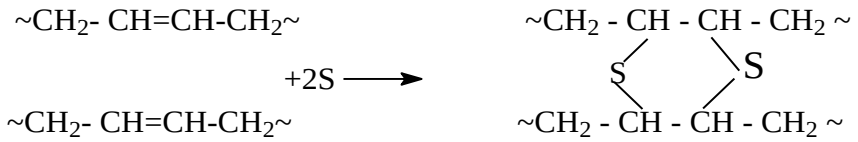
Polimerləşmə dərəcəsinin dəyişdiyi kimyəvi reaksiyalar

a) Polimerləşmə dərəcəsinin artması ilə gedən kimyəvi reaksiyalar.

Polimer makromolekullarının bi və polifunksional kiçikmolekullu birləşmələrlə yaxud reaksiya qabiliyyətli atom və atom qrupları saxlayan başqa yüksəkmolekullu birləşmələrlə qarşılıqlı təsir reaksiyaları polimerləşmə dərəcəsinin və ya orta molekul kütləsinin kəskin artması ilə müşayət olunur. Bi və polifunksional birləşmələrlə reaksiyalarda başlanğıc polimerin xətti makromolekulları zəncirin orta hissələrində olan zvenoların funksional qrupları hesabına bir-birilə tikilərək fəza quruluşlu (torvari) makromolekullara çevrilirlər. Reaksiya qabiliyyətli atom və atom qrupları olan yüksəkmolekullu birləşmələrlə reaksiyalarda isə polimer zəncirinin həm uc, həm də orta zvenoları iştirak edə bilər və bu zaman əvvəlkindən daha uzun xətti və eləcə də şaxəli və fəza quruluşlu makromolekullar əmələ gəlir. Kiçikmolekullu polifunksional birləşmələrlə xətti polimer zəncirlərinin bir-birilə birləşməsi reaksiyalarına tikilmə yaxud strukturlaşma reaksiyaları deyilir. Belə reaksiyalar nəticəsində başlanğıc polimerin həll olması, dönən deformasiya etmək qabiliyyəti itir və onun fiziki-mexaniki xassələri (bərklik, termiki davamlıq, yumşalma temperaturu və s.) yüksəlir. Məsələn, poliakril turşusunun spirtlə qarşılıqlı təsirində xətti polimer makromolekulları mürəkkəb efir qrupları vasitəsilə birləşərək torvari polimer əmələ gətirirlər:

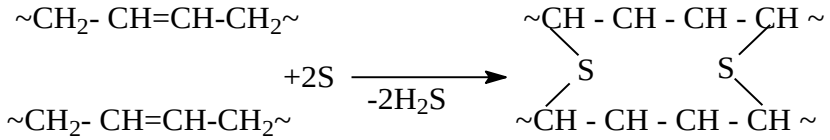


Reaksiya nəticəsində molekul kütləsi kəskin artır, poliakril turşusunun həllolma və ərimə qabiliyyəti itir. Fəza quruluşlu polimerlərin əmələ gəlməsilə gedən makromolekulyar reaksiyalardan müxtəlif sənaye proseslərində geniş istifadə olunur. Kauçukların vulkanlaşdırılması, epoksid qətranlarının bərkidilməsi belə sənaye proseslərindəndir. Kauçukun vulkanlaşması onun tipindən asılı olaraq müxtəlif birləşmələrin iştirakilə aparılır. Bu məqsədlə kükürddən, peroksidlərdən, metal oksidlərindən və s. istifadə olunur. Makromolekul zəncirində doymamış rabitə saxlayan kauçukların vulkanlaşdırılması üçün adətən, kükürddən istifadə edilir. Bu zaman kükürddən həm ikiqat rabitənin qırılması ilə hər iki karbon atomu ilə (iki zəncirdə) birləşməsi



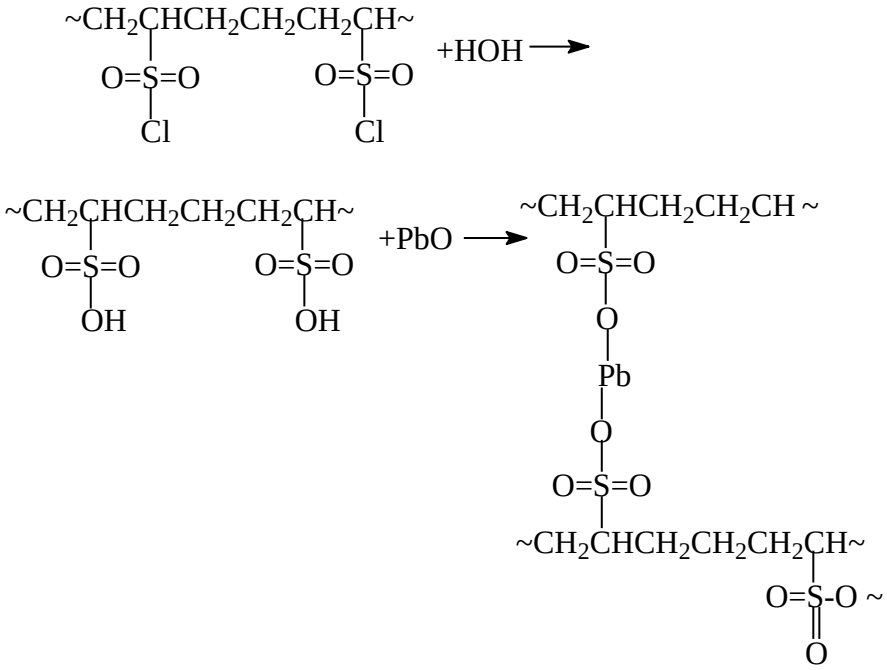
,

həm də hidrogen atomunun əvəz olması yolu ilə birləşməsi mümkündür:



Karboksilat və xlorpren kauçukları, xlorsulfonlaşmış polietilen bir qayda olaraq metal oksidləri vasitəsilə vulkanlaşdırılırlar. Bu məqsədlə maqnezium oksid, qurğuşun-2-oksid və s. istifadə edilir. Oksidlərin vulkanlaşdırıcı xassəsi kanifol, su və başqa maddələr iştirakilə yüksəlir. Məsələn, xlorsulfonlaşmış polietilenin PbO və H_2O iştirakilə

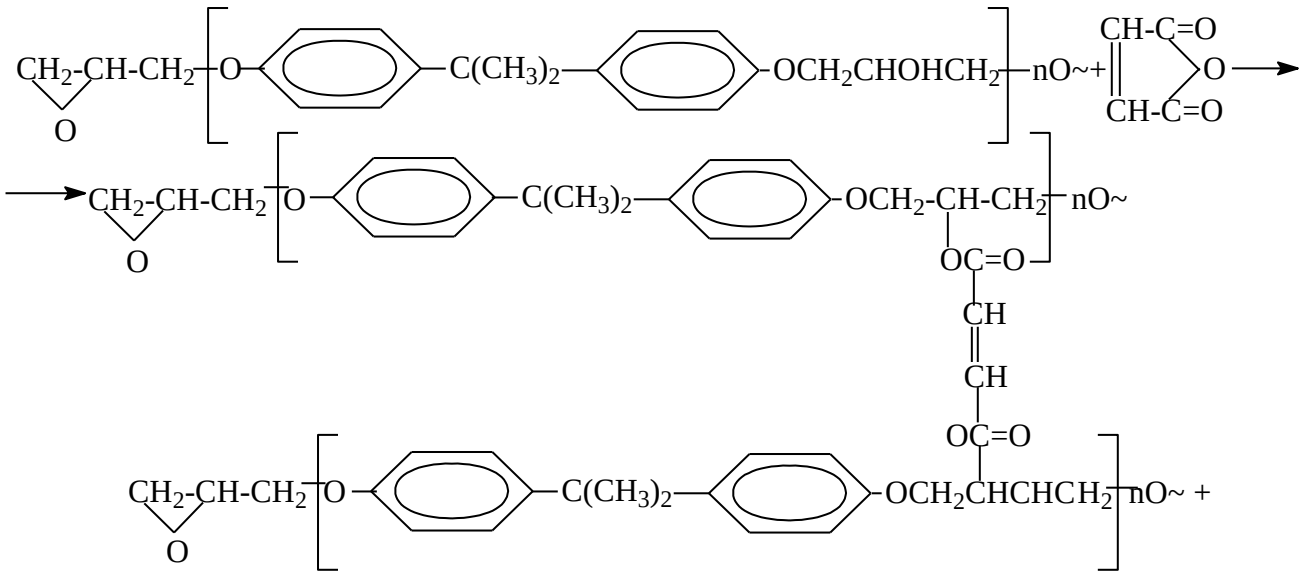
vulkanlaşmasına əvvəlcə xlorsulfon qrupunun hidrolizi, sonra isə PbO vasitəsilə makromolekulların tikilməsi gedir:



Epoksid qətranlarının bərkidilməsi də onların xətti makromolekullarında olan epoksid C-C, qlisidil $–CH_2$-CH-CH_2 və hidroksil qruplarının kiçikmolellu birləşmə,

O O

oliqomer və polimer molekulu ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində fəza quruluşlu polimerin alınmasına əsaslanır. Epoksid qətranlarının dikarbon turşuları anhidridləri ilə reaksiyasında bərkimə hidroksil qrupları hesabına, di- və poliaminlərlə reaksiyasında isə epoksid (qlisidil) qrupları hesabına gedir. Anhidridlərlə bərkimə yüksək temperaturda (150-200^{0}C), aminlərlə bərkimə isə otaq temperaturu və ondan aşağı temperaturlarda aparılır. Məsələn, epoksid qətranının malein anhidridi ilə bərkidilməsi aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Epoksid qətranlarının bərkidilməsi çox mühüm sənye məhsulları olan epoksid yapışqanlarının istehsalı texnologiyasının əsasını təşkil edir.

Polimerin uc və orta zvenolarındakı funksional qruplar hesabına digər yüksəkmolekullu birləşmələrlə makromolekulyar reaksiyalarına tipik misal blok və calaq olunmuş birgə polimerlərin bir çox alınma reaksiyaları göstərilə bilər.

b)Polimerləşmə dərəcəsinin azalması ilə gedən kimyəvi reaksiyaları

Polimerləşmə dərəcəsinin və deməli, otra molekul kütləsinin azalması ilə gedən makromolekulyar reaksiyalar bir qayda olaraq əsas zəncirdə kimyəvi rabitələrin qırılması ilə əlaqədar olur. Müxtəlif maddələrin və amillərin təsiri altında müxtəlif mexanizmlər üzrə baş baş verən bu reaksiyalar ümumi şəkildə destruksiya reaksiyaları adlanırlar. Destruksiya reaksiyaları nəticəsində makromolekul zənciri daha kiçik qəlpələrə, bəzi hallarda isə monomer molekullarına qədər parçalanır. Monomer molekullarının əmələ gəlməsilə gedən destruksiya reaksiyalarına depolimerləşmə reaksiyaları da deyilir. Makromolekulun parçalanma xüsusiyyətləri və alınan məhsulların xarakterinə görə destruksiya reaksiyaları iki mexanizm üzrə gedə bilər:

1. Makromolekul zəncirinin istənilən yerində C-C rabitəsinin qırılması: belə parçalanma ehtimal xarakterlidir və təsadüf qanunu üzrə destruksiya adlanır. Bu halda makromolekula ixtiyari uzunluqda iki və daha çox hissəyə parçalanır və orta molekul kütləsi kəskin azalır.

