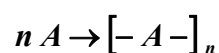


## Mühazirə mövzu - 1

### Politerlər haqqında ümumi məlumat

#### Polimerlərin təsnifatı

Politerlər – yüksəkmolekullu birləşmələrə deyilir. Molekul kütləsi beş mindən yuxarı olan maddələr yüksəkmolekullu birləşmələrə aid edilir. Molekul kütləsinin yuxarı həddi adətən bir neçə yüz minə, bəzən isə bir neçə milyona çatır. «Politer» sözü hərfi mənada «çox hissə» ifadəsini bildirir (yunanca «polis»-çox, «meros» - hissə deməkdir) və politer molekullarının çoxlu sayda atom və atom qruplarından ibarət olduğunu əks etdirir. Molekul kütləsi 500-5000 olan birləşmələr isə oliqomerlər adlanır. Oliqomerlər həm polimerlərin, həm də monomerlərin (yunanca «monos» - bir, «meros» - hissə deməkdir) xassələrini özündə cəmləşdirmişdir. Molekul kütləsi 500-dən aşağı olan birləşmələr kiçikmolekullu birləşmələrə monomerlər deyilir. Polimerin əmələ gəlməsi reaksiyası isə polimerləşmə və polikondensləşmə adlanır. Polimerləşmə reaksiyasının sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



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

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

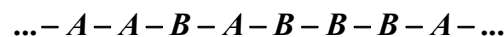
burada  $\bar{M}$  və  $m$  uyğun olaraq, polimerin və monomerin molekul kütlələridir.

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

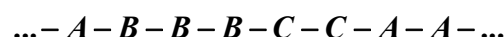
Polimer maddələr həm də bu və ya başqa formada canlı materiyanın – bitki və heyvanlar aləminin əsasını təşkil edir. Bitkilərin tərkibinə daxil olan polisaxaridlər, liqnin, zülallar, pektin maddələri və s. polimer maddələrdir. Zülallara, nuklein turşuları həm də insanların və heyvanlar aləminin həyatı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

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

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



yaxud



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

Birgəpolimerlər elementar həlqələrin zəncirdə düzülüşündən asılı olaraq aşağıdakı şəkildə olurlar.

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



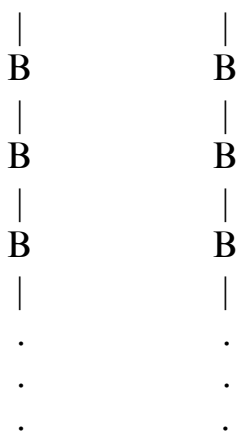
2. **Növbəti** (müntəzəm) birgəpolimerlər



3. **Blok** birgəpolimerlər



4. **Calaq** birgəpolimerlər



Yüksəkmolekullu birləşmələri müxtəlif əlamətlərinə görə müəyyən qruplara ayırırlar. Mənşəyinə görə polimerləri əsasən üç qrupa bölürlər:

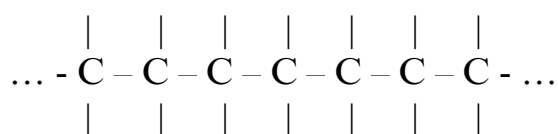
**1. Təbii polimerlər.** Bu qrupa yer səthində yayılmış polimerlər daxildir. Zülallar, nuklein turşuları, polisaxaridlər, almaz və s. təbii polimerlərdir. Bioloji aktivliyə malik olan bir çox təbii polimerləri son illər ayrıca qrup halında bioloji polimerlər də adlandırırlar.

**2. Süni polimerlər.** Bu tip polimerlər təbii polimerlərin kimyəvi yolla emalından alınır. Sellülozanın nitrolaşmasından alınan nitrosellüloza, asetilləşməsindən alınan asetilsellülozalar süni polimerlərdir.

**3. Sintetik polimerlər.** Kiçik molekullu birləşmələrdən sintez yolu ilə alınan polimerlər sintetik polimerlər adlanır. Polietilen, polistirol, butadienstirol kauçuku, polivinilxlorid və çoxlu sayda bu tip polimerlər sintetik polimerlərdir.

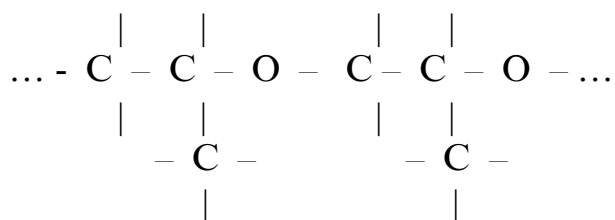
Əsas zəncirin quruluşuna görə də polimerlər üç böyük qrupa bölünür:

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



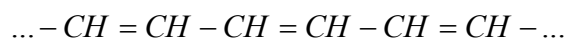
Təbii kauçuk, polistirol, polivinilxlorid, polietilen, almaz və s. karbozəncirli polimerlərdir.

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

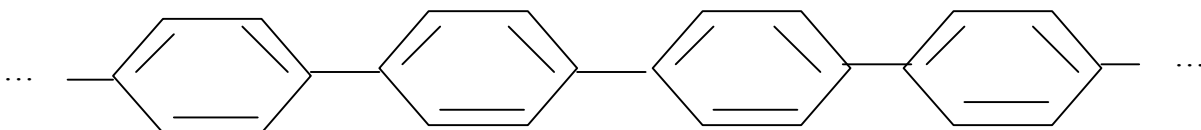


Belə polimerlərin əsas zəncirinə karbon atomları ilə yanaşı oksigen, kükürd, azot, fosfor və s. element atomları daxil olur.

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

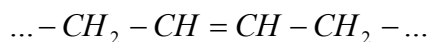


yaxud

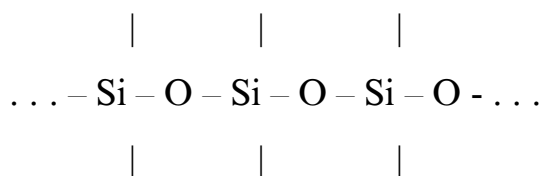


Polimerlər tərkibindən asılı olaraq üç yerə bölünürlər.

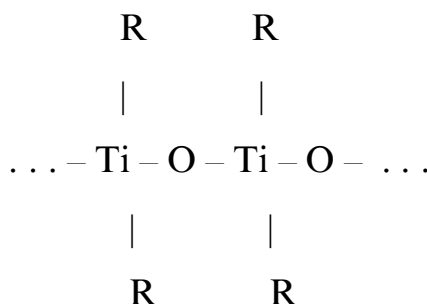
**1. Üzvi polimerlər.** Əksər polimerlər üzvi polimerlərdir. Onlar üzvi maddələrdən alınmışdır.



**2. Qeyri üzvi polimerlər.** Belə polimerlər də təbiətdə geniş yayılmışdır və böyük rol oynayırlar. Yer qabığının əsas hissəsi silisium, alüminium və digər çoxvalentli elementlərin oksidlərindən ibarətdir ki, bunlar da əsasən makromolekullardan təşkil olunmuşdur. Bu oksidlərdən ən geniş yayılanı  $(SiO_2)_n$  və  $(Al_2O_3)_n$  -dir.



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



Polimer makromolekulları əsasən üç quruluş formasında olurlar:

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

**2. Şaxəli quruluşu polimerlər.** Belə polimerlər polimerləşmə və polikondensləşmə reaksiyası zamanı alınırırlar və şaxəli quruluşlu olurlar.

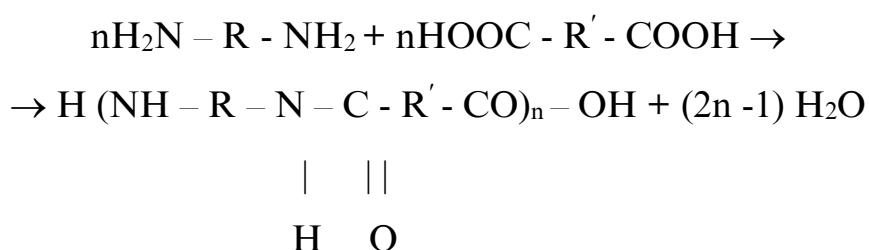
**3. Torvari polimerlər.** Belə polimerlərdə makromolekul zəncirinin quruluşu tor şəklində olub, aşağıdakı quruluşda olurlar.

### Polimerlərin növü, tərkibi və quruluşu

Polimerlərin və monomerlərin tərkibindən asılı olaraq polimerlər iki yerə bölünür:

1. **Polikondensləşmə** reaksiyası nəticəsində alınan polimerlər.
2. **Polimerləşmə** reaksiyası nəticəsində alınan polimerlər.

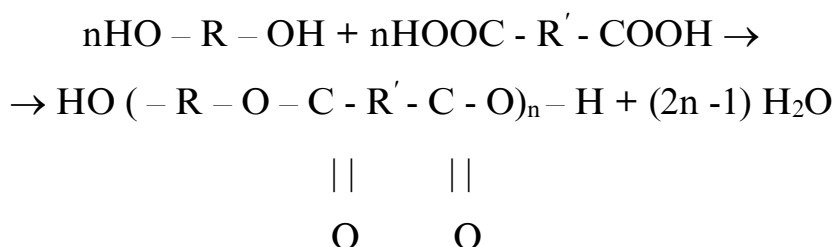
Polikondensləşmə – nəticəsində alınan polimerlər polifunksional monomerlərdən, müxtəlif üsullarla polikondensləşmə reaksiyası nəticəsində alınır. Polikondensləşmə prosesi pilləli və dönər prosesdir. Belə reaksiyalarda polimerlərlə yanaşı olaraq həm də kiçikmolekullu birləşmələr ( $H_2O$ ;  $HCl$ ;  $CH_3OH$ ;  $C_2H_5OH$ ;  $NH_3$  və s.) alınır. Belə polimerlərə misal olaraq poliamidlərin turşularının polikondensləşməsi reaksiyası nəticəsində alınır. Bu zaman kiçikmolekullu birləşmə olaraq su molekulları alınır.



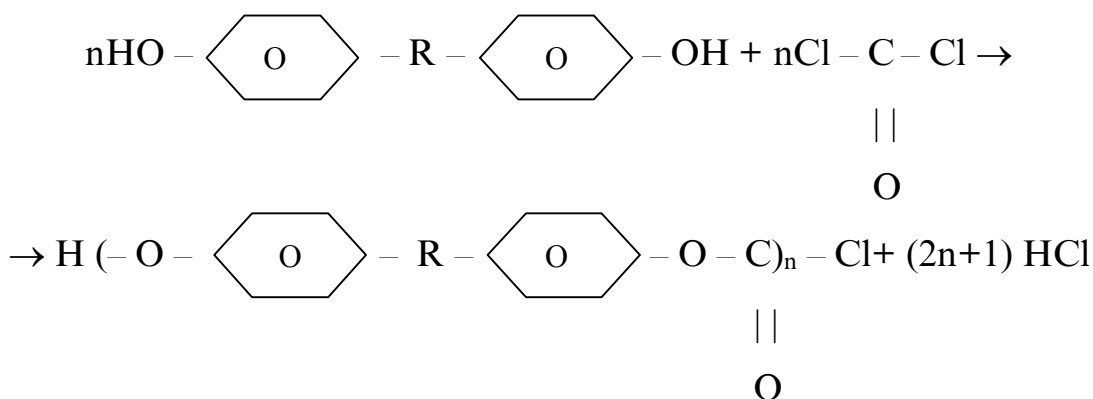
Burada, R və R' alifatik və ya aromatik qruplardır.

Neksametilendiamin  $R=(CH_2)_6$  və adipin turşusu  $R'(CH_2)_4$  əsasında alınan poliamid «**nylon 6,6**» adlanır və hal-hazırda tiftlər, plastik kütlələr istehsalında geniş istifadə edilir.

Polikondensləşmə yolu ilə alınan polimerlərə nümunə olaraq **mürəkkəb poliefirlərin** alınmasını da göstərmək olar. Mürəkkəb poliefirlər dikarbon turşuları ilə diaolların polikondensləşməsi reaksiyasından alınır. Aralıq maddə olaraq H<sub>2</sub>O molekulları ayrılır.



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



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

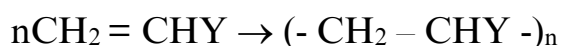
**Cədvəl 1.**

**Tipik kondensləşmə yolu ilə alınan polimerlər**

| Polimer                | Xarakterik rabitə  |
|------------------------|--|
| Poliamid               | - CO - NH -  |
| Zülal, yun, təbii ipək | - CO - NH -  |
| Mürəkkəb poliefir      | - CO - O -   |
| Poliretan              | - O - CO - NH -  |
| Polisiloksan           | - Si - O -   |
| Fenol-formaldehid      | - Ar - CH <sub>2</sub> -   |
| Melamin-formaldehid    | - NH - CH <sub>2</sub> -   |
| Sellüloza              | - O - $\underset{\begin{array}{c}   \\ \text{C} \\   \end{array}}{\text{C}}$ - |

|            |   |
|------------|---|
| Poliasetal | $\begin{array}{c} - O - CH - O - \\   \\ R \end{array}$ |
| Polisulfid | - Sm -  |

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



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

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

**Cədvəl 1.2.**

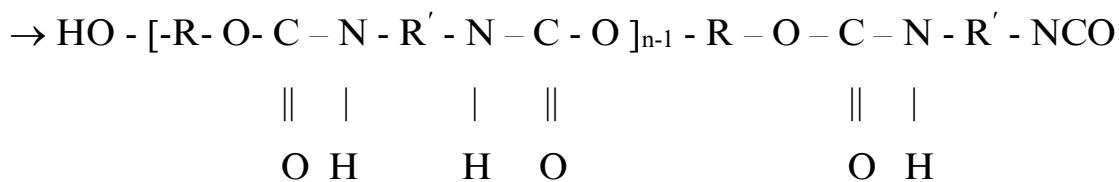
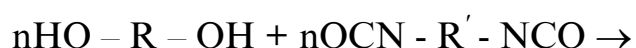
### Tipik polimerlər

| Polimer             | Monomer   | Elementar həlqə   |
|---------------------|---|---|
| Polietilen          | $CH_2 = CH_2$   | - $CH_2 - CH_2$ -   |
| Poliizobutilen      | $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_2 = C \\   \\ CH_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ - CH_2 = C - \\   \\ CH_3 \end{array}$ |
| Polipropilen        | $\begin{array}{c} CH = CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$             | - $CH - CH_2$ -<br> <br>$CH_3$  |
| Polivinilxlorid     | $CH_2 = CHCl$   | - $CH_2 - CHCl$ -   |
| Polistirol          | - $CH_2 = CH$<br> <br>$C_6H_5$                                    | - $CH_2 - CH$ -<br> <br>$C_6H_5$                                      |
| Polimetilmetakrilat | $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_2 = C \end{array}$              | $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ - CH_2 - C - \end{array}$              |

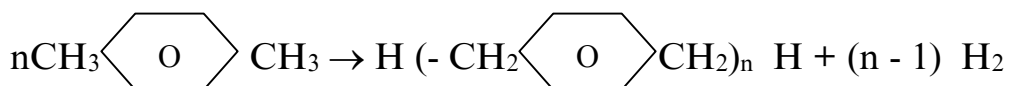


|                       |   |  |
|-----------------------|---|--|
|                       | $\begin{array}{c}   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$                            | $\begin{array}{c}   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$   |
| Polivinilasetat       | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\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

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



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



## Polimerlərin alınma mexanizmi

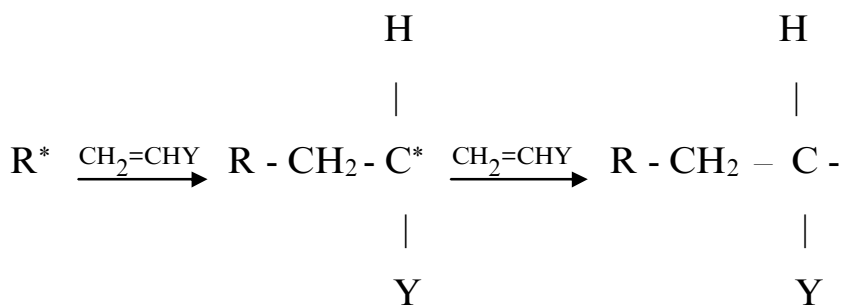
Polimerlərin tərkibi bir-birindən fərqləndiyi kimi onların alınma mexanizmi də müxtəlifdir. Polimerləşmə reaksiyaları əsasən 2 mexanizm üzrə baş verir.

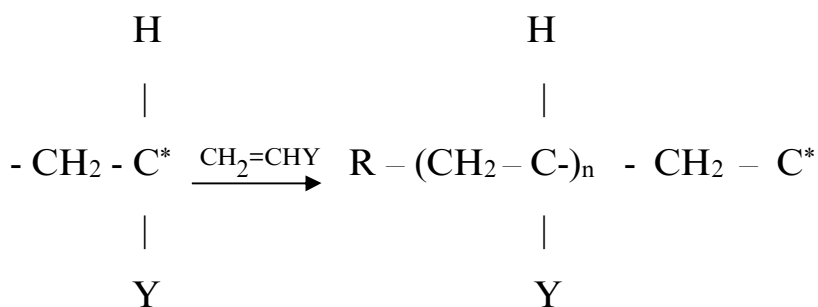
1. **Pilləli** mexanizm üzrə.
2. **Zəncirvari** mexanizm üzrə.

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

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

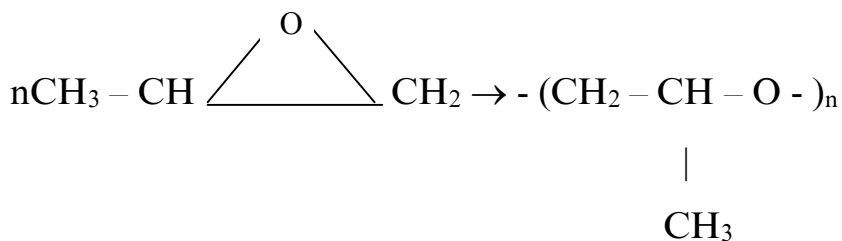
Zəncirvari polimerləşmə reaksiyası inisiator və ya katalizatorların iştirakı ilə baş verir. Bu halda aktiv mərkəzlər --- yaranır. Aktiv mərkəz sərbəst radikal, kation və anion ola bilər. Zəncirin uzanması aktiv mərkəzə monomer molekullarının birləşməsi hesabına baş verir və beləliklə də yeni aktiv mərkəzlər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



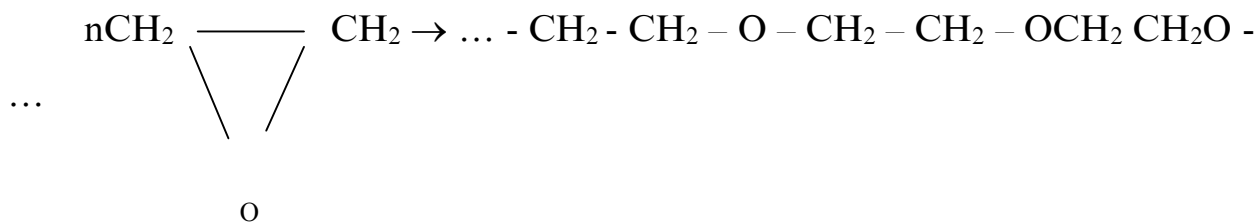


Zəncirin uzanması müxtəlif qırılma reaksiyalarının köməyi ilə dayanır. Polimerləşmə reaksiyası polikondensləşmədən sürətlə gedir. Polikondensləşmədə çıxım və polimerin molekül kütləsi reaksiyanın getmə müddətindən asılıdır.

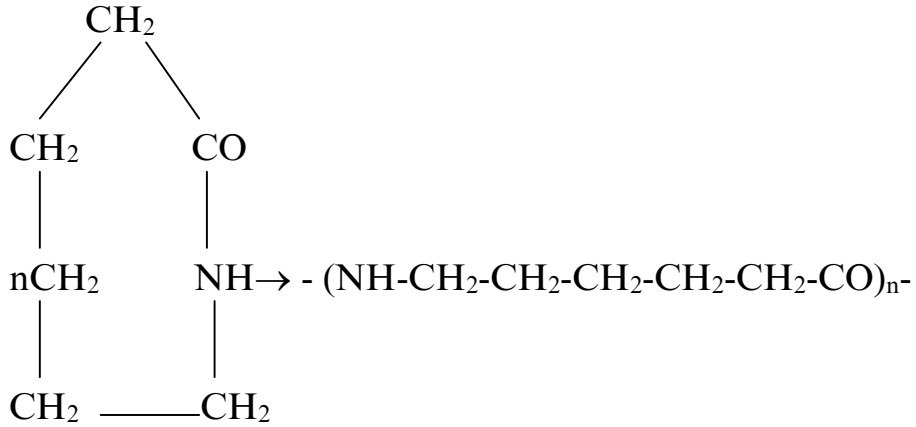
Tsiklik quruluşu monomerlərdən xətti quruluşlu polimerlərin alınması da katalizatorların seçilməsindən və reaksiyanın şəraitindən asılı olaraq pilləli və zəncirvari mexanizmi üzrə baş verir. Məsələn, propilen oksidinin polimerləşməsi  $\text{AlCl}_3$  katalizatorunun iştirakı ilə aparılır. Birgəkatalizator olaraq  $\text{H}_2\text{O}$  götürülsə reaksiya zəncirvari mexanizm üzrə gedir və bu zaman sadə polievirlər alınır.



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



$\epsilon$  - kaprolaktamın polimerləşməsi isə aktivatorun iştirakı ilə ( $H_2O$ ) baş verir və reaksiya pilləli mexanizm üzrə davam edərək xətti quruluşlu polimeri əmələ gətirir.



## Mühazirə mövzu – 2

### Orta molekul kütləsi

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

Yüksəkmolekullu birləşmələrlə aşağımolekullu birləşmələrin kütləsi arasında kəskin fərq vardır.

Polimerlər üçün orta molekul kütləsi ( $\overline{M}$ ) anlayışından istifadə edilir. Orta molekul kütləsi anlayışı polimerlərin alınma reaksiyalarının xarakteri ilə əlaqədar müxtəlif uzunluqda və deməli müxtəlif molekul kütləli makromolekulların əmələ gəlməsilə əlaqədardır. Eyni polimerin molekul kütlələrinə görə fərqlənən belə makromolekullarına polimerhomoloqlar deyilir. Polimerhomoloqların bir-birindən ayrılması imkanı hələlik məlum deyildir və alınan polimer onların qarışığından ibarət olur. Polimerhomoloqların molekul kütlələrinin orta statistik qiyməti kimi 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 ədədəi ( $\bar{M}_n$ ) və orta kütləli ( $\bar{M}_w$ ) molekul kütləsi anlayışları mövcuddur.

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

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

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

$$X_i = \frac{N_iM_i}{\sum M_iN_i}$$

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

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= M_1X_1 + M_2X_2 + M_3X_3 + \dots + M_nX_n = \frac{M_1N_1M_1}{\sum M_iN_i} + \\ &+ \frac{M_2N_2M_2}{\sum M_iN_i} + \frac{M_3N_3M_3}{\sum M_iN_i} + \dots + \frac{M_nN_nM_n}{\sum M_iN_i} = \frac{\sum M_i^2N_i}{\sum M_iN_i} \end{aligned}$$

Yüksəkmolekullu birləşmələrin müxtəlif molekul kütləli polimerhomo- loqlardan ibarət olması polimerlərin daha 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, genişdirsə polidisperslik böyükdür. Monodispers polimerlər üçün orta ədəbi və orta kütləli molekul kütlələri bir-birinə bərabərdir. Polidispersliyi böyük olan polimerlər üçün isə bu iki molekul kütləsi bir-birindən fərqlənir və bütün hallarda  $\bar{M}_n < \bar{M}_w$ . Deməli, orta kütləli və orta ədəbi molekul kütlələrinin nisbəti polimerin polidisperslik dərəcəsinin ölçüsü kimi götürülə bilər. Bu nisbət vahidə yaxınlaşdıqca polimerin polidispersliyi azalır və monodispers hala yaxınlaşır.

**Üç qrupların analizi üsulu.** Polimerin makromolekulları uclarında müxtəlif funksional qruplar (OH, COOH, NH<sub>2</sub>) saxlaya bilərlər. Bu qrupların miqdarını analiz etməklə bir çox xətti polimerlərin orta ədəbi molekul kütləsini təyin etmək mümkündür. Üsul belə bir sadə asılılığa əsaslanır ki, uclarda olan bütün funksionadlı qrupların ümumi sayı makromolekullar sayının iki mislinə bərabərdir. Aydındır ki, əgər makromolekulda bir funksional qrup varsa, onların ümumi sayı makromolekulların sayına uyğun olmalıdır. Orta ədədi molekul kütləsinə uclarda olan funksional qrupların miqdarı arasındakı asılılıq bu şəkildə ifadə olunur:

$$M_n = \frac{m \cdot a}{e}$$

m - bir makromolekulda olan uc funksional qrupların sayı,

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

a – nümunə kütləsidir.

**Ebulioskopik və krioskopik üsul.** Məlumdur ki, həlledici hər hansı maddənin həll olması onun buxar təzyiqinin azalmasına səbəb olur və bunun da nəticəsində təmiz həllediciyə nisbətən iəhlulun qaynama temperaturu yüksəlir, donma temperaturu isə aşağı düşür. həlledicinin temperatur göstəri-

cilərinin dəyişməsi həll olan maddənin molyal qatılığından asılıdır və bu həll olan maddənin molekul kütləsini təyin etməyə imkan verir. Kiçikmolekullu birləşmələr üçün müvəffəqiyyətlə tətbiq edilən ebulioskopiya (qaynama temperaturunun yüksəlməsi) və krioskopiya (donma temperaturunun aşağı düşməsi) üsulları polimerlərin orta ədədi molekul kütləsinin təyin edilməsi üçün də istifadə edilə bilər. Polimerlə həlledici arasında qarşılıqlı ətəsin nəzərə alınmadığı duru məhlullar üçün

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

$\Delta T_e$  və  $\Delta T_k$  - uyğun olaraq həlledicinin qaynama temperaturunun yüksəlməsi və donma temperaturunun aşağı düşməsi,  $k_e$  və  $k_k$  - 1000 q həlledici üçün hesablanmış ebulioskopiya və krioskopiya sabitləri,  $g$  - nümunə çəkisidir.

**Osmometrik üsul.** Vant-Hoff qanununa görə məhlulun osmos təzyiqi ( $\pi$ ) həll olan maddənin molyal qatılığı ( $c$ ) ilə əlaqədardır:

$$\pi = cRT$$

Real polimer məhlulları üçün osmos təzyiqinin qiymətindən istifadə etməklə polimerin orta ədədi molekul kütləsini təyin edirlər. gətirilmiş osmos təzyiqinin ( $\pi/c$ ) qatılıqdan asılılığını ifadə edən düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parça  $RT/\overline{M}_n$  nisbətində bərabərdir, çünki sonsuz durulaşdırılmış məhlullar üçün

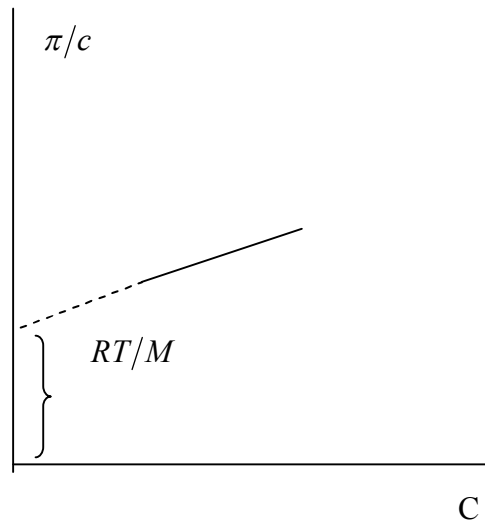
$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{c} \right) = \frac{RT}{\overline{M}_n}$$

Beləliklə, polimerin orta ədədi molekul kütləsini təyin etmək üçün müxtəlif qatılıqda məhlulların osmos təzyiqini ölçüb, gətirilmiş osmos

təzyiqinin qatılıqdan asılılığını qurmaq, alınmış düz xətti qatılığın sıfır qiymətinə ekstrapolyasiya etmək lazımdır (şəkil 1.4).

Osmos təzyiqini ölçmək üçün olunur. Osmometrlərin işləmə prinsipi ona əsaslanır ki, məhluldan yarımkeçirici membran ilə ayırılmış həlledici tədricən məhlula keçərək kapilyarda onun səviyyəsini qaldırır. Səviyyə artımı məhlulun Osmos təzyiqinə müvafiqdir. Osmometrik üsul orta ədədi molekul kütləsinin 20-200 min həddində olan qiymətləri üçün tətbiq edilə bilər.





Şəkil 1.4. Gətirilmiş Osmos təzyiqinin qatılığından asılılığı

**Viskozimetrik üsul.** Polimer məhlullarının hidrodinamik xassələrinə əsaslanan üsullar içərisində öz sadəliyinə və dəqiqliyinə görə fərqlənən viskozimetrik üsuldan polimerlərin orta molekul kütləsini təyin etmək üçün geniş miqyasda istifadə olunur. Məlumdur ki, polimerlərin hətta ən duru məhlulları belə özlülüyn böyük qiyməti ilə xarakterizə olunur. Mayenin özlülük əmsalı ( $\eta$ ) ilə kapilyarda axma müddəti ( $\tau$ )arasındakı asılılıq

$$\eta = kd\tau$$

şəklindədir.  $d$  - mayenin nisbi sıxlığı,  $k$ -kapilyarın sabitidir.

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

$$\eta_{\text{nisbi}} = \frac{\eta_{\text{məh}}}{\eta_{\text{həlləd}}}$$

və özlülük artımı ilə həlledicinin özlülüyn nisbətində bərabər olan xüsusi özlülükdən

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

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

$$\eta_{\text{nisbi}} = \frac{kd_{\text{möh}} \cdot \tau_{\text{möh}}}{kd_{\text{hölled}} \cdot \tau_{\text{hölled}}} = \frac{\tau_{\text{möh}}}{\tau_{\text{hölled}}}$$

$$\text{və } \eta_{\text{xüs}} = \frac{\tau_{\text{möh}} - \tau_{\text{hölled}}}{\tau_{\text{hölled}}} \text{ alınır.}$$

Ştaudinger müəyyən etmişdir ki, xətti polimerlər üçün  $\eta_{\text{xüs}} = k_m c \bar{M}$

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

$$\frac{\eta_{\text{xüs}}}{c} = [\eta] + k_m \bar{M}$$

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

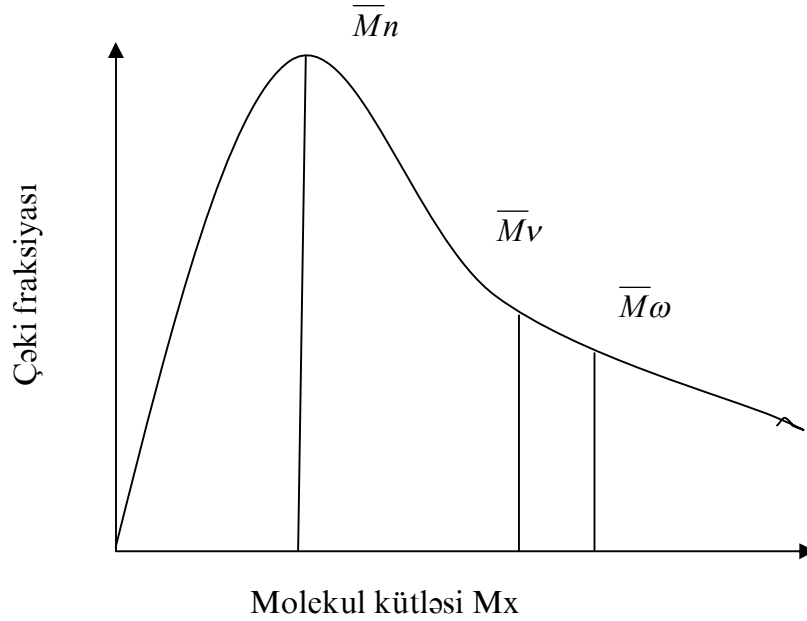
$$\frac{\eta_{\text{xüs}}}{c} = [\eta] + k' \bar{M}$$

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

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

$k$  - polimerhomoloji sıra və verilən həlləddici üçün xarakter olan sabit;  $\alpha$  - makromolekulun çevikliyindən asılı olaraq onun məhlulda «qıvrılmaq dərəcəsinə» xarakterizə edən kəmiyyətdir. Sərt makromolekullar üçün  $\alpha \approx 1$ , çevik polimerlər üçün isə  $\alpha \approx 0,5$  olur.  $k$  və  $\alpha$  sabitləri verilən həlləddici-polimer sistemi üçün təcrübi yolla təyin edilir və bir çox polimerlər üçün bu sabitlər məlumdur.