2. Makromolekul zəncirinin uclarındakı qruplarda olan rabitələrin qırılması ilə gedən uc qrupları qanunu üzrə destruksiya. Bu halda zəncirin uclarından monomer molekullarının ardıcıl şəkildə ayrılması, yəni depolimerləşmə baş verir. Uc qrupları qanunu üzrə destruksiyada orta polimerləşmə dərəcəsi və polimerin xassələri kəskin dəyişmir.

Kimyəvi destruksiya. Kimyəvi destruksiya əksər hallarda heterozəncirli polimer üçün xarakter olub, müxtəlif kimyəvi birləşmələrin – su, turşular, spirtlər, aminlər, oksigen, ozon, amonyak və s. – təsiri altında baş verir. Karbonzəncirli doymuş polimerlər kimyəvi destruksiyaya çox az hallarda, həm də sərt şəraitdə məruz qalırlar. Yan zəncirlərində kimyəvi birləşmələri təsirinə meyilli olan qruplar saxlayan karbonzəncirli polimerlərin destruksiyası asan gedir. Su, turşu, spirt təsirilə gedən kimyəvi destruksiyaları polikondensləşmə reaksiyaları ilə əlaqədar nəzərdən keçirilmişdir. Burada yalnız oksigenin təsirilə gedən oksidləşdirici destruksiya haqqında danışılacaqdır. Oksidləşdirici destruksiya zəncirvari proses olub, polimerlərin istismarı zamanı bilavasitə hava oksigeninin iştirakilə baş verir. Bütün zəncirvari reaksiyalar kimi oksidləşdirici destruksiya da ən az üç elementar mərhələdən (aktiv mərkəzin yaranması, zəncirin uzanması və zəncirin qırılması) ibarət olur. Ümumi şəkildə oksidləşdirici destruksiyanın sxemi aşağıdakı ardıcıllıqla verilə bilər:

1) Polimer peroksid və ya hidroperoksidlərinin alınması və onların parçalanaraq aktiv radikallar əmələ gətirməsi:

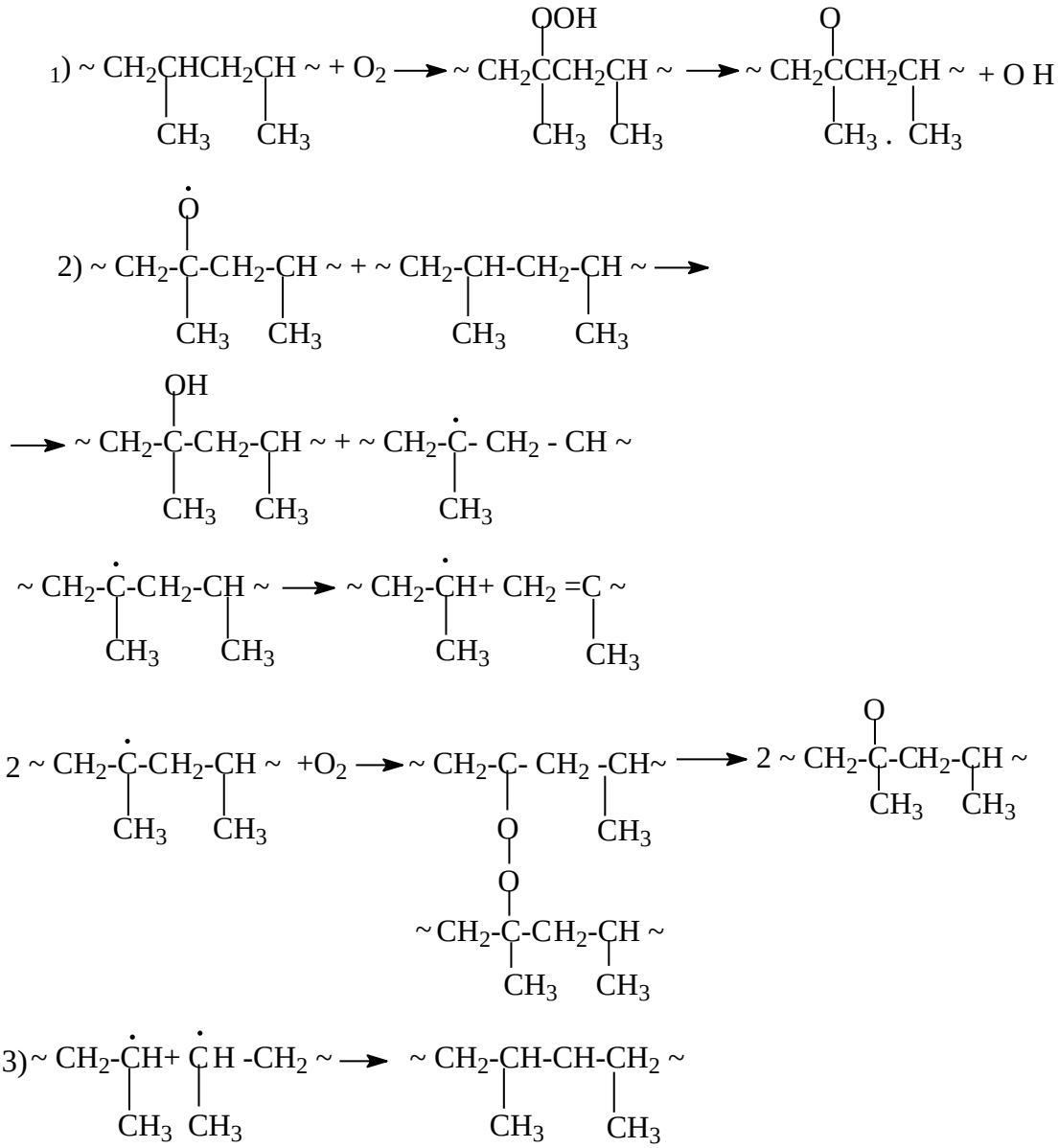
$$ROOH \longrightarrow R\dot{O} + \dot{O}H$$
$$RH + O_2 \longrightarrow R^{\bullet} + \dot{O}OH$$
$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO\dot{O}$$
$$RO\dot{O} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

2) Sərbəst elektronun polimer makromolekuluna ötürülməsi və makromolekul zəncirinin parçalanması ilə yeni radikalın yaranması:

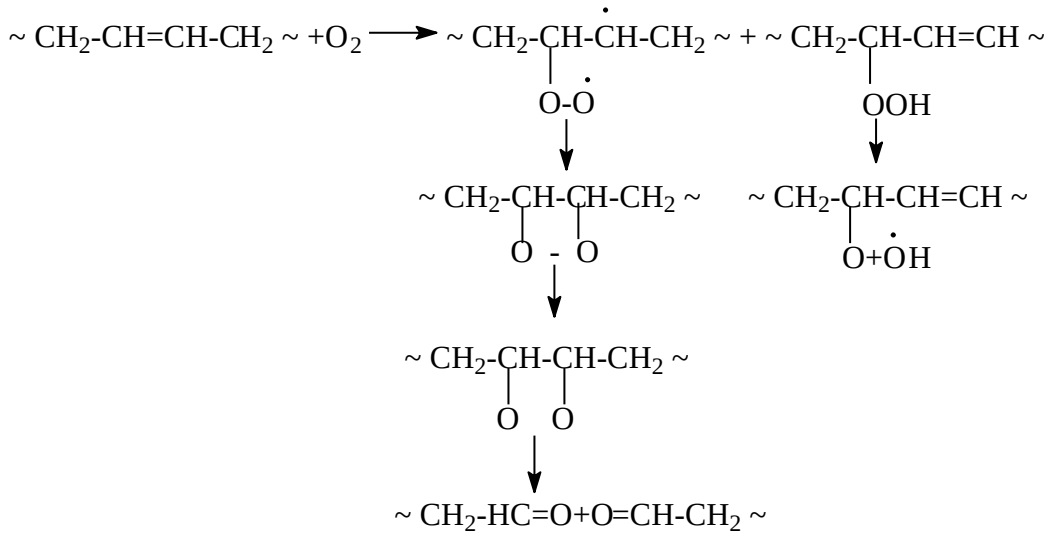
$$R\dot{O} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + ROH$$
$$R^{\bullet} \longrightarrow Rm + \dot{R}n$$

3) Müxtəlif makromolekulların rekombinasiyası yaxud disproposionallaşması.

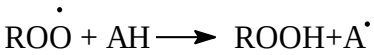
Oksidləşdirici destruksiyaya misal olaraq polipropilenin destruksiyasını göstərmək olar:



Oksidləşdirici destruksiyanın sürəti oksigenin polimerə diifuziyası və polimerin onunla qarşılıqlı təsiri reaksiyasının sürətindən asılıdır. Polimer ərintidə yaxud məhlulda olduqda oksigenin diffuziyası artır. Polimerin oksidləşməsi isə onun quruluşundan çox asılıdır; məsələn, makromolekulda doymamış rabitənin olması polimerin oksigenlə kimyəvi qarşılıqlı təsirini artırır. Belə polimerin oksidləşməsi zamanı oksigenin ikiqat rabitəyə birləşməsi ilə alınan peroksid və hidroperoksidlər parçalanaraq sərbəst radikallar əmələ gətirirlər:



Oksidləşdirici destruksiya polimerlərin fiziki-mexaniki xassələrini aşağı saldığından, onların istismar keyfiyyətini pisləşdirdiyindən bu prosesin qarşısını almaq, yəni polimerlərin oksidləşməyə qarşı davamlığını artırmaq son dərəcə vacib problemlərdəndir. Polimerlərin oksidləşdirici destruksiyaya qarşı davamlılığını artırmaq etibarilə zəncirvari prosesin qarşısını almaq deməkdir. Zəncirvari prosesin ingibitorları elə maddələr olmalıdır ki, onlar aktiv radikallarla qarşılıqlı təsirdə zənciri davam etdirə bilməyən qeyri-aktiv radikallar əmələ gətirsin:



Oksidləşdirici destruksiyanın ingibitorları antioksidantlar yaxud stabilizatorlar adlanırlar. Antioksidant kimi fenollardan, aromatik aminlərdən, sulfidlərdən, merkaptanlardan istifadə olunur.