Xarakteristik özlülüyə görə orta molekul kütləsinin təyində təcrübi olaraq eyni temperaturda həlledicinin və polimerin həmin həlledicidə hazırlanmış müxtəlif qatılıqda məhlullarının axma müddətlərini təyin etmək lazımdır. Ölçmələr müxtəlif quruluşu viskozimetrlərdə aparıla bilər. Viskozimetrin liametri və həlledici elə seçilməlidir ki, təmiz həlledicinin axma müddəti 80-120 san həddində olsun. viskozimetrik üsulla təyin olunan molekul kütləsi orta özlülü molekul kütləsi ( $\bar{M}_\eta$ ) adlanır.



Şəkil 1.5. Adi polimerdə orta molekul kütlələrinə görə paylanma.

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

$$M_w > M_v > M_n$$

### Mühazirə mövzu – 3

#### Polimerlərin fiziki xassələri

Yüksəkmolekullu birləşmələrin fiziki və mexaniki xassələri onun tərkibindən, quruluşundan və molekul kütləsindən asılıdır. Makromolekulun mütəhər-

rikliyi dedikdə onu təşkil edən elementar həlqələrin bir-birinə nisbətən sərbəst fırlanması qabiliyyəti başa düşülür. Belə sərbəst fırlanmanın amplitudası dəyişə bilər. Makromolekulanın mütəhərriqliyi və ya çevikliyi müəyyən edən amillər aşağıdakılardır.

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

2. Polimerin molekul kütləsi.

3. Əvəzedici qrupların ölçüləri.

4. Temperatur.

Fırlanmanın potensial çəpərinin qiymətini molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi müəyyən edir. qarşılıqlı təsir qüvvələrinin məcmuyu koqeziya enerjisinin qiymətilə xarakterizə olunur. Koqeziya enerjisi praktiki olaraq maddə molekulunu maye-bərk fazadan ayırmaq üçün lazım olan enerjidir. Əgər koqeziya enerjisinin qiyməti çox kiçikdirsə (4-8kc/mol) onda polimerlər çox çevik makromolekullara malikdirlər. Belə polimerlər yüksək elastikliyə malik olub kauçuk kimi istifadə olunurlar. Yüksək koqeziya enerjisinə (20-25kc/mol) malik olan polmierlər yüksək mexaniki möhkəmliyə malik olurlar. Həmin polmierlərdən sintetik liflərin alınması mümkündür. Molyar koqeziya enerjisi 8-20kc/mol olan polimerlər isə plastik kütlə kimi istifadə olunur.

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

**1. Dönən və ya elastiki deformasiya.**

**2. Dönməyən və ya plastiki deformasiya.**

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

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

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

**Kövrəklik** – cismin xarici qüvvələrin təsiri ilə dağılması qabiliyyətidir.

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

### **Polimerlərin faza halları**

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

Maddələrin aqreqat və faza halları fərqlənir. Məlumdur ki, maddələrin dörd aqreqat halı mövcuddur: **bərk, maye, qaz və plasma**. Bu hallar bir-birindən molekul və atomların hərəkəti xarakteri ilə və onların cismin həcmində yerləşmə ardıcılığı-düzülmə qaydası ilə fərqlənirlər.

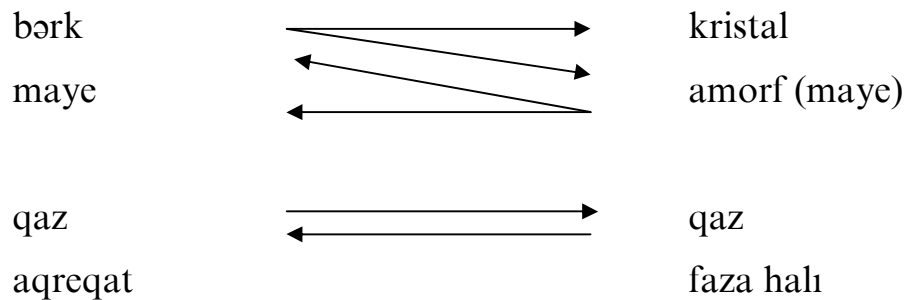
İki cür faza anlayışı mövcuddur. Quruluş və termodinamiki faza. Kiçik molekullu birləşmələr üçün bir anlayışlar bir-birinin üzərinə düşür. Termodinamikada faza sistemin başqa hissələrindən öz səthilə ayrılan və onlardan termodinamiki xassələri ilə fərqlənən hissəsinə deyilir.

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

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

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

Yuxarıda deyilənləri sxematik aşağıdakı kimi göstərmək olar:



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

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

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

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

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

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

Polimerlərin mükəmməl kristallar əmələ gətirməsi üçün aşağıdakı şərtlər lazımdır.

1. Makromolekullar stereomüntəzəm olmalıdır.
2. Makromolekulların konformasiyası kristallaşmaq üçün əlverişli olmalıdır.
3. Polimer yüksək elastiklik halında olmadı ki, makromolekulların mütəhərrikliyi onların düzgün yerləşməsinə kömək etsin.

**Zolaqlı** quruluş elastomerlər üçün xarakterikdir. Belə quruluşa malik olan polimerlərin ayrı-ayrı kiçik zonalarında kristal fazalar mövcud olur. Göründüyü kimi polimerlərin kristal və amorf halları arasında kəskin fərq yoxdur. Başqa sözlə bu hallar şəraitdən asılı olaraq bir-birinə keçə bilər. Məs. kristallıq polimeri qızdırdıqda makromolekulların nizamlı düzülüşü pozulur

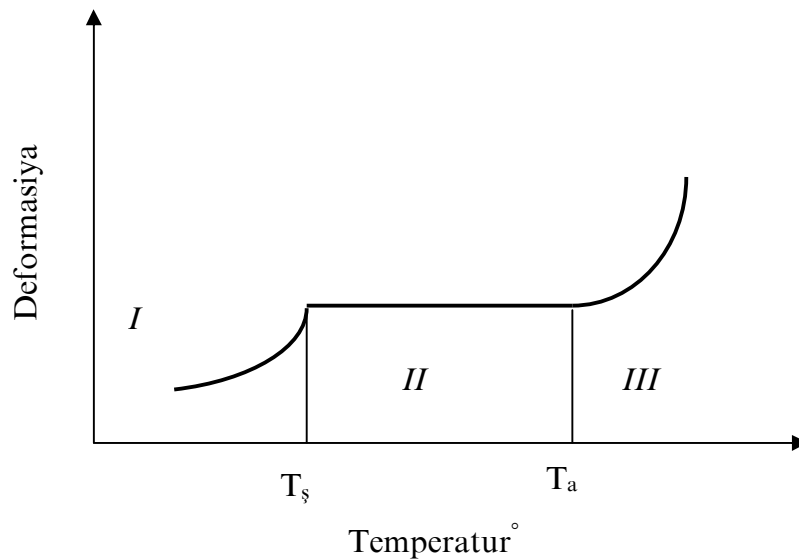
və amorf faza əmələ gəlir. Digər tərəfdən yükün təsiri ilə amorf polimerlərdə kristal faza əmələ gəlir.

Temperaturdan asılı olaraq amorf polimerlər üç fiziki halda olurlar.

1. Şüşəvari;
2. Elastiki;
3. Özlü axıcılıq halı.

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

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



Şəkil 1.6. Amorf polimerin üç fiziki halı.

Polimerlər üçün iki əsas temperatur dəyişikliyi mövcuddur.

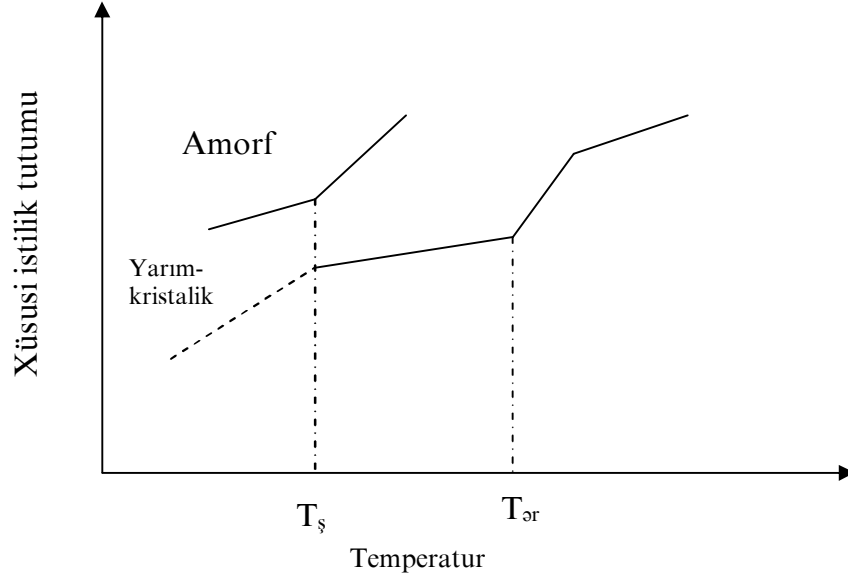
1. Ərimə temperaturu ( $T_{or}$ )
2. Şüşələşmə temperaturu ( $T_s$ )

Polimerlər yalnız kristallik fazada ərimə temperaturuna malik olurlar.

Polimerlər amorf fazasında olduqda isə şüşə halında olurlar və deməli şüşələşmə temperaturuna malik olurlar. Polimer bu halda codluq, kövrəklik və möhkəmlik xassələrinə malik olur. Əksər  $T_{or}$  malik kristallik polimerlərin bir qismi kristallaşır. Yarımkristallik polimerlərdə isə həm kristallik



polimerlərin həm də amorf polimerlərin xassələri mövcuddur. Deməli onlar həm ərimə həm də şüşələşmə temperaturuna malik olurlar. Bunu istilik tutumunun temperaturdan asılılıq əyrisində görmək olar (şək. 1.7).



Şəkil 1.7. Amorf, kristallik və yarımkrystallik polimerlərin xüsusi istilik tutumlarının temperaturdan asılılı.  $T_g$  və  $T_m$ -in təyini.

## Polimerlərdə termiki dəyişikliklər

| Polimer                       | Elementar həlqə   | $T_s^{\circ}C$ | $T_{ar}^{\circ}C$ |
|-------------------------------|---|----------------|-------------------|
| Polietilen                    | $-CH_2-CH_2-$   | -115           | 137               |
| Polioksimetilen               | $-CH_2O-$   | -85            | 181               |
| Təbii kauçuk                  | $-CH_2C(CH_3)=CHCH_2-$  | -73            | 14                |
| Poliizobutilen                | $-CH_2C(CH_3)-$   | -73            | 44                |
| Polioksietilen                | $-CH_2-CH_2O-$  | -67            | 66                |
| Polipropilen                  | $-CH_2CH(CH_3)-$  | -20            | 176               |
| Polivinilflüorid              | $-CH_2-CHF-$  | -20            | 200               |
| Polivinilidenxlorid           | $-CH_2-CCl_2-$  | -19            | 190               |
| Polivinilasetat               | $-CH_2-CH(OCOCH_3)-$  | 28             |                   |
| Polixlorotriflüoretilen       | $-CF_2-CFCl-$   | 45             | 220               |
| Poli- $\epsilon$ -kaprolaktam | $-(CH_2)_5CONH-$  | 50             | 223               |
| Naylon 6,6                    | $-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-$  | 53             | 265               |
| Laysan                        | $-OCH_2CH_2OCO-C_6H_4-CO--$   | 69             | 265               |
| Polivinilxlorid               | $-CH_2-CHCl-$   | 81             | 212               |
| Polistrol                     | $-CH_2-CHC_6H_5-$   | 100            | 240               |
| Polimetilmetakrilat           | $-CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)-$   | 105            | 200               |
| Triasetatselluloza            | $\left[ C_6H_7O_2 \left( \begin{array}{c} OC-CH_3 \\ // \\ O \end{array} \right)_3 \right]_n$ | 105            | 306               |
| Politetraflüoretilen          | $-CF_2-CF_2-$   | 127            | 327               |

## Polimer məhlulları

Polimerlər müxtəlif həlledicilərdə həllolma qabiliyyətinə malikdirlər. Makromolekulların ölçülərinin həlledici molekullarının ölçülərindən çox böyük olması polimerlərin həllolması prosesinin və məhlullarının xüsusiyyətlərini kiçikmolekullu birləşmələrdən fərqləndirir.

Polimerin həllolma prosesinin ilk mərhələsində həlledici molekulları makromolekulların arasına diffuziya edir. Bunun nəticəsində polimerin həcmi artır lakin polimer bir çox xassələrini formasını, mexaniki möhkəmliyini və s. Müəyyən dərəcədə saxlayır. Həllolmanın bu mərhələsi **şişmə** adlanır. Əgər

həllolma məhduddursa proses şişmə mərhələsində dayanır, başqa sözlə dinamiki tarazlıq yaranır. Bu halda polimerə diffuziya edən və ondan ayrılıb çıxan həlledici molekullarının sayı bərabərləşir. Bu hal torvari polimerlər üçün daha xarakterikdir.

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

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

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

Müəyyən edilmişdir ki, polyar qruplu polimerlərin polyar həlledicilərlə plaktikleşməsi zamanı şüşələşmə temperaturunun aşağı düşməsi  $|\Delta T_s|$  plastifikatorun molyar miqdarı ilə düz mütənasibdir.

$$-\Delta T_s = k' n$$

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

Plastifikator olaraq poimerlə istənilən nisbətdə məhlul əmələ gətirən, ucu-cu və zəhərli olmayan maddələrdən istifadə olunur. Texnikada plastifikator olaraq başqa növ polimerlərdən də istifadə edilir. Polimer məhlullarının

xassələri də kiçikmolekullu birləşmələrin məhlullarının xassələrindən fərqlənir. Bu fərqlər aşağıdakılardır.

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

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

Puazeyl qanununa görə kapilyardan axan mayenin miqdarı kapilyarın uclarındakı təzyiqlər fərqi ilə düz mütənasib olmalıdır. Lakin polimer məhlullarında bu asılılıq düz mütənasib asılılıq deyildir. Bu asılılıq onunla izah olunur ki, polimer məhlulunda yaranmış strukturlaşma mayenin axmasına böyük müqavimət göstərir. Təzyiqin artması ilə strukturlaşmış sistem dağılır və onun axmaya qarşı müqaviməti azalır, yəni özlülüyü azalır.

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

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

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

**4. Polimer məhlullarının içərisində qarışıqların olması onun özlülüyünün kəskin dəyişməsinə səbəb olur.** Belə qarışıqlara polimerlərin sintezi zamanı

əlavə edilən elektrolitlər aiddir. Bəzi elektrolitlər strukturlaşmanı gücləndirir, digəri isə zəiflədir.

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

Strukturlaşmanın sonuncu mərhələsi **sinerezis** hadisəsidir.

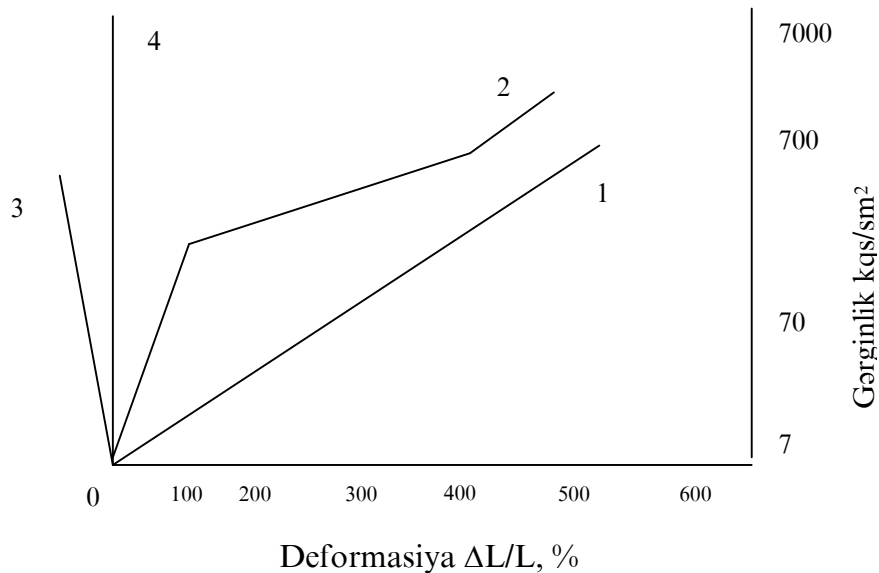
Makromolekullar arasındakı rabitələrin çoxalması nəticəsində onların sıxlaşması və həlledici molekullarının ayrılması müşahidə olunur. Bu hadisə **sinerezis** adlanır.