Fiziki destruksiya. Yüksəkmolekullu birləşmələrin fiziki təsirlər (istilik, işıq, radiasiya, mexaniki qüvvə) altında baş verən destruksiya prosesləri də aralıq məhsullar kimi sərbəst radikalların əmələ gəldiyi zəncir xarakterli makromolekulyar reaksiyalardır. Lakin destruksiyaedici təsririn xarakterindən asılı olaraq zəncirvari reaksiyanın bəzi fərqləndirici xüsusiyyətləri ola bilər. Ona görə də fiziki təsirlər altında baş verən destruksiya proseslərinin müxtəlif növlərini ayrılıqda nəzərədən keçirmək lazımdır.

Termiki destruksiya. İstiliyin təsirilə baş verən bu tip destruksiya reaksiyalarında makromolekul zəncirində olan rabitələr həm təsadüf qanunu, həm də uc qrupları qanunu üzrə qırıla bilərlər. Termiki parçalanmanın sürəti və qırılmanın xarakteri polimerin kimyəvi quruluşundan çox asılıdır. Makromolekul zəncirində zəif rabitələrin olduğu

polimerlər daha asan destruksiya olunurlar. Heterozəncirli polimerlərdə olan rabitələr, doymamış karbonzəncirli polimerlərdə ikiqat rabitəyə görə α-vəziyyətində olan karbon-karbon rabitələri asan qırılan zəif rabitələrdir. Makromolekulunda dördlü karbon atomumun olduğu polimerlər əsasən uc qrupları qanunu üzrə destruksiyaya uğrayırlar. Termiki destruksiyanın ilk mərhələsində makromolekulda olan gərgin və zəif rabitənin qırılması ilə makroradikalar əmələ gəlir:

$$\sim CH_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}CHX \sim \longrightarrow \sim CH_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX + \dot{C}H_2\text{-}CHX \sim$$

Sonra, alınan radikallar polimerin quruluşundan asılı olaraq eytral makromolekula ilə qarşılıqlı təsirdə ondan hidrogen qoparır (makromolekula görə örtürülmə)

$$\sim CHX\text{-}CH_2 + \sim \dot{C}H_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}CHX \sim \longrightarrow \sim CHX\text{-}CH_3 + \sim CH_2\text{-}\dot{C}X\text{-}CH_2\text{-}CHX \sim$$

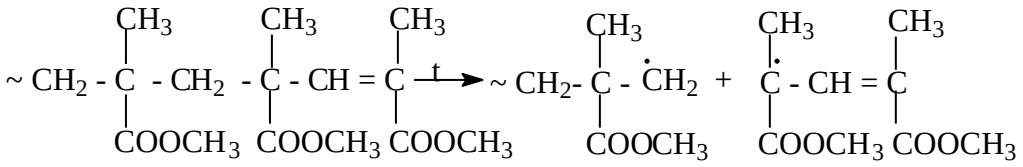
yaxud molekuldaxili çevrilmə nəticəsində depolimerləşərək monomer ayrılır:

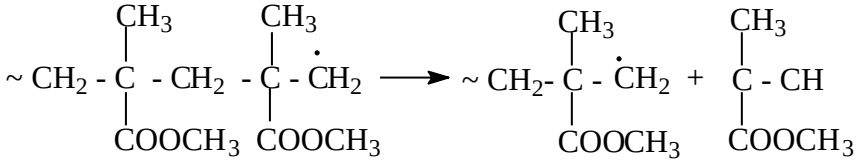
$$\sim CH_2\text{-}CHX\text{-}CH_2\text{-}\dot{C}HX \longrightarrow \sim CH_2\text{-}\dot{C}HX + CH_2{=}CHX$$

Əgər makromolekula vasitəsilə ötürülmə az ehtimallıdırsa onda depolimerləşmə baş verir. Məsələn, politetraflüoretilendə C-F rabitələrinin möhkəm olması nəticəsində ötürülmə az ehtimallıdır və termiki parçalanma yalnız monomerin ayrılması ilə gedir:

$$\sim CF_2\text{-}CF_2 \sim \rightleftharpoons nCF_2{=}CF_2$$

Əsas zəncirində dördlü karbon atomu saxlayan polimetilmetakrilat və poli – α-metilstirolun da termiki destruksiyası depolimerləşmə istiqamətində, uc qrupları üzrə gedir:

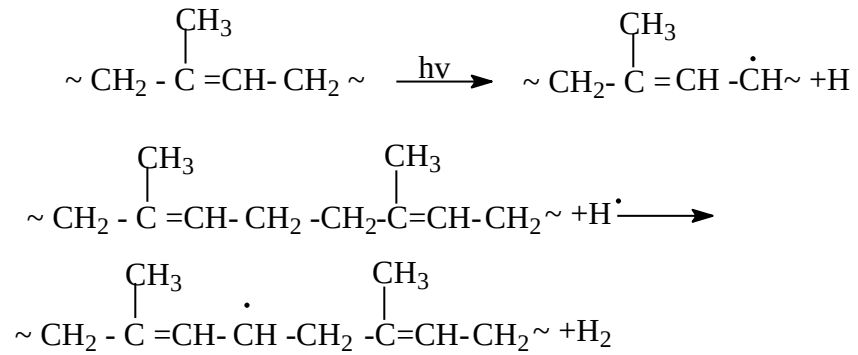




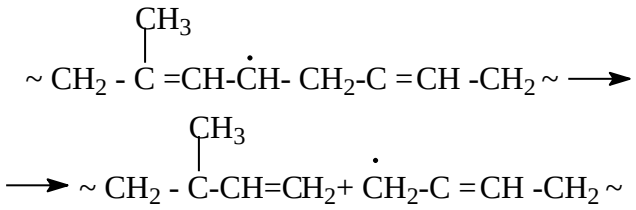
Bu polimerlər 94-100% monomerin alınması ilə destruksiya olunurlar. Termiki desturksiyada zəncirin qırılması radikalların rekombinasiyası və ya disproporsionallaşması nəticəsində baş verir. Polimerlərin istismarı prosesində onların termiki desturksiyası hava oksigeni iştirakilə desturksiya adlanır. Termiki və

termooksidləşdirici xeyli sürətləndirir. Termiki və termooksidləşdirici desturksiyanın qarşısının alınması üsulları oksidləşdirici desturksiyada olduğu kimidir.

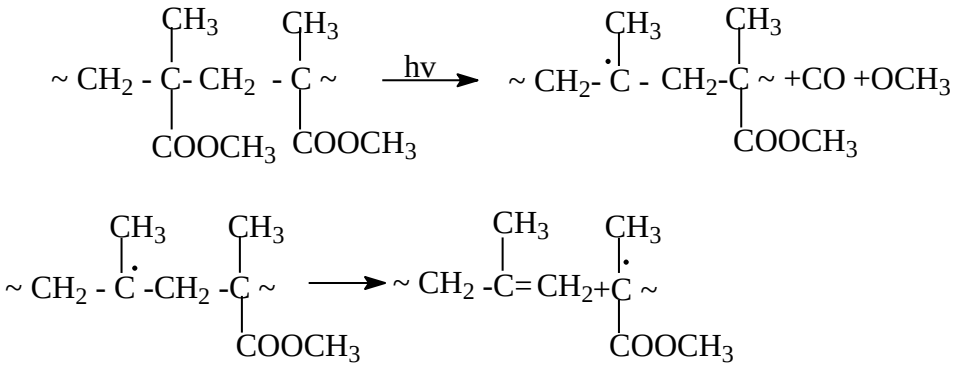
Fotodesturksiya. Fotodesturksiya makromolekulunda qısa dalğa uzunluqlu (400nm-dən az) işıq şüalarını uda bilən qruplar saxlayan polimerlər üçün xarakterikdir. Destruksiyanın gedişi zəncirin quruluşu və yan zəncirdə olan xromofor qrupların təbiətindən asılıdır. C-C və təcrid olunmuş C=C rabitələri 190 nm-dən uzun dalğanın şüaları udmur. Ona görə də ulturabənövşəyi şüalar təsirilə karbozəncirli polimerin yan qrupları (çox vaxt hidrogen atomu) ayrılır və makroradikallar əmələ gəlir. Məsələn, poliizopenin ulturabənövşəyi şüalanma foto- destruksiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Alınan allil tipli radikal izomerləşərək desruksiyaya uğrayır:



Polimetilmetakrilatda xromofor qrup mürəkkəb efir qrupudur və buna görə də onun fotodestruksiyası bu qrupun ayrılması ilə əlaqədar olur:



Polimerlərin fotodestruksiyaya davamlığını artəqmaq üçün onlara işıq şüasını asanlıqla udaraq onu zəiflədən maddələr əlavə edirlər. Belə maddələr kimi benzofenon və onun törəmələri, qalay-üzvi birləşmələr və s. istifadə olunur.

Radiasiya təsirilə destruksiya. Ionlaşdırıcı şüaların (pentgen şüaları, γ-şüalar, sürətləndirilmiş elektronlar və s.) təsirilə polimerlərin destruksiyası əsas zəncirin qırılması, əvəzedicilərin qopub ayrılması ilə gedir və polimerdə baş verən quruluş və kimyəvi dəyişikliklərin xarakteri polimerin tipindən, ionlaşdırıcı şüanın təbiətindən və intensivliyindən asılı olur. Termiki destruksiyadan fərqli olaraq polimerin radiolizi depolimerləşməyə səbəb olmur. Şüalandırdıqda polimer makromolekulu ionlaşır və həyəcanlanır. Həyacanlanmış makromolekulu ionlaşır və həyəcanlanır. Həyəcanlanmış makromolekula radikallara parçalanaraq destruksiyaya uğrayır. Məsələn, polietilenin radiasiya təsirilə destruksiyası aşağıdakı kimi gedir:

$$\sim CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \sim \xrightarrow{\gamma\ \text{sualar}} \sim CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \sim + H^{\bullet}$$

$$\sim CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \sim + H^{\bullet} \longrightarrow \sim CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \sim + H_2$$

$$\sim CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \sim \longrightarrow \sim CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + \dot{C}H_2 \sim$$

$$\sim CH_2\text{-}\dot{C}H\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \sim + \dot{C}H_2 \sim \longrightarrow \sim CH_2\text{-}\underset{\underset{CH_2 \sim}{\downarrow}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_2 \sim$$

Göründüyü kimi, destruksiya həm də xətti polimerdən şaxəli və fəza quruluşlu polimerin əmələ gəlməsilə müşayət olunur. Makromolekulunda dördlü karbon atomu olan polimerlərin radiasiya təsirilə destruksiyası daha sürətlə gedir. Belə polimerlər şüalandırıldıqda dördlü karbon atomları yanında olan rabitələrin bir neçəsi eyni zamanda qırıla bilər:

$$\sim CH_2 - \underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - CH_2 - \underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} \sim \longrightarrow \sim CH_2 - \underset{\underset{COO^{\bullet}}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\dot{C}}} + \dot{C}H_3 + \dot{C}H_2 - \underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} \sim$$

Mexaniki destruksiya. Polimerlərin mexaniki üsullarla emalı proseslərində (valslama, xırdalama, presləmə, kalandrlama və s.) onlarda böyük daxili gərginlik yaranır ki, bu da makromolekulların parçalanmasına səbəb olur. Eyni hallar polimerlərin yüksək mexaniki gərginlik altında istismar edilməsi zamanı da meydana çıxır. Mexaniki qüvvətlərin təsiri altında rabitələrin qırılması nəticəsində yaranan makroradikallar polimerdə müxtəlif kimyəvi reaksiyaların getməsinə səbəb olurlar. Belə çevrilmələr mexanokimyəvi çevrilmələr adlanırlar. Mexaniki qüvvələrin təsirilə polimerin destruksiyası onun makromolekulunun təbiəti ilə əlaqədardır. Müxtəlif konformasiyalar ala bilən makromolekulun ayrı-ayrı hissələri (seqmentləri) eyni dərəcədə mexaniki təsirə məruz qalmır. Makromolekulun daha böyük gərginlik düşən hissələrinə kimyəvi rabitələr qırılır və destruksiya baş verir. Termiki və radiasiya təsirilə destruksiyadan fərqli olaraq mexaniki destruksiyada yan zəncirdə olan atom və qruplar, eləcə də uc zvenolar qopub ayılmırlar, destruksiya yalnız əsas zəncirdə olan rabitələrin qırılması ilə əlaqədar olur. Mexaniki destruksiyada molekul kütləsi tədricən azalır və molekul kütlənin müəyyən qiymətində destruksiya kəskin yavaşıyır yaxud tam dayanır. Bu xüsusiyyət molekul kütləsinin azalması ilə alınan konformasiyalar sayının azalması və molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələrinin zəifləməsi ilə əlaqədardır. Mexaniki destruksiya zamanı da kiçik molekullu birləşmələrin ayrılması, şaxəli və torvari quruluşun yaranması mümkündür. Məsələn, polietilenin mexaniki destruksiyasında xətti makromolekullar şaxələnir, tikilir:

$$\sim CH_2\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_2 \sim \longrightarrow \sim CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2CH_2 \sim$$

$$\sim CH_2CH_2CH_2\dot{C}H_2 + \dot{C}H_2CH_2 \sim \longrightarrow CH_3CH_2 \sim + \sim CH_2\text{-}CH_2\dot{C}HCH_2 \sim$$

$$\sim CH_2CH_2\dot{C}HCH_2 \sim + \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_2 \sim \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim CH_2CH_2\underset{\underset{CH_2CH_2CH_2CH_2 \sim}{|}}{CH}CH_2 \sim$$

Polimerlərin mexaniki destruksiyasının qarşısını almaq üçün sərbəst radikalların əmələ gəlməsinə mane olan ümumi üsullardan istifadə edilir.

Polimerlərin mühüm nümayəndələri haqqında məlumat

Hazırda çoxlu sayda sintetik və təbii polimerlər müxtəlif məqsədlər üçün geniş miqyasda istifadə olunurlar. Bu bölmədə sənaye miqyasında istehsal olunan sintetik polimerlərin, habelə təbiətdə geniş yayalımış təbii polimerlərin ən mühüm nümayəndələri nəzərdən küçiriləcək, onların istehsalı və əsas tətbiq sahələri haqqında məlumat veriləcəkdir. Mühüm sənaye əhəmiyyətli polimerləri yüksəkmolekullu birləşmələrin daha ümumi qrupları olan karbonzəncirli və heterozəncirli polimerlər kimi qruplaşdırmaqla nəzərdən keçirəcəyik. Canlı orqanizmlərin həyati proseslərində iştirak edən bioloji polimerlər ayrıca qrup halında verilir.

Karbozəncirli polimerlər

Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasının əsas anlayışlarını nəzərdən keçirərkən deyilmişdir ki, karbonzəncirli polimerlərin makromolekul zəncirləri karbon atomlarından düzəlir və bir qayda olaraq, bu tip polimerlər zəncirvari polimerləşmə reaksiyası nəticəsində əmələ gəlirlər. Buraya əsasən, molekulunda bir və ya bir neçə ikiqat rabitə saxlayan monomerin polimerləri daxildir. Sənaye miqyasında istehsal olunan və geniş praktiki əhəmiyyət kəsb edən karbozəncirli polimerlər əsasən, etilen, izobutilen, stirol, vinilhalogenidlər, vinilasetat, akril və metakril turşularının efirləri, akrilnitril, butadiyen və izopen əsasında alınan homo və birgə polimerlərdir.

Polietilen. Polietilen etilenin yüksək təzyiq altında radikal, aşağı yaxud atmosfer təzyiqində ion polimerləşmə reaksiyası ilə alınır. Yüksək təzyiqdə (100-400MPa) etilen 200-300^{0}C-də inisiator kimi oksigeni iştirakilə polimerləşdirirlir. Alınan polietilen yüksək təzyiqli polietilen (YTP) adlanır və onun molekul kütləsi 80.000-500.000, sıxlığı isə 916-935 kq/m^3-dür. YTP ötürülmə reaksiyaları nəticəsində alınan şaxəli quruluşlu makromolekullara malik olur. Buna görə də onun ərimə temperaturu nisbətən aşağı (105-108^0) , kristallıq dərəcəsi (55%) azdır. İon polimerləşmə üsulu ilə polietilenin alınması alçaq təzyiqdə Cr_2O_3 və ya alümosilikat üzərinə çökdürülmüş etilen Cr_2O_3 iştirakilə (Filips üsulu) yaxud $Al(C_2H_5)_3 \cdot TiCl_4$ kompleks katalizatoru iştirakilə atmosfer təzyiqdə (Siqler üsulu) aparılır. Metal oksidləri üzərində etilen 3-6 MPa təzyiqdə 125-150^{0}C-də polimerləşdirilir və alınan polietilen orta təzyiqli polietilen (OTP) adlanır. OTP-in sıxlığı 950-970 kq/m^3, ərimə temperaturu 127-130^{0}C, kristallıq dərəcəsi 90%-dir. Kompleks katalizatorlar iştirakilə polimerləşmə 0,1-0,5 MPa təzyiqdə 80^{0}C-yə qədər temperaturda üzvi həlledicilərdə aparılır. Bu yolla alınan polietilen alçaq təzyiqli polietilendir (ATP). ATP-in sıxlığı 940-95- kq/m^3, ərimə temperaturu 120-125^{0}C, kristallıq dərəcəsi 85%-dir. Orta və alçaq təzyiqli polietilenin molekul kütləsi 30000-1000000 həddində dəyişir. YTP yumuşaq və elastiki, OTP və ATP isə sərt materiallardır. Polietilenin hər üç növü şaxtaya qarşı yüksək davamlığı ilə fərqlənir və -70^{0}C-dək temperaturda istifadə oluna bilirlər. Marleks -50 markalı OTP (ABŞ) öz xassələrini -120^{0}C-dən aşağı temperaturlarda saxlayır. Polietilen turşulara, qələvilərə və üzvi həlledicilərdə həll olmur, yalnız onlardan bəzilərində şişir. 70-80^{0}C-də polietilen benzolda, toluolda, ksilolda, xlorbenzolda cə CCl_4-də həll olur. Polietilendən təzyiq altında tökmə, ekstruziya və üfürmə üsulları ilə

emal etməklə koppoziyaya qarşı davamlı borular, izolyasiya örtükləri, plyonkalar, müxtəlif məişət məmulatları, elektrik və radio-televiziya kabelləri və s. hazırlanır.

Poliizobutilen. İzobutilenin BF_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$ və s. katalizatorlar iştirakilə -80-100^{0}C-də kation polimerləşməsi yolu ilə alınır:

$$nCH_2{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow \sim CH_2\text{-}C(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}C(CH_3)_2 \sim$$

Reaksiya çox sürətlə, bəzən ani olaraq gedir. Ona görə də polimerləşməni həlledici (heksan) mühitində aparılır. Bu şəraitdə alınan poliizobutilenin orta molekul kütləsi 20000-400000, sıxlığı isə 910-930 kq/sm^3-dir. Texniki cəhətdən molekul kütləsi 100000-400000 olan poliizobutilen daha çox əhəmiyyətlidir. Bu, yumuşaq, kauçuka oxşar material olub, elastiki xassələrini -55^{0}C-dək saxlayır. Otaq temperaturunda qələvilərin, turşuların, halogenlərin təsirinə qarşı davamlıdır. Qeyri-polyar polimer kimi poliizobutilenin dielektrik xassələri çox yüksəkdir. Poliizobutilen aromatik karbohidrogenlərdə, karbon-sulfiddə, xlorlaşdırılmış karbohidrogenlərdə yaxşı həll olur. Onun məhlulları yapışqan və yapışdırıcı lentlər istehsalı üçün istifadə olunur. Poliizobutilendən metal boruları, dəmir yolu sisternlərini, reaktorları korroziyadan qorumaq üçün örtük kimi istifadə edilir. Ondan həmçinin ekstruziya yolu ilə borular, örtüklər, lentlər və s. hazırlanır.

İzobutilenin (97-98%) izoprenlə (2-3%) birgə polimerləşməsindən butilkauçuk alınır. Butilkauçuk kimyəvi davamlığı, aşağı qazkeçiriciliyi ilə fərqlənir və ondan avtomobil şinləri, rezin qayıqlar, yapışqanlar hazırlanmasında istifadə edilir.

Polistirol. Stipolun inisiatorlar iştirakilə blokda, emulsiyada, suspenziyada radikal polimerləşməsi yolu ilə alınır. Texniki polistirolun kütləsi 70.000-200.000 həddində olur. Polistirol rəngsiz, bərk, şüşəyəoxşar maddə olub, sıxlığı 1050-1070 kq/m^3, şüşələşmə temperaturu 80^{0}C-dir. 80-150^{0}C-də kauçuka oxşar hala keçir və 250-300^0-də parçalanaraq stirol və başqa məhsullar əmələ gətirir. Polistirol suya, turşulara (o cümlədən, flüorid turşusuna), qələvilərə qarşı çox davamlıdır, aromatik karbohidrogenlərdə və mürəkkəb efirlərdə həll olur. Dipol momenti, dielektrik nüfuzluğu və dielektrik itkisi bucağı tangensinin çox aşağı olması nəticəsində polistirol geniş miqyasda radio və televiziya qurğularında, eləcədə yüksək tezlikli texnikanın başqa sahələrində istifadə olunur. Yuxarı temperaturlarda böyük üsulu ilə emal edilir. Bir çox

hallarda, həmçinin, presləmə, ekstruziya, üfürmə emal üsullarından da istifadə olunur. Polistiroldan olan blok və lövhələrin mexaniki emalından linzalar və elektrotexniki məmulatlar hazırlanmasında istifadə edilir. Polistirol lifləri şəffaf olduqlarına görə lif optikasında işığın və təsviri verilməsi üçün tətbiq olunur. Sənayedə zərbəyə davamlı polistirol geniş tətbiq sahələri tapılmışdır. Şaxəli makromolekulları olan bu tip polistirol, stirolun 5-20% kauçukla birgə polimerləşməsindən alınır. İzotaktik polistirol daha yüksək fiziki-mexaniki xassələri ilə fərqlənir. Onun sıxlığı 1100kq/m^3, termiki davamlığı adi polistiroldan 3 dəfə yüksəkdir.