Ümumiyyətlə, strukturlaşma prosesini aşağıdakı mərhələlərə bölmək olar:

- a) assosiatların əmələ gəlməsi;
- b) aqreqatların yaranması;
- d) sinerezis.

### Polimerlərin mexaniki xassələri

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



Şəkil 1.8. Elastomer (1), çevik plastik (2), cod plastik (3) və lifin (4), deformasiya-möhkəmlük asılılığı.

Şəkil 1.8-dən göründüyü kimi polimerlədə deformasiya-möhkəmlük xüsusiyyətləri əsas 4 kəmiyyətlə xarakterizə olunur.

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

2. **Qırılma möhkəmliyi** – polimer nümunənin qırılması üçün lazım olan gərginlikdir.

3. **Qırılma uzanması** – nümunənin qırılmasına uyğun deformasiyadır.

4. **Elastiki deformasiya** dönən deformasiyanı müəyyən edən elastiklikdir.

Polimerlə kristallaşma dərəcəsiindən zəncirdə yan rabitələrin sayından, şüşələşmə və ərimə temperaturundan asılı olaraq mexaniki xassələr geniş intervalda dəyişir.

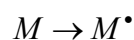
## MÜHAZİRƏ MÖVZU – 4 POLİMERLƏRİN SİNTEZ ÜSULLARI

### Zəncirvari polimerləşmə

Polimerlərin sintez üsullarından biri zəncirvari polimerləşmədir.

Zəncirvari polimerləşmə prosesi üç mərhələdən ibarətdir.

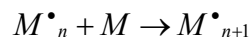
1. Aktiv mərkəzin yaranması



2. Zəncirin uzanması

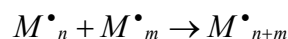


.....

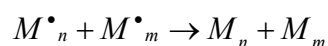


3. Zəncirin qırılması

a) rekombinasiya yolu ilə



b) disproporsiya yolu ilə

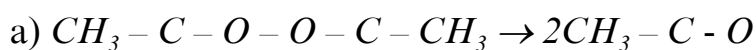


Zəncirvari polimerləşmə zamanı əgər aktiv mərkəz radikalların hesabına yaranarsa onda belə polimerləşmə reaksiyası **radikal** polimerləşmə adlanır.

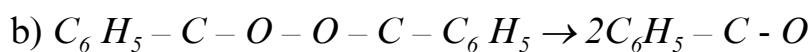
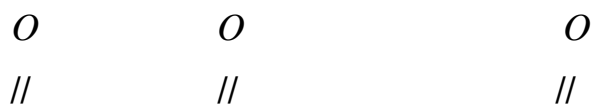
Əgər zəncir ionların hesabına uzanırsa onda belə polimerləşmə **ion** polimerləşməsi adlanır. İon polimerləşməsi də öz növbəsində bir neçə yerə bölünür. Uzanmaqda olan zəncir karbokationların hesabına artırsa, belə polimerləşmə **kation** polimerləşmə, karbonionların hesabına artırsa isə anion polimerləşmə adlanır. Bunlardan əlavə anion-koordinasion polimerləşmə də mövcuddur.

## **Radikal polimerləşmə** **Radikalların alınma üsulları**

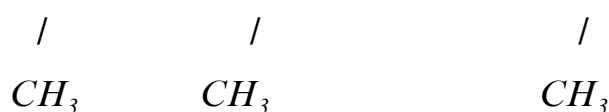
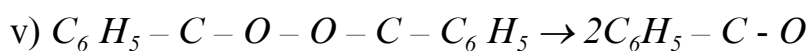
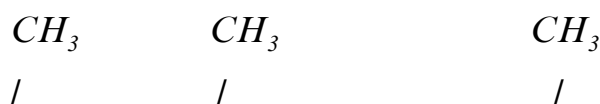
**1. İnişiatorların termiki parçalanmasından:** Bu üsuldan sənayedə geniş istifadə edilir. Belə polimerləşmə həmçinin termiki polimerləşmə adlanır. Termiki parçalanırlar. Belə inişiatorlara aşağıdakıları göstərmək olar.



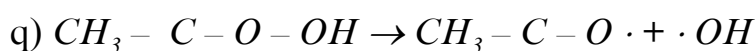
**asetil-peroksidi**



**benzoil peroksidi**

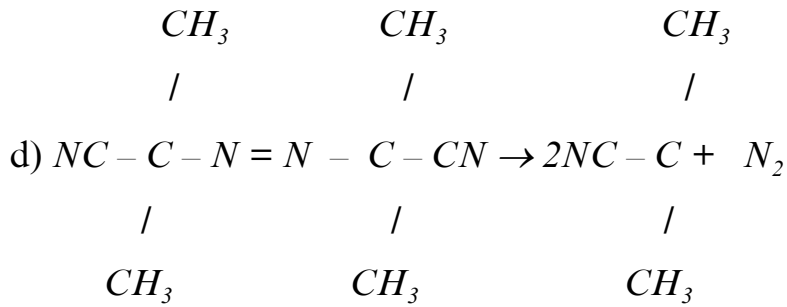


**kumol peroksidi**



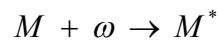


### üçlü bitil hidroperoksidi

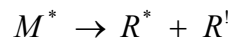


### izoyağ turşusunun azo-bis dinitrili

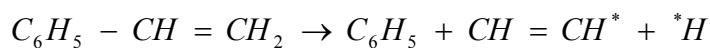
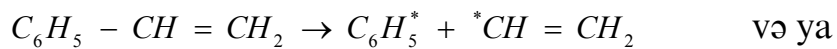
**2. Fotokimyəvi.** Radikallar əgər fotokimyəvi üsulla yaranarsa onda belə aktivləşmə fotokimyəvi aktivləşmə adlanır. Monomer molekulları ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında aşıq kvantlarını udaraq həyəcanlanmış hala keçirlər.



Həyəcanlanmış hissəciklər sonradan radikallara parçalanırlar.



Stirolun fotokimyəvi polimerləşməsi zamanı kimyəvi rabitənin qürülması belə baş verir.



Fotokimyəvi aktivləşmə reaksiyasının sürətm aşağıdakı tənliklə hesablanır.

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

$J_a$  - vahid zamanda udulan kvantların sayıdır.  $f$  isə vahid kvant udulan zaman yaranan cüt radikalların sayıdır.  $\phi$  isə aktivləşmədə kvant çıxımını göstərir.

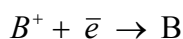
**3. Radiasiya polimerləşmə.** Radikallar ionlaşdırıcı şüaların hesabına da yarana bilər. Belə şüalara misal olaraq elektronları ( $\beta$  - şüalar), neytronları,  $\alpha$  - hissəcikləri ( $\text{He}^{24}$ ) göstərmək olar.  $\square$  - şüalar isə elektromaqnit şüalanma nəticəsində yaranır. İonlaşdırıcı şüaların monomerlərə təsiri işığın təsirindən çox mürəkkəbdir. Əgər C birləşməsi ionlaşdırıcı şüalandırılırsa bu halda elektron ayrılır.



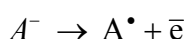
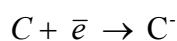
Burada kationun dissosiasiyası zamanı radikal yaranır.



Ayrılmış elektron  $B^+$  kationuna birləşərək yenidən radikala çevrilir.



Radikallar başqa cür də yarana bilərlər.



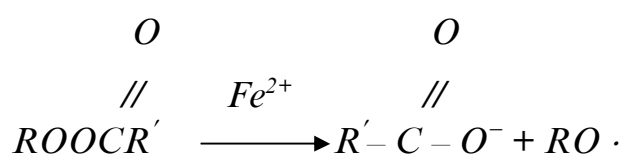
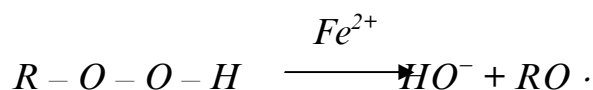
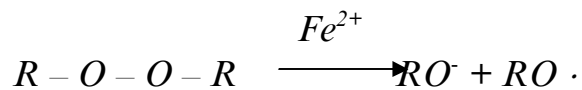
**4. Oksidləşdirici-reduksiyaedici sistemlərin köməyli.** Müxtəlif oksidləşdirici-reduksiyaedici sistemlərin köməyi sayəsində də radikallar əmələ gəlir ki, onlar da monomeri aktivləşdirirlər. Belə aktivləşmə oksidləşdirici-reduksiyaedici aktivləşmə adlanır. Bu üsulun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, Radikallar aşağı temperaturda (0-50<sup>0</sup> C) sürətlə əmələ gəlirlər.

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

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

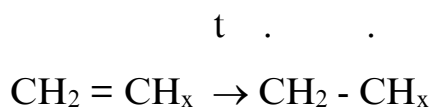


İkivalentli dəmir ionları bir çox birləşmələrin o cümlədən üzvi peroksidlərin parçalanmasını sürətləndirir.



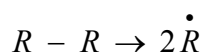
Əksər hallarda ikivalentli dəmir ionlarının əvəzinə başqa reduksiyaedici:  $Cr^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^+$  götürülür.

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



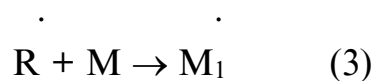
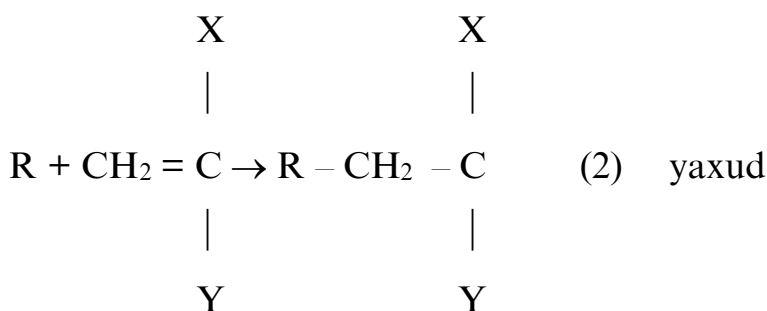
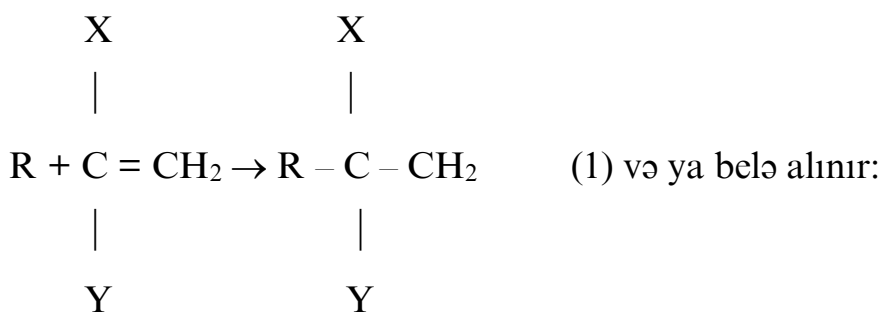
### Radikal polimerləşmənin kinetikasi

Radikal polimerləşmə zamanı monomerlər  $\dot{R}$  aktiv hissəciklərin hesabına aktivləşdirilir və aktiv mərkəzə çevrilir.



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

## 1. Aktiv mərkəzin yaranması.



Burada  $\text{M}$  – monomer molekulunu göstərir.

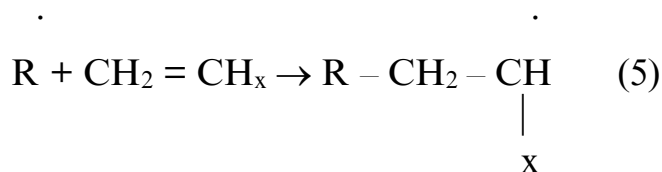
Bu mərhələ üçün, yəni aktivləşmə reaksiyasının sürəti bərabərdir:

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

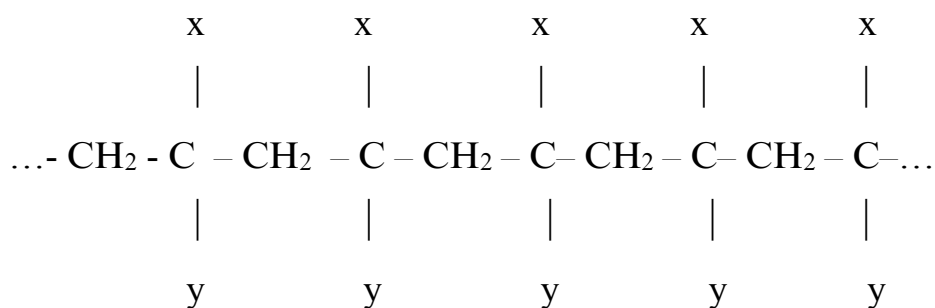
$K_a$  - aktivləşmə reaksiyasının sürət sabitidir.

$[\dot{\text{I}}]$  - prosesində iştirak edən inisatorun qatılığıdır.

Əgər yuxarıda  $y = \text{H}$  qəbul etsək, onda polimerləşmənin 1-ci mərhələsini belə yazmaqla bilərik.

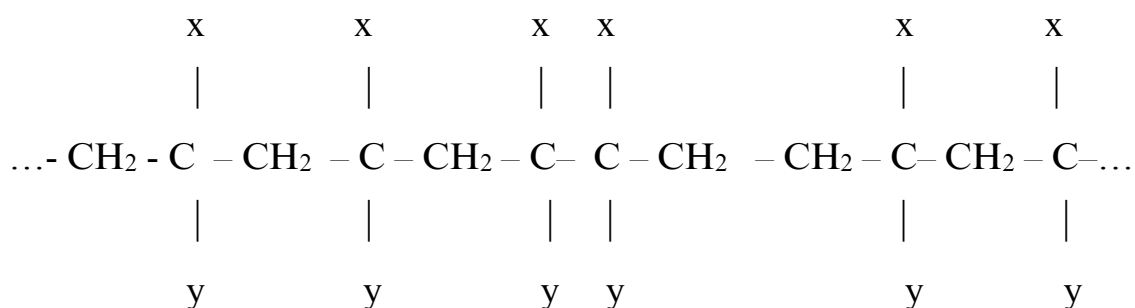


**2. Zəncirin uzanması.** Əgər zəncirin artması monomerin (1) ardıcılığı ilə birləşərsə onda aşağıdakı quruluşda polimer alınır:

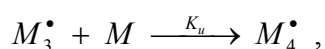
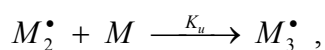
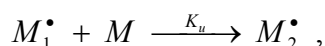


Zəncirdə belə birləşmə monomer sıralarınının 1,3 birləşməsi adlanır.

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



Ümumi şəkildə monomeri M-lə göstərsək



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

Zəncirin uzanması reaksiyası sürətlə baş verir və yüksək molekulyar kütləli polimer alınır. Əksər monomerlər üçün

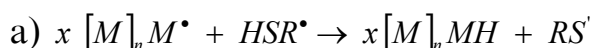
$$K_u = 10^2 - 10^4 \frac{l}{(\text{mol} \cdot \text{san}.)}$$

Bu reaksiyanın sürətini belə göstərmək olar.

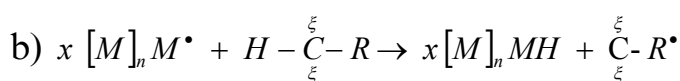
$$v_u = K_u [M] \cdot [M]$$

burada:  $v_u$  - uzanma reaksiyasının sürətidir;  $K_u$  - uzanma reaksiyasının sürət sabitidir;  $[M]$  - reaksiyada iştirak edən monomerin qatılığıdır;  $[M]$  - radikal-ların cəmi qatılığıdır.

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



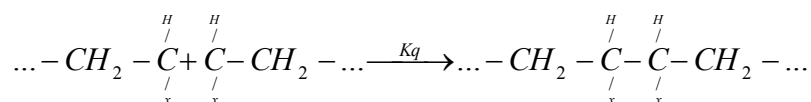
merkaptan sərbəst radikal



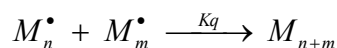
Zəncirin ötürülməsi reaksiyası ani sürətlə baş verir və ona görə də polimerləşmə reaksiyasının ümumi sürətinə təsir göstərmir.

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

**a) Rekombinasiya:**



Bunu belə də yazmaq olar

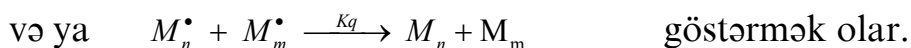
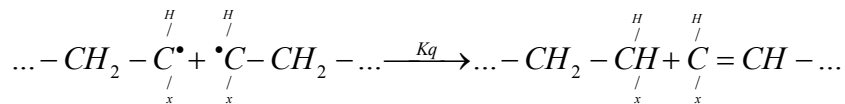


Zəncirin qırılması reaksiyasının sürəti bərabərdir.

$$v_q = Kq [M]^2$$

$Kq$  – qırılma reaksiyasının sürət sabitidir.

**b) Disproporsiya:**



Bu mərhələlərdə görünür ki, monomer əsasən 1 və 2-ci mərhələlərdə sərfl olunur. Monomerin mərhələlərdə sərfl olunma sürəti aşağıdakı kimi hesablanır.

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

Burada  $v_a$  və  $v_u$  - aktivləşmə və uzanma reaksiyalarının sürətləridir. Ancaq aktivləşmə reaksiyasında iştirak edən monomer molekullarının sayı az olduğu üçün polimerləşmə reaksiyasının sürəti uzanma reaksiyasının sürətinə bərabər götürülür.

$$v_p = v_u = Ku [M] \cdot [\dot{M}] \quad (2)$$

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

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

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

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

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

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

Kinetik zəncirin uzunluğu  $\nu$  orta polimerləşmə dərəcəsi ( $\bar{X}_n$ ) ilə üst-üstə düşür.  $\bar{X}_n$  – belə hesablanır.

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

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

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

Radikal polimerləşmə reaksiyasına aşağıdakı faktorlar təsir edir.

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

Şəkil 2.1. Müxtəlif temperaturda stiolun polimerləşməsi.



Şəkil 2.2.-də isə polimetilmetakrilatin molekulyar kütləsinin temperaturdan asılılığı göstərilmişdir, temperatur artıqca  $\overline{M}_n$  - azalır.

Şəkil 2.2. Polimetilmetakrilatın molekulyar kütləsinin temperaturdan asılılıq əyrisi.

2. **Monomerin qatılığının təsiri.** Həlləddici mühitində polimerləşmə aparılarkən müəyyən edilmişdir ki, polimerləşmə reaksiyasının ümumi sürəti və alınan polimerin molekulyar kütləsi monomerin qatılığı artdıqca artır. Bunu şəkil 2.3-dən görmək olar.

Şəkil 2.3. Polimerləşmə reaksiyasının sürətinin və polimerin molekulyar kütləsinin monomerin qatılığından asılılığı.

3. **İnisiyatorun qatılığının təsiri.** Polimerləşmə reaksiyasının sürətinə həmçinin polimerin kütləsinə inisiyatorun qatılığı təsir göstərir. İnisiyatorun qatılığı artdıqca polimerləşmə reaksiyasının ümumi sürəti də artır, molekulyar kütləsi isə azalır.

Şəkil 2.4. Polimerləşmə reaksiyasının sürətinin və polimerin molekulyar kütləsinin inisiyatorun qatılığından asılılığı.

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

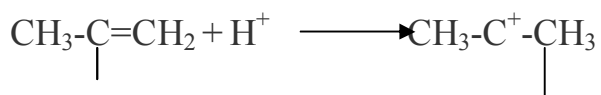
Şəkil 2.5. Polimerləşmə reaksiyası sürətinin və polimerin molekul kütləsinin təzyiqdən asılılığı.

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

Mühazirə Mövzusu-5.

ion Polimerləşməsi.

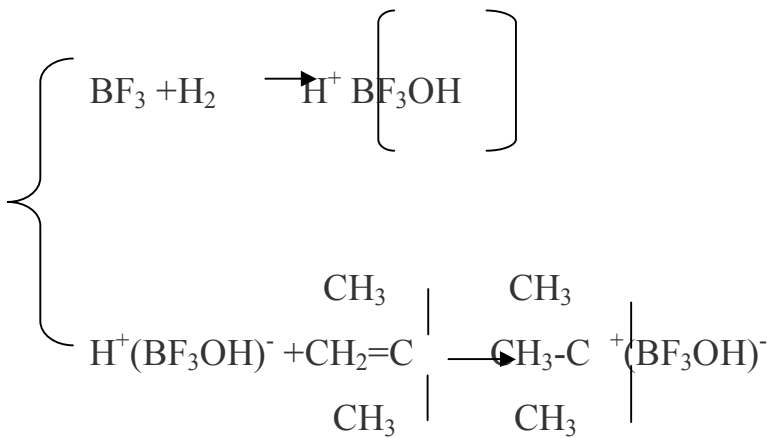
Polimerləri sintez etmək üsullarından biri də ion polimerləşməsidir. İon polimerləşməsi də zəncirvari polimerləşməyə aiddir. İon polimerləşməsi katalizatorların iştirakı ilə baş verir. Katalizatorlar polimerlərin tərkibinə daxil olurlar. Radikal polimerləşməsindən fərqli olaraq ion polimerləşməsində artmaqda olan zəncir müsbət mənfi yüklü hissəciklərin hesabına baş verir. Radikal polimerləşməsindən daha bir cəhəti fərqlənir ki, ion polimerləşməsində zəncirin qırılması heç vaxt bimolekulyar reaksiyaların hesabına baş vermir. Burada zəncirin qırılması ya uzanmaqda olan monomlekulyar reaksiya hesabına, ya da zəncirin monomere və həllediciyə ötürülməsi hesabına baş verir. Katalizatorların və yüklü hissəciklərin xarakterindən asılı olaraq ion polimerləşməsi kation və anion polimerləşməsinə ayrılır. İon polimerləşməsinin bir xüsusiyyəti də ondan ibarətdir ki, belə polimerləşmə əsasən həlledicidə aparılır. Reaksiya əksərən -50 dərəcə və -130 dərəcə arasında dəyişir. Kation polimerləşməsi. Kation polimerləşmə luis turşularının hesabına aparılır. Belə turşulara Fridel-Qrafts katalizatorları da deyilir. Belə katalizatorlara  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$  və s. göstərmək olar. Bu katalizatorlar elektronoakseptordurlar və monomeri özlərinə birləşdirməklə karbokation ionu əmələ gətirirlər. reaksiya aşağı temperaturda aparılır və bu halda molekul kütləsi yüksək olan polimer alınır. Kation polimerləşməsini qüvvətli turşuların iştirakı ilə də aparmaq olar. İzobutilen sulfat turşusu ilə polimerləşməsi karbokationun yaranması ilə başlayır.



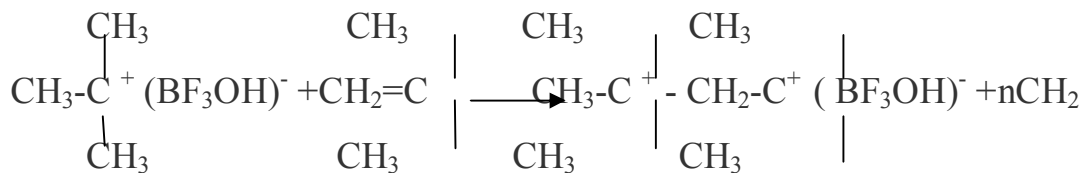


Molekul kütləsi yüksək olan, kation polimerləşməsi hesabına alınan polimərə butilkauçuku misal göstərmək olar. Butilkauçuk izobutilenlə (97%); izoprenin (3%) birgəpolimerləşməsindən alınır. Reaksiya – 100 dərəcə temperaturda aparılır. Kation polimerləşməsində iştirak edən əksər katalizatorlara sokatalizator lazım gəlir. Onlar özlərində donor praton saxlayırlar. Sokatalizator olaraq H O; HX üzvi turşular və hətta üzvi karbohidrogenlər götürülə bilər. Məsələn; Bf katalizatoruna adətən H O sokatalizatoru götürürlər. Onların qarışılıqlı təsiri zamanı kompleks yaranır ki o da aktiv mərkəzin yaranmasına səbəb olur. Reaksiya 3 mərhələdən ibarətdir.

1. Aktiv mərkəzin yaranması.



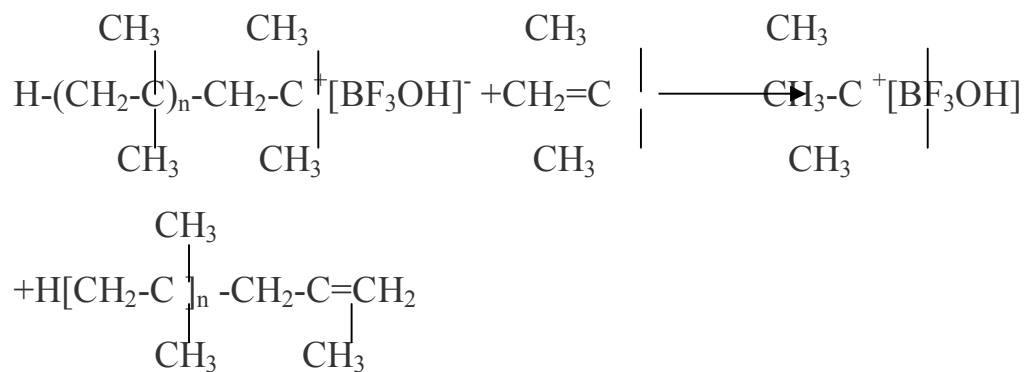
2. Zəncirin uzanması.



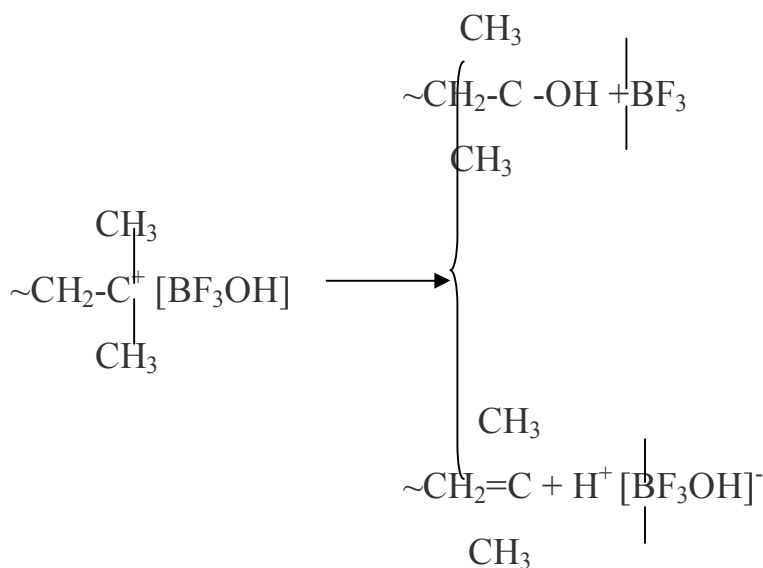
3. Zəncirin qırılması:

Zəncirin qırılması aşağıdakı kimi baş verir.

a) Zəncirin monomərə ötürülməsi:



b) zəncirin qırılması belədə baş verə bilər:



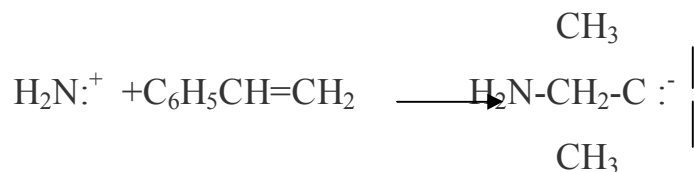
Kation polimerləşməsinin uzunluğu ümumi sürəti mühitin polyarlığından asılıdır. Mühitin polyarlığı artdıqca kation polimerləşmə reaksiyasının sürəti həmçinin polimerin molekul kütləsi artır. Kation polimerləşmə reaksiyasının sürətinə monomerin və katalizatorun qatılığı da təsir göstərir. Onların qatılığı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

Mühazirə Mövzusu-6.

Anion polimerləşmə.

Anion polimerləşmədə zəncirin uzanması əsasən karbanionun hesabına baş verir. Anion polimerləşmə anion və anion-kordinasion polimerləşməyə ayrılır. Anion

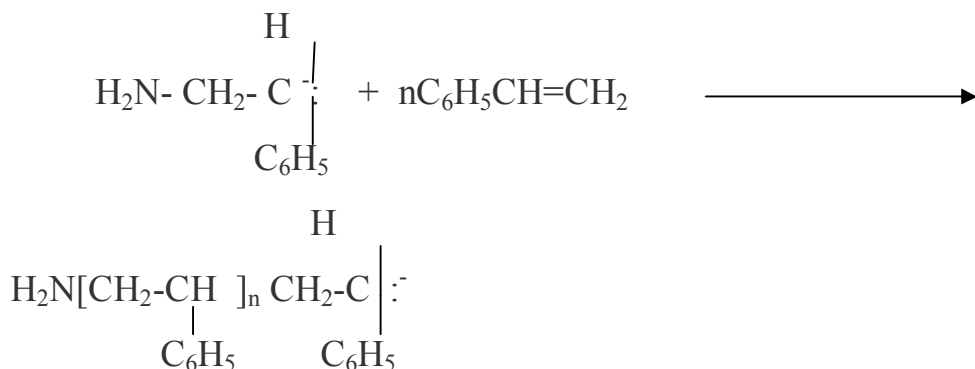
polimerləşmə aşağıdakı tip katalizatorların hesabına baş verir. a)Metalların amidləri və nitrilləri: (KNH<sub>2</sub>;NaNH<sub>2</sub>;NaCN;KCN) b)Qələvi metallar: (Li; K; Na) c)metal üzvi birləşmələr: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na) a)Stirolun amidlərin iştirakı ilə polimerləşməsi misalına baxaq. Reaksiya maye ammoniyak mühitində -33 dərəcədə aparılır. Reaksiya zəncirvari getdiyinə görə aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir.



Burada aktivləşmə reaksiyasının sürəti belə ifadə olunur:

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

2. Zəncirin uzanması



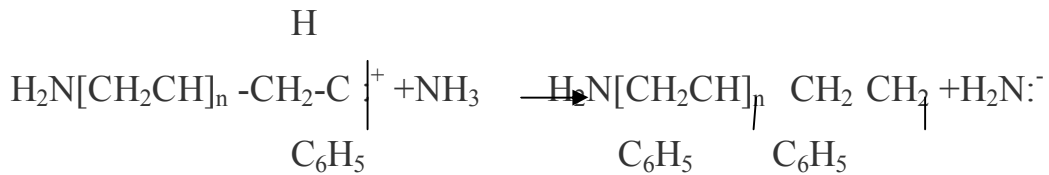
Bunu qısa belə yazmaq olar:



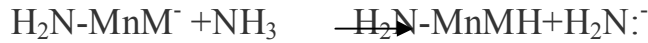
Bu reaksiyanın sürəti belə hesablanabilir:

$$V_u = K_u[\text{M}]^n[\text{M}]$$

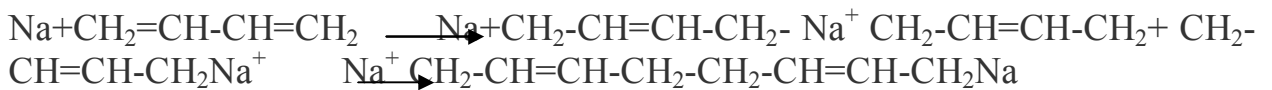
3. Zəncirin qırılması zəncirin həllediciyə ötürülməsi hesabına baş verir.



Qısa yazsaq

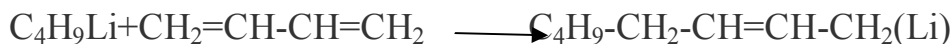


Bu tənlikdə isə qırılma reaksiyasının sürətini ifadə etmək olar. Bəzən anion polimerləşmədə zəncirin uzanması monomer qurtarana qədər davam edir və zəncirin baş vermir. Aktiv anion mərkəzlərin qatılığı isə dəyişməz qalır. Belə polimerlər “canlı polimerlər” adalanırlar. Ən çox belə polimerlər tetrahidrofuran, dioksan mühitində reaksiya aparılarkən alınır. B) Anion polimerləşmə əgər qələvi metalların iştirakı ilə aparılırsa onda radikal-ion yaranır. Aşağı temperaturda reaksiya anion mexanizmi üzrə, yuxarı temperaturda isə radikal mexanizmi gedir. Prosesdə iki radikal ion dimerləşir. Divinilin Na katalizatorunun iştirakı ilə polimerləşməsini göstərmək olar.