Polibutadien. Polibutadien uzun müddət butadienin natrium iştirakilə blokda polimerləşməsi yolu alınırdı. Hazırda onu peroksid yaxud diazobirləşmələr iştirakilə emulsiyada radikal pöolimerləşmə üsulu ilə alırlar. Radikal polimerləşmə zamanı həm 1,4-birləşmə məhsulu olan və ikiqat rabitənin əsas zəncirində olduğu polimer

$$\sim CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\sim$$

həm də 1,2-birləşmə məhsulu olan və yan zəncirdə ikiqat rabitə saxlayan polimer alınır:

$$\sim CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2{=}CH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2{=}CH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2{=}CH_2}{\underset{|}{CH}}\sim$$

Müəyyən edilmişdir ki, radikal polimerləşmə üsulu ilə alınan polibutadien makromolekullarında hər iki tip birləşmə məhsulu olan zvenolar əmələ gəlir:

$$\sim CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2{=}CH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH{=}CH\text{-}CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2{=}CH_2}{\underset{|}{CH}}\sim$$

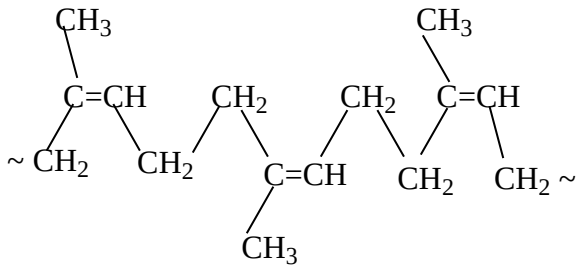
Reaksiyanın aparılma şəaitindən asılı olaraq 1,2-birləşmə zvenolarının miqdarı 49-80% təşkil edir. Kompleks katalizatorlar iştirakilə polimerləşmə zamanı yalnız 1,2-birləşmə məhsulu oan sindiotaktik polibutadien alınır:

$$\sim CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2{=}CH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \overset{\displaystyle CH{=}CH_2}{\overset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_2{=}CH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \overset{\displaystyle CH{=}CH_2}{\overset{|}{CH}}\sim$$

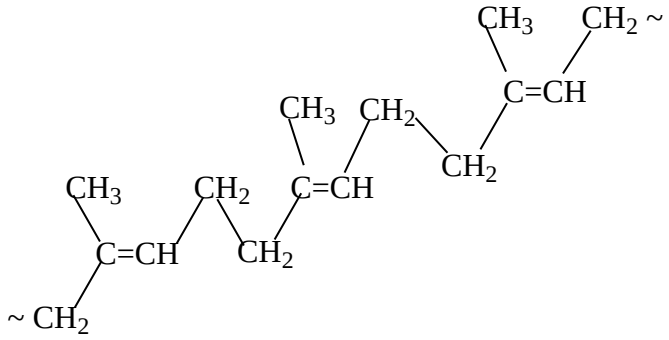
Texniki məqsədlər üçün alınan polibutadienin orta molekul kütləsi 80.000-450.000 həddində olub sıxlığı 890-920 kq/m^3-dir. Benzolda və onun halogenli birləşmələrində, alkilhalogenidlərdə həll olur. Polibutadien sənaye miqyasında ilk dəfə olaraq

S.V.Lebedev tərəfindən işlənmiş üsulla alınmışdır. Polibutadiendən avtomobil şinləri və müxtəlif rezin məmulatları, habelə ebonit alınır. Butadienin bir çox monomerlərlə birgə polimerləşməsi yolu ilə mühüm sənaye məhsulları olan müxtəlif sintetik kauçuklar istehsal olunur. Butadienin 20-30% stirolla yaxud α-metilstirolla emulsiyada birgə polimerləşməsindən butadien-stirol kauçukları alınır. Fiziki-mexaniki xassələrinə görə polibutadiendən üstün olan bu kauçuklardan müxtəlif rezin məmulatları hazırlanır. Tərkibində 18-40% akrilnitril olan butadien-akrilnitril (nitril) kauçukları benzin və yağların təsirinə qarşı davamlı olan rezin məmulatlarının hazırlanması üçün istifadə olunurlar.

Poliizopen. Təbii kauçuk və quttaperçanın tərkibini təşkil edir. Rentgenoqrafik və kimyəvi yollarla sübut olunmuşdur ki, təbii kauçuk sis-poliizoprendən



quttaperça isə trans-poliizopendən ibarətdir:



Təbii kauçuk molekul kütləsi 200.000-400.000, sıxlığı 900 kq/m^3 və şüşələşmə temperaturu -73^{0}C olan elastik maddədir. Benzində, karbon –sulfiddə, xlorlaşmış karbohidrogenlərdə həll olur. Quttaperça molekul kütləsi 23.000, sıxlığı 945-955 kq/m^3 olan rəngli, bərk polimerdir. Qızdırıldıqda benzində həll olur, lakin soyudulduqda məhluldan ayrılır. Sintetik poliizopren peroksid və diazobirləşmələr iştirakilə emulsiyada polimerləşməsi yolu ilə alınır. O, öz xassələrinə görə təbii kauçukdan kəskin fərqlənir və aşağı fiziki-mexaniki göstəricilərə malikdir. Bu, sintetik poliizopen makromolekullarının

qeyri-müntəzəm qutuluşu ilə əlaqədardır. Son zamanlar molekul kütləsi 2 milyona çatan və xassələrinə görə təbii kauçuka yaxın olan sis-1,4-poliizopen sintez edilmişdir.

Polivinil xlorid. Polivinilxlorid (PVX) hazırda istehsal həcminə və tətbiq sahələrinə görə geniş yayılmış sintetik polimerlər sırasına daxildir. Ondan süni dəri, örtük və kabel-izolyasiya materialları, liflər və s. istehsal olunur. PVX əsasən, vinilxloridin emulsiyada və suspenziyada peroksid inisiatorları iştirakilə 4-12 MPa təzyiqdə və 30-70^{0}C-də polimerləşdirilməsi yolu ilə alınır. Alınan polimer baş-ayaq birləşməyə uyğun quruluşa malik olur:

$$\sim CH_2\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\sim$$

Narın toz halında olan PVX-in sıxlığı 1350-1460 kq/m^3, şüşələşmə temperaturu 87-95^{0}C-dir. Onun molekul kütləsi çox geniş həddə (10.000-150.000) dəyişə bilər. Nisbətən aşağı molekul kütələli PVX asetonda, mürəkkəb efirlərdə, xlorlaşmış karbohidrogenlərdə həll olur. PVX makromolekulunda mütəhərrik xlor atomlarının olması onun termiki davamlığını xeyli azaldır. 130-150^{0}C-də PVX dehidrohalogenləşərək destruksiyaya uğrayır. Bu, PVX-in emalını və ondan müxtəlif materialların hazırlanması texnologiyasını xeyli mürəkkəbləşdirir. Bu qüsuru aradan qaldırmaq üçün polimerə stabilizatorlar (qurğuşun, kalsium duzları, aminlər, qalay üzvi birləşmələr və s.) əlavə edirlər. Bir çox hallarda PVX-in aşağı temperaturlarda emal olunmasını asanlaşdırmaq üçün ona plastifikatorlar əlavə olunur. Plastifikatorlar kimi dibutilftalat, dioktilftalat, trikrezilfosfat və s. istifadə olunur. PVX-in termiki davamlığını artırmaq üçün onun makromolekuluna başqa monomer zvenolarının daxil edilməsi, yəni vinilxloridin uyğun monomerlərlə birgə polimerləşməsi üsulundan istifadə edilir. Məsələn, vinilxloridin vinilasetat, sadə vinil efirləri, vinildenxlorid, akrilatlar, malein anhidridi və başqa monomerlərlə dirgə polimerləşməsindən termiki davamlığı yüksək, yaxşı həll olan polimerlər alınır.

Politetraflüoretilen. Politetraflüoretilen, yaxud teflon, ftorplast,-4[-CF_2-CF_2-]$_n$, tetraflüoretilenin 40-100 Mpa təzyiqdə, 70-80^{0}C-də peroksid inisiatorları iştirakilə emulsiyada polimerləşməsi yolu ilə alınır. Son zamanlar elektrokimyəvi həyəcanlanma üsulundan istifadə etməklə polimerləşmənin adi təzyiqdə və aşağı temperaturda (0^{0}C)

aparılma imkanı müəyyən edilmişdir. CF_2COOH mühitində aparılan polimerləşmə aşağıdakı ümumi sxem üzrə gedir:

$$CF_3COO \xrightarrow[-CO_2]{-c} CF_3 \xrightarrow{+CF_2=CF_2} [-CF_2-CF_2-]n$$

Simmetrik xətti quruluşu olan teflon yaxşı kristallaşır və onun ərimə temperaturu yüksəkdir (320-327^{0}C). Şüşələşmə temperaturu 126^{0}C, sıxlığı 2100-2300kq/m^3 olan teflon heç bir həlledicidə olmur, nitrat, sulfat, xlorid turşularının, qələvilərin təsirinə qarşı çox davamlıdır. Politetraflüoretilenin xassələri -100^0 ilə 250^{0}C həddində praktiki olaraq dəyişmir. Termiki və kimyəvi davamlığa görə politetraflüoretilen mövcud polimerlərin hamısından yüksəkdə dayanır. Teflon elektro- və radio-texniki məmulatların, kimyəvi davamlı boruların, nasosların, ventillərin hazırlanması üçün istifadə edilir. Yeyilməyə qarşı davamlı oması və aşağı sürtünmə əmsalı teflondan sərt şəraitdə işləyən və yağlanma tələb etməyən diyircəklər hazırlanmasına imkan vermişdir.