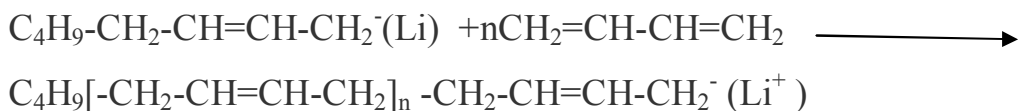


Dimerləşmədən sonar reaksiya anion mexanizm üzrə baş verir. Radikal-ionun yaranmasının üstünlüyü ondan ibarətdir ki, bu halda “canlı” polimer zənciri yaranır ki, bu da uzun vaxt anion polimerləşməsinin getməsinə səbəb olur. C) Müxtəlif metal üzvi birləşmələr anion polimerləşməsində katalizator kimi istifadə olunur. Bunların içərisində geniş istifadə olunan butillitium və trifenil-metilnatriumdur. Onların əsasında polibutadien və poliizopren alınır. Reaksiya zəncirvarı mexanizm üzrə gedir.

1. Aktiv mərkəzin yaranması:



2. Zəncirin uzanması:



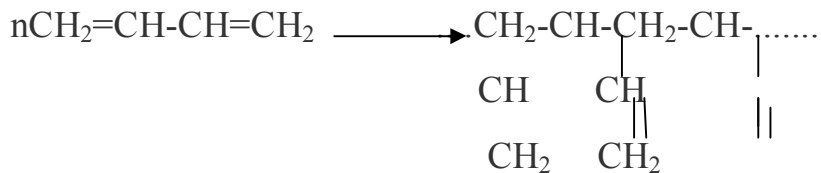
3. Zəncirin qırılması:



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



Metal-karbon rabitəsi nə qədər çox polyar olarsa, reaksiya o qədər anion mexanizmi üzrə gedər. Məsələn, butadiene NaR və ya KR iştirakilə (R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> və s.) polimerləşməsindən 1,2 quruluşlu polibutadien alınır.

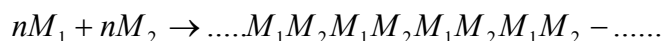


Ancaq LiR-katalizatorunun iştirakı ilə isə sis 1,4 quruluşlu fəza-müntəzəm polimerlər alınır. Anion polimerləşməsi reaksiyasının sürətinə bir çox amillər təsir göstərir. Müəyyən edilmişdir ki, anion polimerləşməsi reaksiyasının sürəti monomerin qatılığı ilə və katalizatorun qatılığının kvadrat kökü ilə düz mütənasibdir.

Mühazirə Mövzusu-7

## **BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏ VƏ BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏ TƏNLIYI.**

Polimerləri sintez etmək üsullarından biri birgəpolimerləşmədir. Əgər monomer qarşılığında iki və daha artıq monomer polimerləşərsə belə reaksiyaya birgəpolimerləşmə reaksiyası, alınan birləşmə isə birgəpolimerlər və ya sopolimerlər deyilir. Sopolimerin zəncirində hər iki monomerin qalıqları iştirak edir. Bunu sxematik belə göstərmək olar.



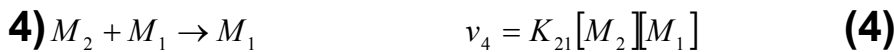
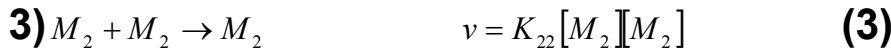
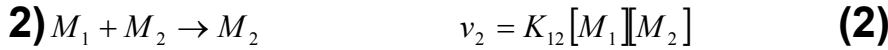
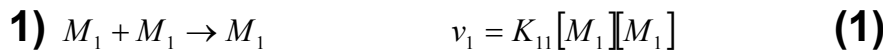
Əgər üç monomerin birgəpolimerləşmə aparılırsa onu coxkponentli birgəpolimerləşmə reaksiyası deyilir. Bəzən ona terpolimerləşmə də deyilir.

### **BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏ TƏNLIYI**

Müəyyən edilmişdir ki, birgəpolimerin tərkibi əksərən monomerin qarşılığının tərkibindən fərqlənir. Başqa sözlə müxtəlif monomerlər müxtəlif reaksiya girmə qabiliyyətlərinə malikdir. Bəzi monomerlər dəmələmədir ki, onlar homopolimerləşmir, ancaq sopolimerləşmə reaksiyasına daxil olur.  $M_1$  və  $M_2$  monomerlərinin birgəpolimerləşmə reaksiyasına nəzər salaq.  $M_1$  və  $M_2$  monomerlərini  $R\cdot$  radikalına təsiri zamanı aktiv mərkəzlər yaranır.



Yaranmış aktiv mərkəzlər  $M_1$  və  $M_2$  monomerlərinə təsir edir. Beləliklə, dörd elementar reaksiya əmələ gətirir ki, onların sürəti sabitləri  $K_{11}$  ;  $K_{12}$  ;  $K_{21}$  ;  $K_{22}$  ;.



Göründüyü kimi  $M_1$  monomeri 1 və 4-cü reaksiyalarda iştirak edir. Ona görə də onun itmə sürəti belə tapılır.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[M_1][M_1] + K_{21}[M_2][M_1] \quad (5)$$

Eyni qaydada  $M_2$  monomerinin itmə sürəti tapılır.

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{22}[M_2][M_2] + K_{12}[M_1][M_2] \quad (6)$$

(5) tənliyini (6) tənliyinə bölsək alarıq.

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



Zəncir artması zamanı  $M_1 \rightarrow M_2$  yə  $M_2$  isə öz növbəsində  $M_2$ -ə keçdiyi üçün

$$K_{12}[M_1][M_2] = K_{21}[M_2][M_1] \quad (8)$$

(7) tənliyini (8) tənliyinə bölüb və sadələşdirərək tənlik alırıq

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

Burada  $\frac{K_{11}}{K_{12}} = r_1$  və  $\frac{K_{22}}{K_{21}} = r_2$  qəbul etsək M Mayo – Luis tənliyini alırıq.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (10)$$

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

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (11)$$

$m_1$  və  $m_2$  - birgəpolimerin tərkibində  $M_1$  və  $M_2$  miqdarıdır.

Mühazirə Mövzusu-8

## **BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏ SABİTLƏRİ VƏ BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏNİN NÖVLƏRİ**

Birgəpolimerləşmə tənliyində  $r_1$  və  $r_2$  birgəpolimerləşmə sabitləri adlanır. Birgəpolimerləşmə sabiti aktiv monomerin öz monomerinə təsiri zamanı sürət sabitinin başqa monomere təsirinin sürətinə nisbətində deyilir.  $r_1$  və  $r_2$  həmçinin monomerlərin nisbi aktivləri adlanır.  $r_1$  və  $r_2$  - ni eksperimental təyin etmək üçün birgəpolimerin tərkibini monomer qarışığının bir neçə qatılığında təyin edirlər. ( Polimerləşmənin başlanğıc anında çıxım 5-10 %). Birgəpolimerin tərkibini element analizi, UB, IQ və NMR – spektroskopiyaya yolu ilə müəyyən edirlər. Sonra isə tapılmış qiymətlərə əsasən (10) tənliyindən istifadə etməklə  $r_1$  və  $r_2$  - ni hesablayırlar.

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

Monomerlərin aktivlikləri  $r_1$  və  $r_2$  - nin qiymətlərində əks olunur.

$r_1 > 1$  - onu göstərir ki M radikalı özünə əksərən  $M_1$ -i birləşdirir.

$r_1 < 1$  - onu göstərir ki M radikalı özünə əksərən  $M_2$ -i birləşdirir.

$r_1 = 0$  - onu göstərir ki M homopolimerləşməyə daxil olunur.

$r_1$  və  $r_2$  - ni başqa üsullarla da təyin edirlər ən çox Fayneman – Ross üsulundan istifadə edirlər.

Eksperimental qiymətlərə görə  $\frac{[M_1]}{M_2} = F$  və  $\frac{m_1}{m_2} = f$  monomerlərin

birgəpolimerə çevrilmə dərəcəsinin az olmasına uyğun götürülür.

Sonra  $\frac{F}{f}(f-1)r_1 = \frac{F}{f} - r_2$  diferensial tənlik bu şəkili alır. Burada

$y = \frac{F}{f}(f-1) : x = \frac{F_2}{f}$  arasında asılılıq qursaq  $y$  oxundan kəsilən hissə

$r_2$  - nin qiymətini  $\operatorname{tg} \alpha$  isə  $r_1$  - in qiymətini verir.

### BİRGƏPOLOİMERLƏŞƏNİN NÖVLƏRİ

Monomerlərin nisbi aktivliklərindən asılı olaraq birgəpolimerləşmənin müxtəlif növləri müşahidə edilir. Birgəpolimerləşmə sabitlərini hasılındın asılı olaraq birgəpolimerləşmə reaksiyaları dörd növə bölünür. Onlar aşağıdakılardır.

**1. "İdeal" birgəpolimerləşmə:**  $r_1 \cdot r_2 = 1$

Birgəpolimerləşmə sabitlərinin hasiləri əgər 1-ə bərabədirsə, onda belə birgəpolimerləşmə "idea" birgəpolimerləşmə adlanır. Burada hər iki artmaqda olan hissəcik monomerləri eyni bərabərliklə özünə birləşdirir. Bu şərait üçün

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

"İdeal" birgəpolimerləşmə ən çox anion və kation birgəpolimerləşməsində rast gəlinir.

**2. Növbəli birgəpolimerləşmə:**  $r_1 \cdot r_2 = 0$

Belə birgəpolimerləşmədə  $r_1 \cdot r_2$  həmçinin  $r_1 \cdot r_2 = 0$  olur. Hər iki monomer birgəpolimerin tərkibinə ekvimol miqdarda daxil olur. Beləliklədə zəncirdə monomer molekulları ardıcılıqla

növbəli yerləşirlər. Artmaqda olan aktiv hissəciklər əsasən o biri monomer molekulları ilə birləşir. Yəni  $M_1 M_2$  - ilə  $M_2$  isə  $M_1$  ilə birləşir. Zəncir aşağıdakı şəkil alır.



**3. Azeotrop birgəpolimerləşmə:**  $r_1 \cdot r_2 < 1$  /

Belə birgəpolimerlərdə  $r_1$  və  $r_2$  1 – dən kiçik olur. Bu halda  $f_1$  - in  $F_1$  - dən asılılıq əyrisində  $f_1 = F_1$  olur. Yəni monomer qarışığının tərkibi ilə birgəpolimerin tərkibi eyni olur. Belə birgəpolimerləşmə azeotrop birgəpolimerləşmə adlanır.

**4. Blok birgəpolimerləşmə:**  $r_1 \cdot r_2 > 1$  .

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



Bəzi halda əgər hər iki monomerin nisbi aktivlikləri 1- dən böyük olarsa bu halda hər iki monomerin homopolimerləşməsi baş verər.

Mühazirə Mövzusu-9

### PİLLƏLİ POLİMERLƏŞMƏ.

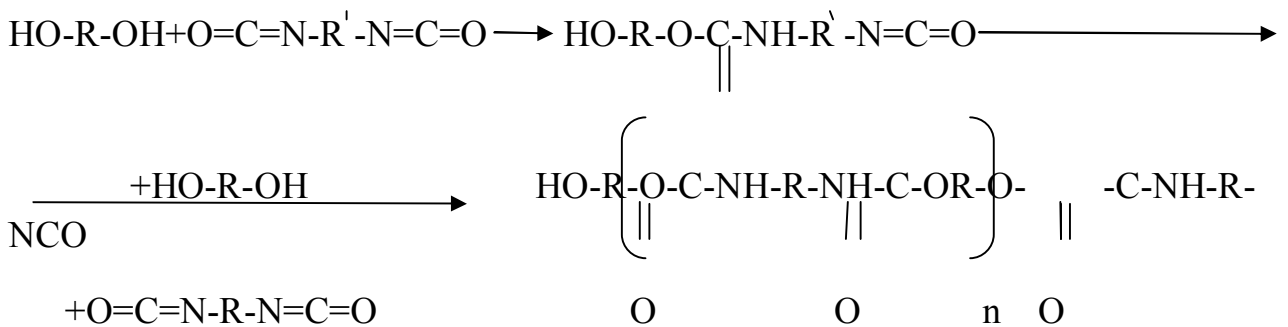
Polimerlərin sintez etmək metodlarından biri də pilləli polimerləşmədir. Belə polimerləşmədə artırmaqda olan zəncirə yenidən monomer molekullarının birləşməsi ilə daha davamlı molekulların yaranması baş verir. Bununla da zəncirvari polimerləşmədən fərqlənir. Zəncirin artması hidrogen atomunun və ya hər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

Pilləli polimerləşmə reaksiyasının mexanizmi tam öyrənilmişdir.

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

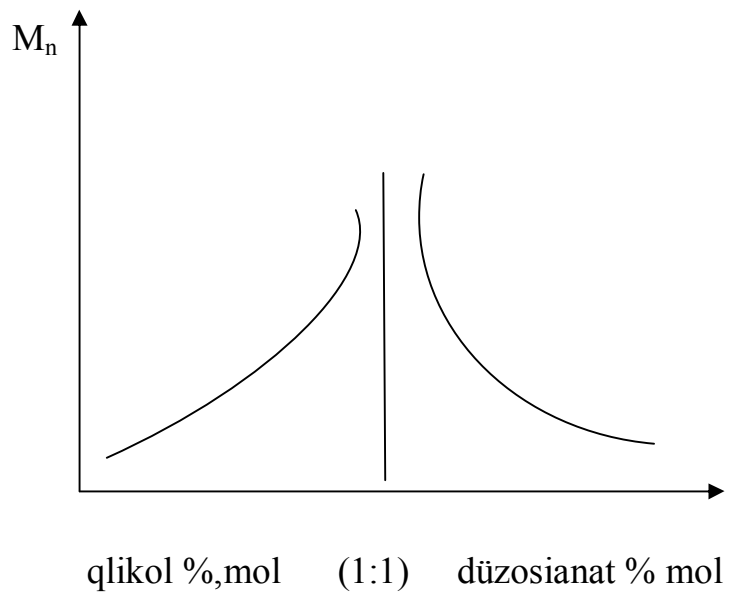
### Pilləli polimerləşmə yolu ilə poliuretanların alınması.

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



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

Polimerin orta molekul kütləsinə ( $M_n$ ) əsasən temperatur və diizosianatın qlikola qatılıq nisbəti təsir göstərir. Bunun aşağıdakı şəkildən göstərmək olar.

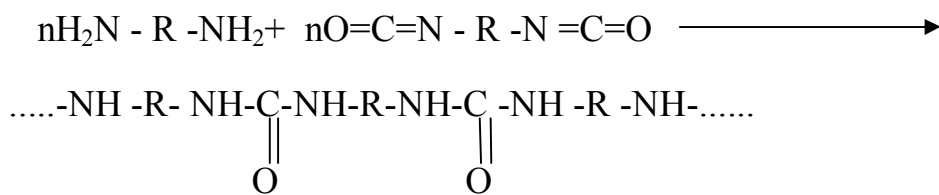


Poliuretanın orta molekul kütləsinin monomerlərin mol nisbətindən asılılığı.

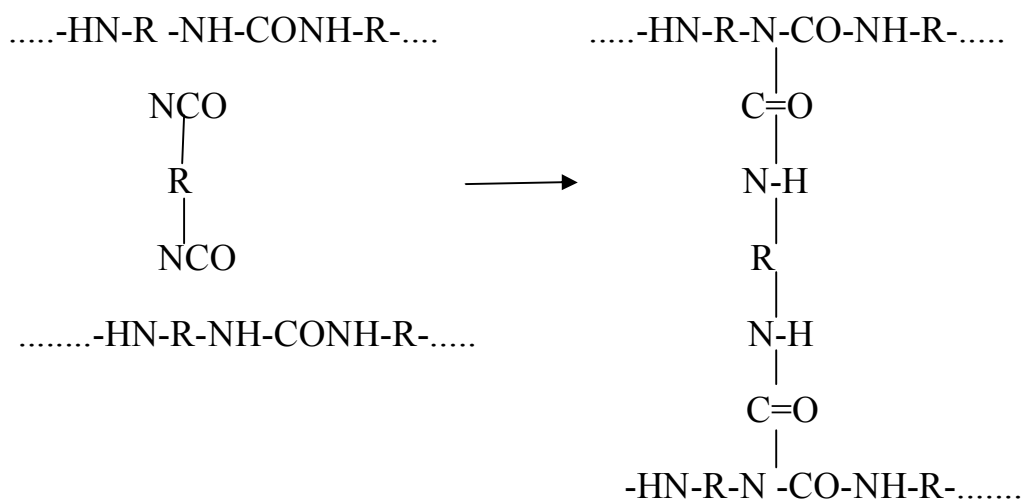
Orta molekül kütləsinin maksimum qiyməti alması göstərir ki, ayrılıqda nə diizosianat nə də qlitol polimerləşmə qabiliyyətlərinə malik deyillər. Reaksiya o zaman mümkündür ki, hər bir diizosianat qrupuna bir hidrosil qrupu düşməlidir. Monomerlərin ekivalent miqdarında yalnız bu özünü doğruldur. Reaksiya ekzotermiki olduğuna görə onu inert həlledici mühitində aparmaq daha əlverişlidir. Belə həlledicilərə toluol və ya xlorbenzolu göstərmək olar, əgər həlledici su götürülsə bu halda diizosianat parçalana bilər.

### Pilləli polimerləşmə yolu ilə polikarbamidlərin alınması.

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



Reaksiya nəticəsində xətti quruluşlu polikarbamidlər alınır. Alınan xətti quruluşlu polikarbamidlər diizosianatın iştirakı ilə qızdırıldıqda əriməyən hidrofilyu polimerlərə çevrilir.



Belə torvari polimerlər həmçinin monomer qarışığında iki funksionaldan çox qrup olduqda da alınabilir.

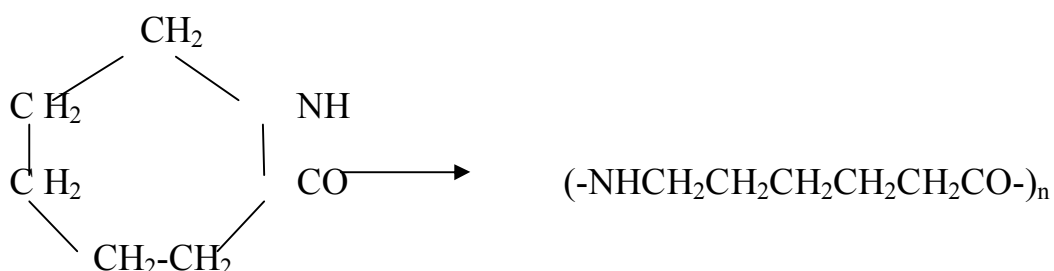
## 5.TSIKLİN AÇILMASI İLƏ POLİMERLƏŞMƏ.

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



Burada(R=H;CH<sub>3</sub> )

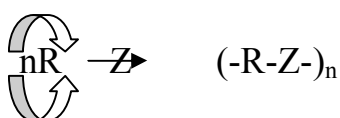
Yaxud tsiklik e-kaprolaktamin polimerləşməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.



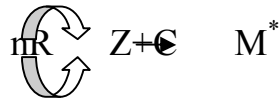
Yuxarıda adları çəkilən tsiklik monomerlərdən başqa tsiklik aminlər,sulfidlər,polisulfidlər və hətta alkanlar belə polimerləşmə reaksiyalarına daxil ola bilirlər.

### 5.1Reaksiyanın mexanizmi.

Tsiklik quruluşlu monomerlərin polimerləşməsini ümumi sxemlə belə göstərmək olar.



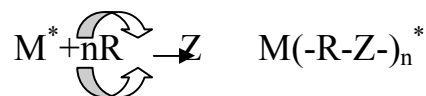
Qapalı quruluşlu monomerlərin polimerləşməsində aktiv mərkəzlər həm ion katalizatorlarının, həm də molekulyar hissəciklərin hesabına yarana bilər. ümumi halda belə göstərmək olar.



Burada, Z- monomerin funksional qrupudur. C- isə ion və ya molekulyar inisiyatorudur.

Tsiklin açılması ilə polimerləşmədə iştirak edən ion katalizatorlarına: Na; RO; HO; H<sup>+</sup> və BF<sub>3</sub> -u misal göstərmək olar.

Molekulyar tipli katalizatorlara misal olaraq H<sub>2</sub>O-nu göstərmək olar. ion inisiyatorları molekulyar katalizatorlardan aktiv olurlar. Tsiklin açılması ilə ion polimerləşməsi zəncirvari ion polimerləşməsindən seçilmir. Burada da yaranan aktiv mərkəz M\* sonradan tsiklə təsir edərək onun açılmasına səbəb olur və beləliklə də zəncir uzanır.

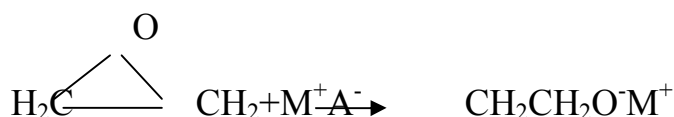


Reaksiya isə ya pilləli mexanizm üzrə ya da zəncirvari mexanizm üzrə gedə bilər.

## 5.2 Epoksidlərin anion polimerləşməsi.

Etilen oksidi, propilen oksidi kimi epoksidlərin anion polimerləşməsi hidroksoidlərin, alkooksidlərin, metal oksidlərin və metal üzvi birləşmələrin iştirakı ilə baş verir. Reaksiya zəncirvari olduğu üçün

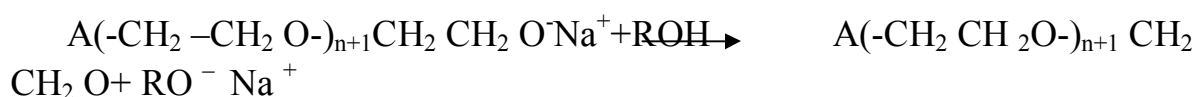
1. Aktiv mərkəzin yaranması:



2. Zəncirin uzanması:



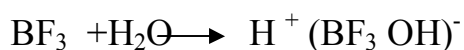
Eksər hallarda belə “canlı” polimerlər alınır, yəni xüsusi agentlər əlavə edilməsi zəncirin qırılması baş vermir. Epoksidlərin anion polimerləşməsi əksərən spirtlərin iştirakı ilə aparılır. Spirtlər katalizatorun həllolması üçün homogen sistem yaratmaq üçün əlavə edilir. Ona görə də artmaqda olan zəncirlə spirt arasında dəyişmə reaksiyası baş verir.



Epoksidlərin anion polimerləşməsi zamanı molekül kütləsi 5000-10000 intervalında olan sadə efirlər alınır. Bu da epoksid tsiklinin anion polimerləşməsində zəncirin artması reaksiyasında zəif aktivliyi ilə izah olunur. Həmçinin zəncirin monomər vasitəsilə ötürülməsi zəif baş verir.

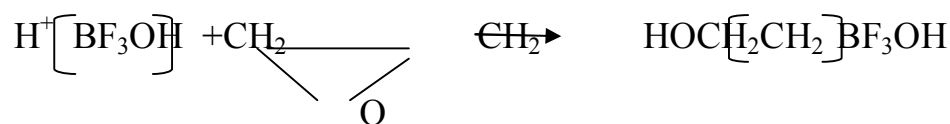
### 5.3 Epoksidlərin kation polimerləşməsi.

Epoksidlərin kation polimerləşməsini aparmaq üçün Luis turşuları ( $BF_3$ ;  $SnCl_4$  və s.) götürülür. Polimerləşməni aparmaq üçün birgə katalizatorlardan istifadə olunur. Birgə katalizator olaraq əksərən  $H_2O$  götürülür. Katalizator birgə katalizator ilə aktiv kompleks əmələ gətirir.



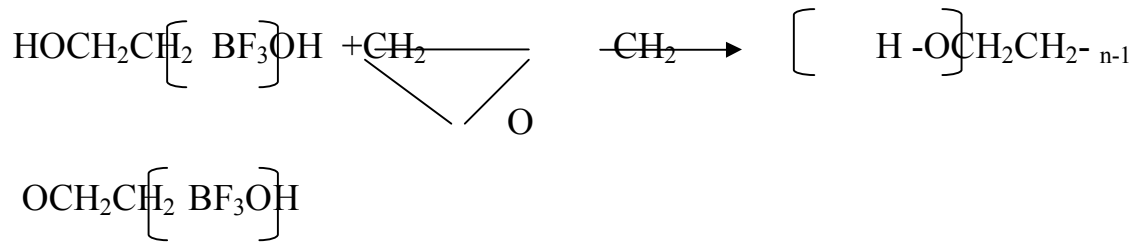
Polimerləşmə zəncirvari olduğundan

1. Aktiv mərkəzin yaranması:



2. Zəncirin uzanması:

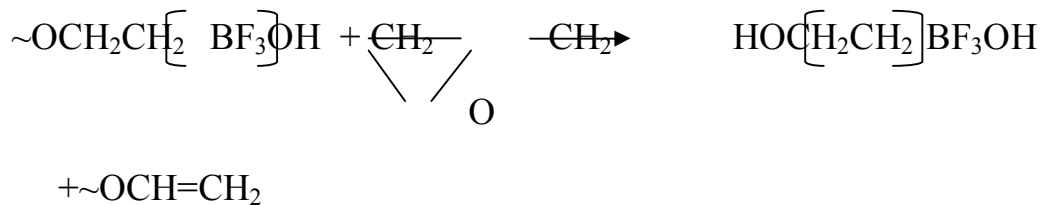




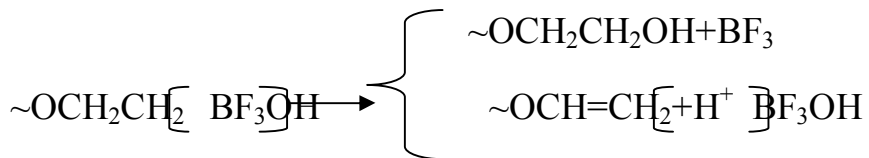
### 3. Zəncirin qırılması:

Zəncirin qırılması bir neçə yolla baş verə bilər.

a) Zəncirin monomər ötürülməsi.



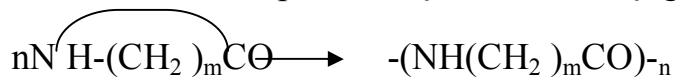
b) Katalizator və aktiv kompleksin alınması ilə də reaksiya başa çatır.



Müəyyən olunmuşdur ki, zəncirin qırılması hətta zəncirin sokatalizatorlara ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{R-OH}$ ) ötürülməsi ilə də mümkündür.

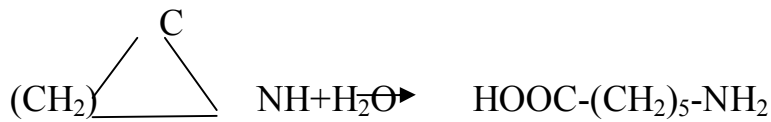
### 5.4 Tsiklin monomerlərin pilləli polimerləşməsi

Tsiklik amidlərin polimerləşməsi sxemi aşağıdakı kimidir.

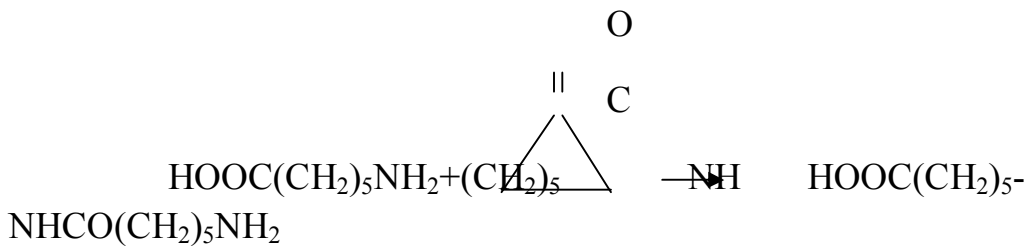


Tsiklik amidlərin içərisində laktamların polimerləşməsi geniş öyrənilmişdir. Belə monomerlərdə aktiv mərkəz yaratmaq üçün əsas, kation hissəciklər və sudan istifadə edirlər.

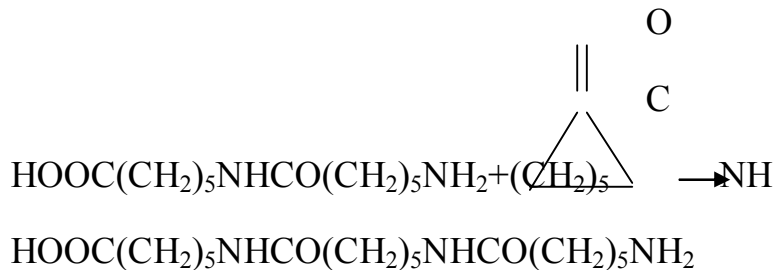
Müəyyən olunmuşdur ki,  $\epsilon$ -kapolaktamin polimerləşməsində su ən etibarlı əlavədir. Laktamin hidrolizi zamanı aminoturşular alınır.



Burada H<sub>2</sub>O aktivator rolunu oynayır və kaprolaktamı aktivləşdirir. Sonrakı mərhələdə tsiklin açılması e-kaprolaktama aminoturşunun təsiri ilə baş verir. Beləliklə, polimerin molekulyar kütləsinin getdikcə artması müşahidə olunur. Bu əsasən axırncı qrup olan karboksil və amin qruplarının hesabına baş verir.

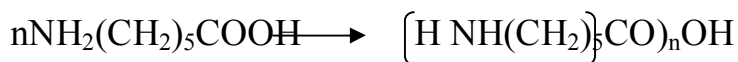


Yenidən 1 molekulyar da təsir etsə

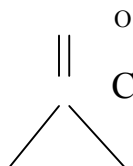
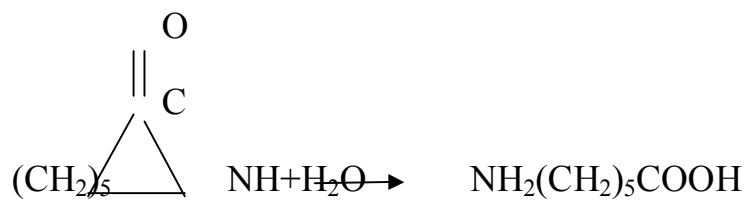


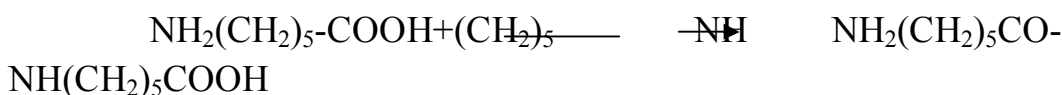
alırıq.

Nəhayət n molekulyar birləşsə



Pilləli polimerləşmə OH qrupunun hesabına da baş verə bilər.





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

### 5.5 Polimerləşmə reaksiyalarının aparılma üsulları.

Polimerləşmə reaksiyaları aşağıdakı üsullarla aparılır.

- 1.Kütlədə polimerləşmə-**Burada monomer yaxud monomerlər qarışığı maye halında götürülür.Alınan polimer həlledicinin köməyi ilə çıxarılır.
- 2.Məhlulda polimerləşmə-**belə polimerləşməni aparmaq üçün həlledici seçilir və reaksiya aparılır.Alınan polimer ya çöküntüdə ya da həll olmuş halda olur.Reaksiya qurtardıqdan sonra polimeri ayırırlar.
- 3.Suspenziyada polimerləşmə-** belə polimerləşməni aparmaq üçün monomer dispers halına keçirilir.Bunun üçün stabilizatorndan istifadə olunur.Dispers mühit yaratmaq üçün su molekullarından istifadə edirlər.
- 4.Emulsiyadan polimerləşmə-**burada da monomer emulqatorun hesabına emulsiya halına salınır.Reaksiya qurtardıqdan sonra polimer çökdürülür,yuyulur və ayrılır.
- 5.Bərk fazada polimerləşmə-**burada monomerlər berk fazada polimerləşdirilir.Polimerləşmə reaksiyası monomer yaxud monomerlərin ərimə temperaturundan aşağı temperaturada aparılır.Sənayedə bu üsuldən az istifadə edilir.
- 6.Qaz fazasında polimerləşmə-**burada monomer yaxud monomerlər qaz halında olur.Polimerin əmələ gəlməsi reaksiya aparılan qabın divarında başlayır və alınan polimerin səthində,ya da daxilində davam edir.Bu prosesdə katalizator bərk halda olur. Nümunə olaraq Na katalizatorunun iştirakı ilə butadienin polimerləşərək kauçuk əmələ getirməsini göstərmək olar.

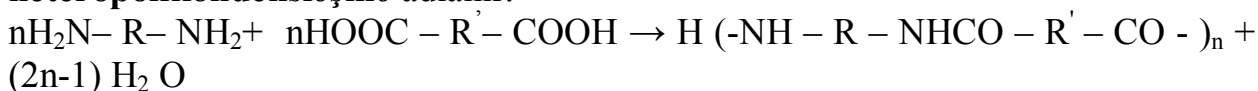
Mühazirə Mövzusu-11.