Polivinil spirti. Polivinil spirti (PBS) polivinilasetatın turşu və ya qələvi iştirakilə metil spirtində yenidən efirləşməsi yolu ilə alınır:

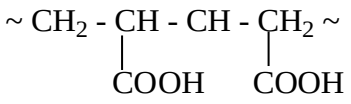
$$\sim CH_2 - \underset{OCOCH_3}{CH} - CH_2 - \underset{OCOCH_3}{CH} - CH_2 - \underset{OCOCH_3}{CH}\sim \xrightarrow[OH \text{ yaxud } H^+]{+CH_3OH}$$

$$\rightarrow \sim CH_2 - \underset{OH}{CH} - CH_2 - \underset{OH}{CH} - CH_2 - \underset{OH}{CH}\sim + CH_3COOH_3$$

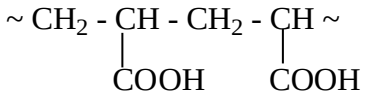
Polivinilasetatın metil spirtindəki məhluluna 0,5%-li qələvi yaxud mineral turşu (H_2SO_4, HCl) əlavə edib 30-50^{0}C qızdırırlar. Təxminən 60% hidroksil qrupları yarandıqda PBS məhlulunda çökməyə başlayır. Sabunlaşma dərəcəsindən asılı olaraq, texniki PVS-də asetil qruplarının qalıq miqdarı 1-15 mol, faiz həddində olur. texniki PVS şüşələşmə temperaturu 80-85^{0}C, sıxlığı 1290-1320 kq/m^3 olan ağ rəngli narın tozdur. İsti suda yaxşı həll olur, karbohidrogenlərdə, ketonlarda, efirdə isə həll olmur. PVS-nin karbohidrogenlərə qarşı çox davamlı olması ondan benzinədavamlı kauçuka oxşar materialların hazırlanmasına imkan verir. PBS əsasında alınan vinol lifinin maya dəyəri poliakrilnitril lifinin maya dəyərindən aşağıdır və o kimyəvi reagentlərin təsirinə qarşı davamlılığı ilə fərqlənir. PVS-nin suda məhlulu suspenziyada polimerləşmənin aparılması, yapışqanların, sulu emulsiyaların hazırlanması üçün istifadə edilir.

Akril turşuları və efirlərinin polimerləri. Akril və metakril turşuları və eləcə də onların efirlərinin polimerlərini bir qayda olaraq radikal inisiatorları iştirakilə blokda,

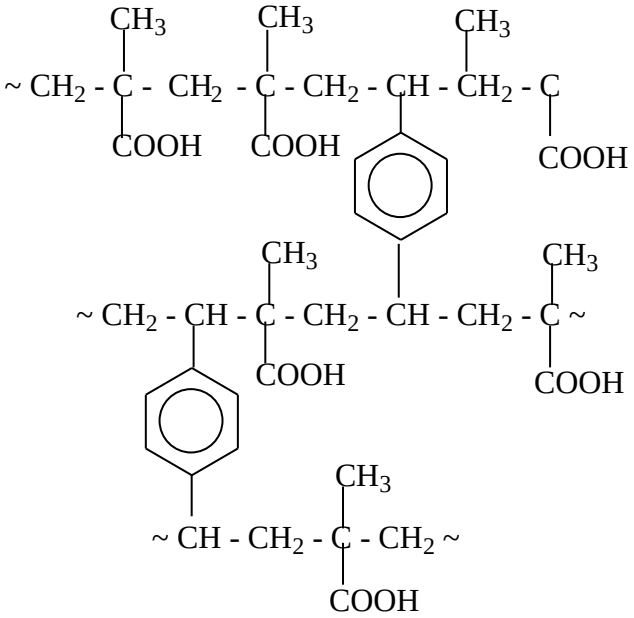
emulsiyada və ya suspenziyada polimerləşmə üsulları ilə aparılır. Akril və metakril turşularının polimerlərinin quruluşu dəqiq aydınlaşdırılmamışdır; bir çox analiz üsulları karboksil qruplarının zəncirdə həm 1,2-



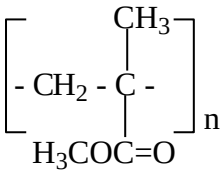
Həm də 1,3-vəziyyətində



yerləşdiyini göstərir. Poliakril və polimetakril turşuları suda həll olan polielektrolitlərdir. Onların duzlarından latekslərin özlülüyünü artırmaq üçün istifadə edirlər. Bu turşuların başqa monomerlərlə birgə polimerləri daha böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Akril və metakril turşularının dienlərlə birgə polimerləşməsindən çoxvalentli metallarla asan vulkanlaşan termiki davamlı sintetik kauçuklar alınır. Divinilbenzolla metakril turşusunun birgə polimerləşməsindən iondəyişdirici qətran alınır;

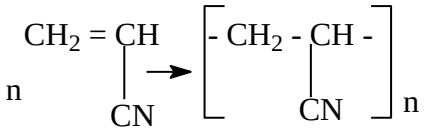


Akril turşuları efirlərinin polimerlərindən ən geniş yayılanı və texniki əhəmiyyətə malik olanı polimetilmetakrilatdır (PMM):



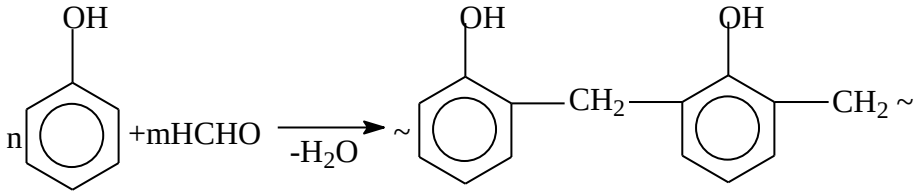
PMM yaxud üzvi şüşə, molekul kütləsi 50.000-200.000, sıxlığı 1180-1190 kq/m^3, şüşələşmə temperaturu 98^{0}C olan şəffaf bərk maddədir. Asetonda, mürəkkəb efirlərdə və xlorlaşmış karbohidrogenlərdə həll olur. PMM-in əsas tətbiq sahəsi üzvi şüşə istehsalıdır. Xüsusi şəraitdə alınan fəza müntəzəm quruluşlu PMM daha yaxşı fiziki-mexaniki xassələrə malikdir. Onun sıxlığı 1230kq/m^3, yumşalma temperaturu 170^{0}C –dən yuxarıdır. Fəza müntəzəm quruluşlu PMM-dan örtüklər və plyonkalar hazırlanır. PMM 250^{0}C-də depolimerləşərək monomermetilmetakrilat əmələ gətirir. Akril və metakril turşuları efirlərinin başqa monomerlərlə (stirol, vinilasetat və s.) birgə polimerləşməsindən müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunan polimer materiallar alınır.

Poliakrilnitril. Poliakrilnitril (PAN) akrilnitrilin emulsiyada yaxud məhlulda radikal polimerləşməsi yolu ilə alınır:

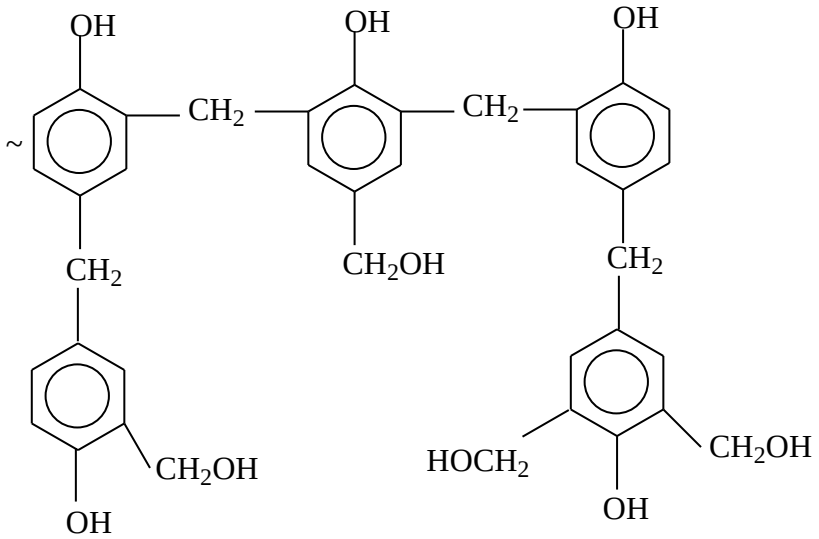


PAN molekul kütləsi 40.000-70.000, sıxlığı 1130-1160kq/m^3, şüşələşmə temperaturu 80 ^{0}C olan kövrək, ağ rəngli maddədir. Müntəzəm xətti quruluşlu zəncirdə polyar nitril qruplarının olamsı güclü molekullarası qarşılıqlı təsir yaradır və buna görə də PAN ərimədən 300 ^{0}C-dən yuxarı temperaturda parçalanır. Işıq təsirinə qarşı çox davamlıdır. Bəzi həlledicilərdə (dimetilformamid, laktamlar) həll olur. PAN əsasən, nitron adı ilə buraxılan lif istehsalı üçün istifadə olunur. Nitron lifi özünün işığa, istiliyə, atmosfer təsirinə, kimyəvi reagentlərə və mikroorqanizlərin təsirinə qarşı yüksək davamlığı ilə fərqlənir. Nitron lifinin yaxşı boyaq götürməsi üçün akrilnitril polimerləşdirilərək ona 3-5% vinilpiridin əlavə olunur. Makromolekul zəncirlərinə daxil olan vinilpiridin PAN-dan alınan lifin yaxşı boyanmasını təmin edir. Akrilnitrilin başqa monomerlərlə (metilmetakpilat, vinilasetat) birgə polimerlərindən də yüksək keyfiyyətli sintetik liflər və başqa məmulatlar istehsal olunur.

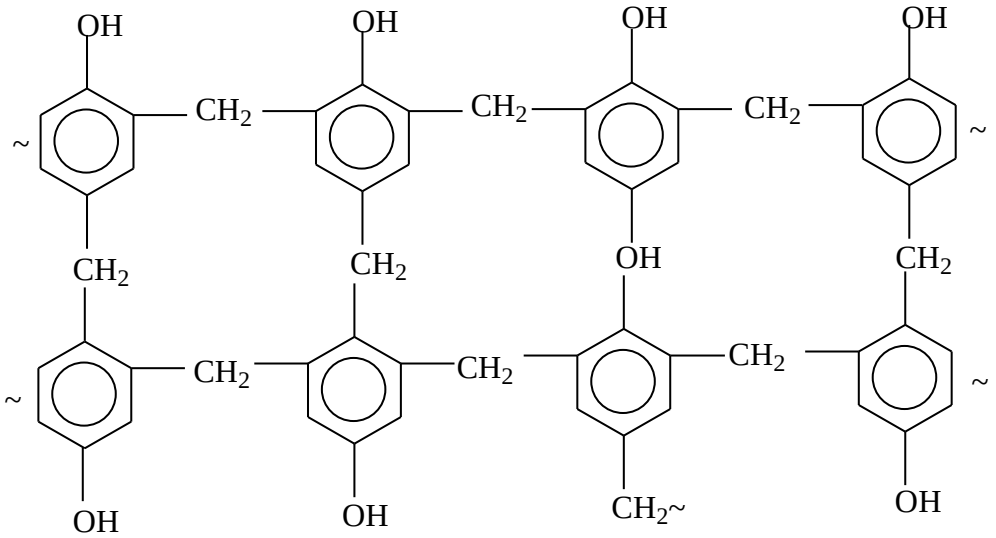
Polimetilenoksifenilenlər (fenol-formaldehid qətranları). Bəzən fenoplastlar adlanan fenol-formaldehid qətranları müxtəlif fenolların (fenol, krezollar, ksilenollar) formaldehidlə polikondesləşmə reaksiyaları vasitəsilə alınırlar. Polikondesləşmə ya turşu (xlorid, sulfat), ya da əsasi (amonyak, NaOH, $Ba(OH)_2$ katalizatorların iştirakilə aparılır. Turşu katalizatoru iştirakilə artıq miqdarda fenol götürüldükdə xətti quruluşlu, molekul kütləsi ~ 1300 olan novolak alınır:



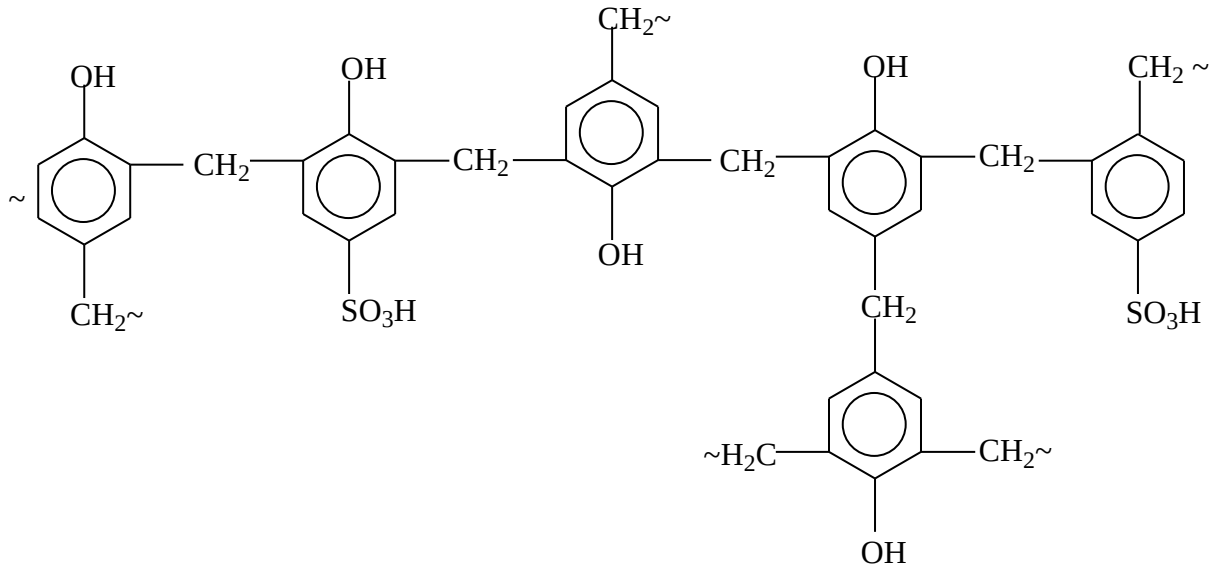
Novolak lak istehsalı və presporoşokların alınması üçün istifadə edilir. Qələvi iştirakilə formaldehidlə qarşılıqlı təsirdə novolak həll olmayan fəza quruluşlu hala keçir. Fenolla formaldehidin qələvi iştirakilə polikondensləşməsi zamanı formaldehidin mol miqdarıartıq götürüldükdə əvvəlcə xətti quruluşu rezol



Sonra isə həll olmayan, üçölçülü rezit əmələ gəlir:



Rezol və rezitdən elektrotexnika və maşınqayırmada istifadə olunan müxtəlif məmulatların hazırlanması üçün istifadə edirlər. Fenolların müxtəlif törəmələrindən istifadə etməklə xüsusi xassəli polimerlər almaq mümükündür. Məsələn, n-fenolsulfoturşu, fenol və formaldehidin birgə polikondesləşməsindən kationdəyişdirici ətran alınır.



Fenoplastlar istiliyə, atmosfer təsirinə, turşulara qarşı davamlıdır, qələvilərin təsirilə parçalanır, mexaniki xassələri nisbətən yüksəkdir.

Heterozəncirli polimerlər

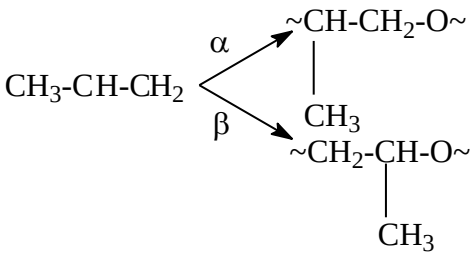
Heterozəncirli polimerlərə kimyəvi tərkibinə və quruluşuna görə fərqlənən elə müxtəlif polimerlər daxildir ki, onların makromolekul zəncirini karbon atomları ilə başqa element atomları əmələ gətirirlər. Bu tip polimerlər bir qayda olaraq polikondensləşmə reaksiyası və müxtəlif heterotsiklik birləşmələrin polimerləşməsi yolu ilə alınırlar.

Buraya əsasən, sadə və mürəkkəb poliefirlər, poliamidlər, poliuretanlar, bir çox biolojo polimerlər və s. daxildir.

Sadə poliefirlər. Sadə poliefirlərə makromolekul zəncirində sadə efir qrupu C-O-C- olan polimerlər aid edilir. Bu tip polimerlərin sənaye miqyasında istehsal olunan ən mühüm nümayəndələri polietilenoksid, polipropilenoksid və polifenilenoksidlərdir.

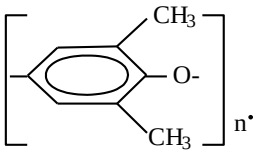
Polietilenoksid $[-CH_2CH_2O-]_n$, etilen oksidinin anion, kation və ion-koordinasion mexanizm üzrə polimerləşməsi yolu ilə alınır. Onu, həmçinin aktivator kimi suyun iştirakilə etilen oksidi tsiklinin açılması üsulu ilə də almaq mümkündür. Alınma üsulundan asılı, olaraq müxtəlif molekul kütləli polietilenoksid alınır. Daha yüksək molekul kütləli (bir neçə milyon) polimer ion-koordinasion polimerləşmə üsulunda alınır. Anion polimerləşmədə molekul kütləsi 10.000 tərtibində, kation polimerləşmədə isə molekul kütləsi xeyli aşağı olur. polietilenoksid, sıxlığı 1160-1300 kq/m^3, suda və karbohidrogenlərdə həll olan mumaoxşar yaxud bərk maddədir. Yüksək molekul kütləli (0,5-10 milyon) polietilenoksid 66-78^{0}C-də əriyir, 300^{0}C-dən yüxarı termiki destruksiyaya uğrayır. Polietilenoksid toxuculuq sənayesində, lateksləre özlülük əlavələri, yuyucu vasitələrin komponenti kimi, kosmetik kompozisiyaların hazırlanmasında və başqa məqsədlər üçün istifadə edilir.

Polipropilenoksid (PPO) propilen oksidinin polimerləşməsindən alınır; bu zaman quruluşuna görə fərqlənən iki tip zvenoların əmələ gəlməsi mümkündür:

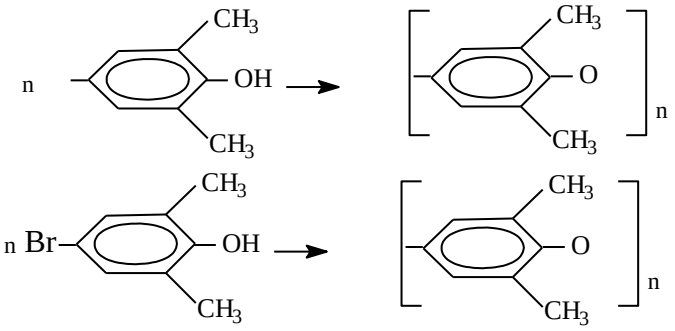


Anion polimerləşmədə əsasən β-qırılma ilə əlaqədar zvenolar əmələ gəlir. Metal-üzvi katalizatorlar iştirakilə izotaktik PPO alınır. O, yüksək dərəcədə kristallaşma qabiliyyətinə malikdir. Kristal PPO-in sıxlığı 1157 kq/m^3-dir. Onun molekul kütləsi bir neçə milyona çatır. PPO heksanda, asetonda və izooktanda həll olur. Aşağı molekul kütləli (5-10min) PPO uc zvenolarda hidroksil qrupu saxlayır və poliuretanların sintezi üçün istifadə olunur.

Polifenilenoksidlər. Bu tip polioksibirləşmələrin ən mühüm nümayəndələri polifenilenoksid [-O]$_n$ (PFO) və poli-2,6 dimetilfenilenoksiddir (PDFO)

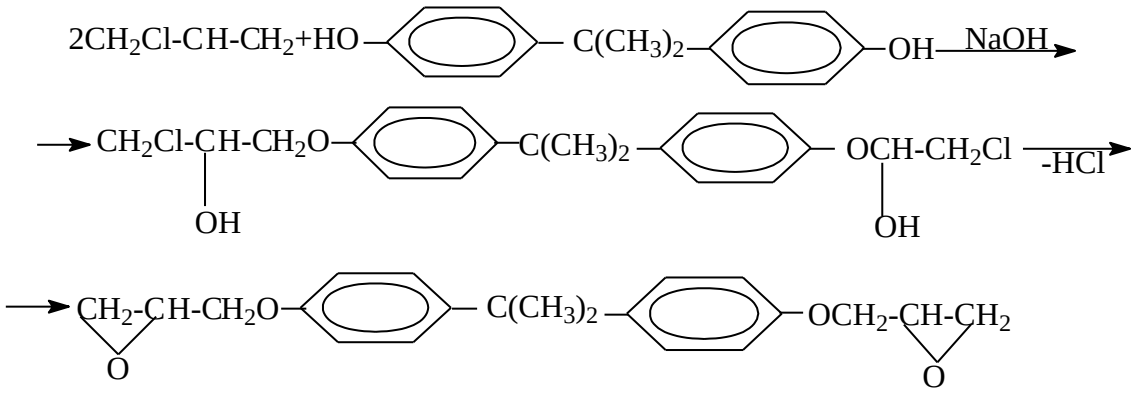


PFO halogenfenolyatlar;n benzofenonda yod iştirakilə, yaxud halogenfenolların nitrobenzolda susuz potaş və mislə qızdırılamsından alınır. Radikal mexanizm üzrə gedən bu reaksiyalr nəticəsində molekul kütləsi 1300-9000 olan oliqomerlər əmələ gəlir. Onun kimyəvi və termiki davamlığı yüksəkdir. PDFO sənaye miqyasında 2,6-dimetilfenolun yaxud n-halogen-2,6-dimetilfenolun dehidropolikondesləşməsi yolu ilə alınır:

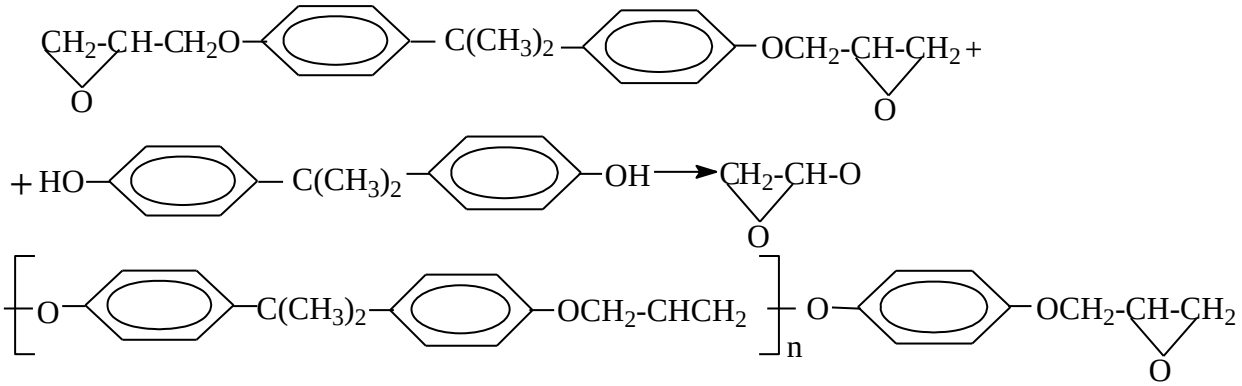


Birici halda katalizator kimi mis-2-formiatın piridinlə kompleksindən, ikinci halda isə kalium-ferrosianiddən istifadə olunur. PDFO ağ rəngli bərk maddə olub, molekul kütləsi 30.000-700.000 həddində dəyişir. Şüşələşmə temperaturu 230-250^0, ərimə temperaturu 260^{0}C-dir. Termiki davamlığı yüksək olduğundan onun emalı təzyiq altında tökmə üsulu ilə 320-340^{0}C-də aparılır. PFO və PDFO termiki davamlı yağlar, izolyasiya materialları, nasos və turbin hissələri və s. hazırlanması üçün istifadə edilirlər.

Epoksid qətranları. Epoksid qətranları (EPQ) molekulunda epoksid qrupu -CH-CH- saxlayan polimer və ya oliqomerlərdir. Onlar epixlorhidrin və O molekulunda mütəhərrik hidrogen atomu olan birləşmələr (spirtlər, fenollar, aminlər) əsasında alınırlar. EPQ-nin geniş istifadə olunan sintez üsulu fenolların (əsasən, difenilolpropan) epixloridrinlə reaksiyasıdır:



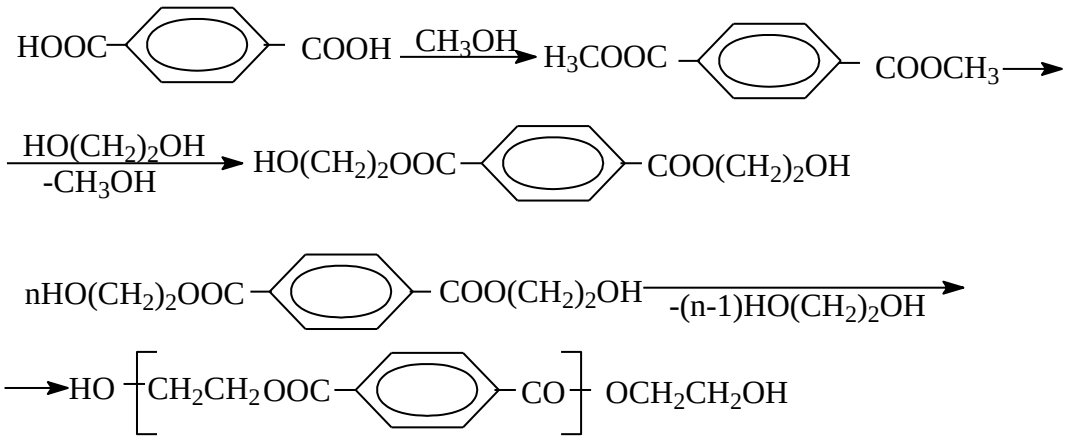
İlkin kondensləşmə məhsulunun difenilolpropanla sonrakı qarşılıqlı təsiri HCl ayrılmadan gedir:



Alınan EPQ-nin molekul kütləsi başlanğıc komponentlərin nisbətindən asılı olaraq 350-3500 həddində dəyişir. Difenilolpropan əsasında alınan EPQ-na bəzən dian epoksid qətranları da deyilir. EPQ açıq-sarı yaxud qəhvəyi rəngli özülü maye və ya bərk maddələrdir; toluolda, ksilolda, asetonda həll olurlar. EPQ əsasən epoksid və hidroksil qruplarının miqdarı ilə xarakterizə olunurlar. molekul kütləsi artdıqca epoksid qruplarının miqdarı azalır, hidroksil qruplarının miqdarı isə artır. Molekul kütləsinin 350-3500 qiymətində epoksid qruplarının miqdarı 24,8-2,0%, hidroksil qruplarının miqdarı isə 0,1-6,8% həddində dəyişir. Kimya sənayesinin bu göstəricilərinə görə fərqlənən epoksid qətranlarının ED-20, ED-16, ED-8, ED-37, ED-40, ED-41 və s. markalarını buraxır. EPQ-nın molekulunda epoksid və hidroksil qruplarının olması bu birləşmələrə praktiki əhəmiyyətli çox mühüm xassələr verir. Beləki, bu funksional qruplarla qarşılıqlı təsirdə ola bilən bir çox maddələrin iştirakilə EPQ asanlıqla üçölçülü (fəza qutuluşlu) formaya keçirək bərkiyirlər. Bu isə EPQ əsasında lak-boya materialları, yapışqanlar, yüksək məhkəmliyə malik plastiklər, müxtəlif doldurucu və hopdurucu kompaundlar, hermetiklər

və s. almağa imkan verir. EPQ bərkidiciləri kimi poliaminlərədn (20-30^{0}C-də), dikarbon turşularının anhidridlərindən (120-180^{0}C-də) geniş istifadə olunur.

Mürəkkəb poliefirlər. Makromolekul zəncirində mürəkkəb efir qrupu saxlayan heterozəncirli polimerlər olub, ikiəsaslı karbon turşuları (yaxud onların efirləri) ilə iki atomlu spirtlərin (və ya fenolların) heteropolikondesləşməsi yaxud oksiturşuların homopolikondensləşməsi reaksiyaları vasitəsilə alınırlar. Başlanğıc maddələrin quruluşundan asılı olaraq mürəkkəb poliefirlər iki qrupa bölünürlər: alifatik və aromatik poliefirlər. Alifatik poliefirlər nisbətən aşağı temperaturda (50-100^{0}C) əriyirlər, kimyəvi cəhətdən az davamlıdırlar və buna görə də məhdud dərəcədə istifadə olunurlar. Aromatik həlqələrin zəncirə daxil olması həm ərimə temperaturunu (250-350^{0}C), həm də kimyəvi davamlığı artırır. Aromatik mürəkkəb poliefirlərdən ən əhəmiyyətlisi və sənaye miqyasında istehsal olunanı polietilenqlikoltereftalatdır. Ondan istehsal olunan lif lavsan, dakron, terilen və s. adlar altında buraxılır. Polietilenqlikoltereftalat istehsalı üçün tereftal turşusundan və etilenqlikoldan istifadə olunur. Tereftal turşusunun təmizlənməsi çətinlik törətdiyindən adətən, əvvəlcə ounun dimetil efirini alıb, sonra onu etilenqlikolla yenidən efirləşməsini aparırlar:

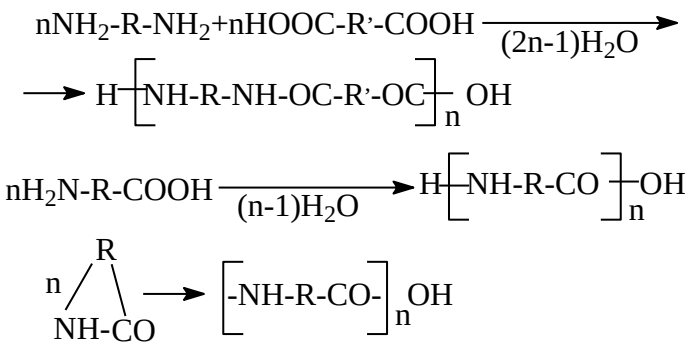


Reaksiya natrium və maqnezium alkoqolyatlar, qurğuşun -4- oksid bə s. katalizatorlar iştirakilə sürətlənir. Ərinmiş halda çox özülü maye olan polietilenqlikoltereftalat soyuduqda şəfaf, bərk, amorf kütləyə çevirilir. Şüşələşmə temperaturu 70-80^{0}C-dir. 80^{0}C-dən yuxarı qızdırıldıqda şəffaflığını itirərək kristallaşır. Fiziki halından asılı olaraq sıxlığı 1330-1450kq/m^3 həddindədir. Orta molekul kütləsi 20.000-40.000 olan polimerin ərimə temperaturu 255-265^{0}C-dir. Polietilenqlikoltereftalat üzvi turşuların, fosfat turşusunun, qələvilərin duru məhlullarının, spirtlərin, ketonların, karbohidrogenlərin, həmçinin bakteriyaların təsirinə qarşı çox davamlıdır. Triflüorsirkə

turşusunda, krezolda və başqa fenollarda həll olur. Termiki davamlığı yüksəkdir, yalnız 300^0C-dən yuxarı temperaturda destruksiya prosesləri başlanır. Polietilenqlikoltereftalat əsasən lif istehsalı üçün istifadə edilir. Ondan hazırlanan lif yüksək elastiklik modulu, zərbə özlülüyü və sürtünməyə davamlığı ilə fərqlənir.

Poliamidlər. Makromoelul zəncirində amin qrupu –NH-C- saxlayan heterozəncirli polimerlər ümumi halda poliamidlər adlanır. O

Onalr diaminlərlə dikarbon turşuları və onların efirləri və xloranhidridlərinin, aminturşuların polikondesləşməsi və eləcə də laktamların polimerləşməsi yolu ilə alınırlar:



Qeyd etmək lazımdır ki, zülallar və polipeptidlər də poliamidlərə aid edilə bilər, lakin onlar quruluşuna fiziki və kimyəvi, elecədə bioloji xassələrinə görə müstəqil qrup halında birləşdirilirlər. Bir çox poliamidlər mühüm sənaye məhsullarıdır və onların tətbiq sahəsi olduqca genişdir. Bu tip poliamidlərə misal olaraq poliheksametilenadipinamid (naylon -6,6) və poli-ε-kapoamid (naylon-6 yaxud kapron) göstərilə bilər. Poliheksametilenadipinamid (PHa) heksametilendiaminlə adipin turşusunun polikondensləşməsindən alınır.