### *Polikondensləşmə.*

Polimerləri sintez etmək üsullarından biri də polikondensləşmədir. Burada polimerləşmə reaksiyasından fərqli olaraq polimerlə yanaşı həm də kiçikmolekullu birləşmə ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  və s.) alınır. Polikondensləşmə üçün

monomer molekulları öz tərkiblərində funksional qruplar saxlamalıdır. Monomerlərin bu xüsusiyyətinə görə polikondensləşmənin 2 növü vardır.

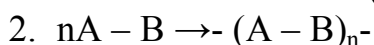
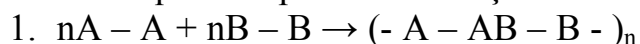
1. Polikondensləşmə 2 polifunksional monomer arasında baş verir, monomerlərin hər ikisi ayrılıqda eyni funksional qrupa malikdir. Belə polikondensləşmə **heteropolikondensləşmə** adlanır.



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



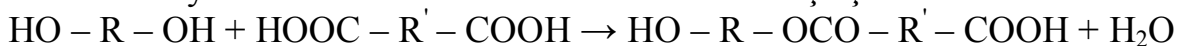
Sxematik olaraq hər iki polikondensləşməni belə göstərmək olar.



Buradan A və B müxtəlif funksional qruplardır.

### 6.1. Polikondensləşmə reaksiyasının kinetikasi.

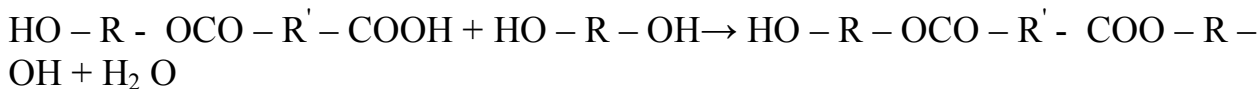
Polikondensləşmə zamanı polimerin molekul kütləsi getdikcə artır. Nümunə olaraq diollarla dikarbon turşuları arasında mürəkkəb poliefirlərin alınmasını göstərmək olar. Reaksiya 1-ci mərhələdə dimerin alınması ilə başa çatır.



Sonra 2 molekul dimerin hesabına tetramer alınır.



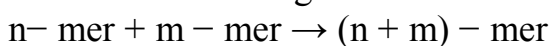
Həmçinin dimerin reaksiyaya girməyən monomerlə qarşılıqlı təsirindən trimer də alınır.



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

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

Ümumi halda belə göstərmək olar



Müəyyən edilmişdir ki, bir monomerde yerləşən eyni funksional qruplar eyni reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdirlər. Həmçinin reaksiyaya girmə qabiliyyəti molekulun ölçülərindən aslı deyildir.

Orta ədədi polimerləşmə dərəcəsi  $\bar{x}$  ilə işarə olunur və belə hesablanır.

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

$N_0$  və  $N$  reaksiya qarışığında olan molekulların başlanğıc və son sayıdır.

Yaxud  $N/N_0 = 1/\bar{x}$ , onda  $\rho = 2/f - 2/\bar{x}f$

Polikondensləşmə dərinliyi, orta funksionallıq və orta polimerləşmə dərəcəsi arasındakı bu sadə asılılıq Karozers tənliyi adlanır. Karozers tənliyinin

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

Formasından görünür ki, polikondensləşmə dərinliyi artdıqca orta polimerləşmə dərəcəsi yüksəlir.

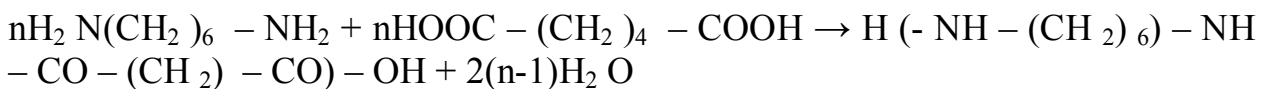
## 6.2. Polikondensləşmə reaksiyaları əsasında sintez olunan mühüm polimerlər

### 6.2.1. Poliamidlərin sintezi

Polimerləri sintez etmək üçün müxtəlif reaksiyalardan istifadə edirlər. Onlar aşağıdakılardır.

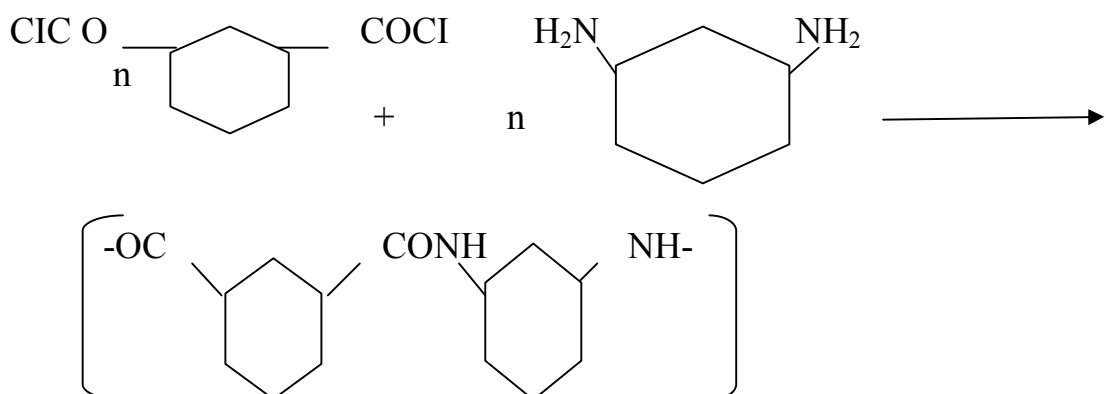
- Aminoturşuların polikondensləşməsindən;*
- Laktamların açılması ilə polimerləşməsindən;*
- Diaminlərlə dikarbon turşuları və onların xloranhidridlərinin polikondensləşməsindən.*

Poliamidlərin içərisindən böyük əhəmiyyətli si naylon 6,6-dır. Onu almaq üçün monomerlər 1:1-ə nisbətində götürülür. Reaksiyanı  $200^{\circ}\text{C}$ -də 15 atm. təzyiqdə avtoklavda aparılır.



naylon 6,6

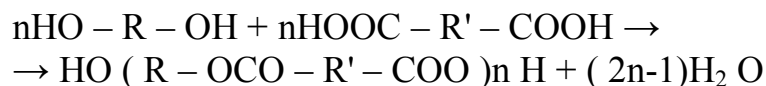
Aromatik poliamidləri almaq üçün izoftal turşusunun xloranhidridi ilə m-fenilendiamin arasında polikondensləşmə reaksiyasını aparırlar. Bu halda poli - m - fenilenizoftalamid alınır.



Bundan əlavə də başqa aromatik poliamidlər sintez olunmuşdur.

### 6.2.2. Mürəkkəb poliefirlərin sintezi.

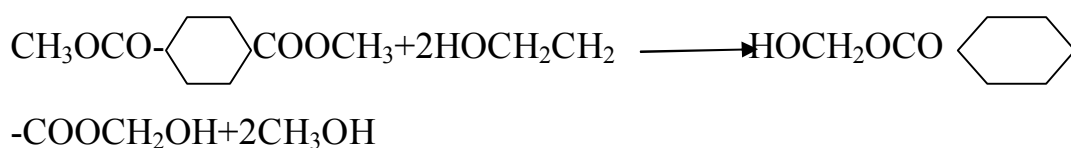
Mürəkkəb poliefirləri diollarla dikarbon turşularının efiirləşməsi reaksiyasından almaq olar.



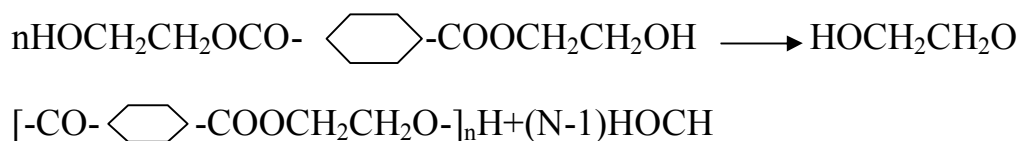
Karbon turşularının xloranhidridləri də eyni diollarla polikondensləşmə reaksiyasına girərək mürəkkəb poliefirləri əmələ gətirir. Bəzi mürəkkəb poliefirlər isə tsiklik anhidridlərlə çoxatomlu spirtlərin polikondensləşməsindən alınır.

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

Reaksiyanın 1-ci mərhələsində əsasməhsul alınır və metanol ayrılır.



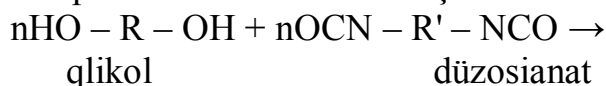
Reaksiyanın 2-ci mərhələsində temperaturu 260 C-ə qədər qaldırılıb artıq etilenqlikolu kənar edirlər.



## Lavsan

### 6.2.3. Poliuretanların sintezi.

Poliuretanların sintezi spesifik əlamətləri ilə müşahidə edilir.

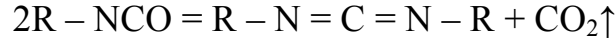




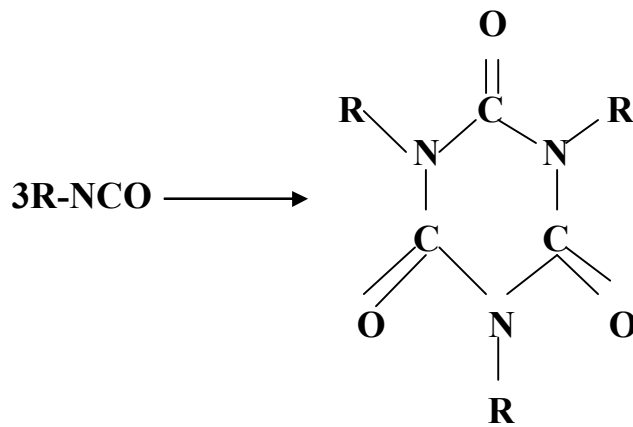
Burada əlavə reaksiyalar da mümkündür. Məsələn: izosianatlar su ilə qarşılıqlı təsirdə aminlərə və CO –yə çevrilir.



Həmçinin izosianatların dimerləşməsi zamanı karbodimidlər alınır.



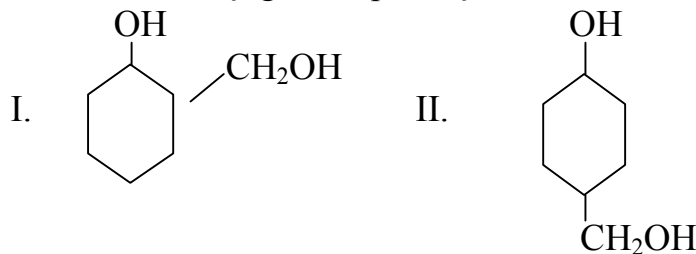
İzosianatların trimerləşməsi də mümkündür.



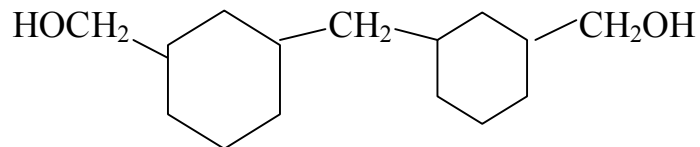
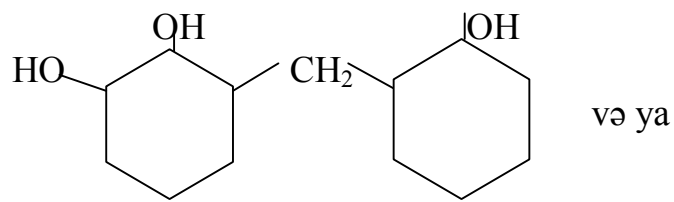
Ona görə də başlanğıcda monomerləri ekvimol miqdarda götürmək çətindir. Bunun üçün də izosianat artıq götürülür və reaksiya 100 – 120 °C-də aparılır. Eyni zamanda prosesə üçlü aminlər, metalların duzları və başqa əsaslar əlavə edilir. Reaksiya həlledici mühitində aparılır.

#### 6.2.4. Polialkilfenilenlərin sintezi.

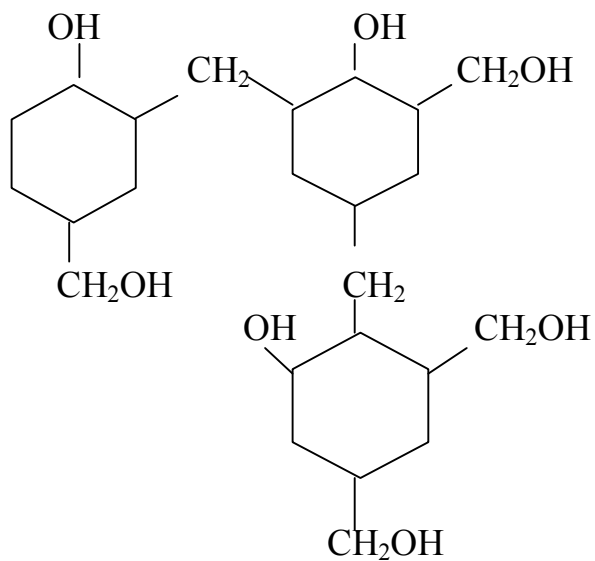
Fenolun formaldehidlə əsası katalizatorların iştirakı ilə polikondensləşməsindən 1-ci mərhələdə aşağıdakı quruluşda metilolfenollar alınır.



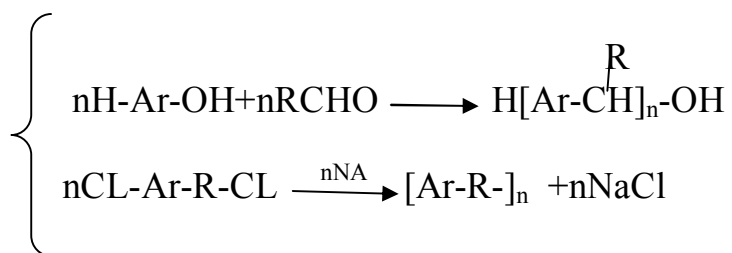
Bunların əsasında isə ikinüvəli və çoxnüvəli qətranları alınır. Novolak qətranları xətti quruluşlu olurlar. Bunlar 2-ci mərhələdə alınirlar.



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

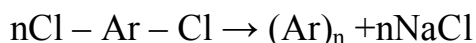


Polialkilfenilenlənələrin alınması qısa belədir.



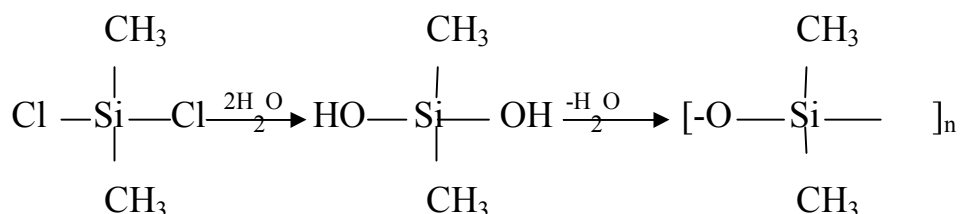


### 6.2.5. Polifenilenlərin sintezi.



### 6.2.6. Polisiloksanların sintezi.

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



Belə alınan polimerin molekül kütləsi aşağı olur. Alınan polimer maye şəklində olub sürtkü yağı kimi istifadə olunur. Bərk polisiloksanlardan isə elastomer kimi istifadə edirlər.

### 6.3. Polikondensləşmə reaksiyalarının aparılma üsulları.

Polikondensləşmə reaksiyaları praktiki aşağıdakı praktiki aşağıdakı üsullarla aparılır.

1. Ərintidə polikondensləşmə
2. İki fazanın səthində polikondensləşmə
3. Həlledicidə polikondensləşmə
4. Bərk fazada polikondensləşmə

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

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

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

Fazaların toxunma səthində aparılan polikondensləşmədə alınan polimer mühitdən çıxarıldığına və ayrılan əlavə maddələr fazalardan birinə keçərək tutulduğuna görə reaksiya yalnız bir istiqamətdə polikondensləşmə istiqamətində gedir. Ona görə də fazalararası polikondensləşmə tarazılıqda olmayan prosesdir. Bunun nəticəsidir ki, fazaların ayrılma səthində polikondensləşmə başqa üsullarla sintez oluna bilməyən polimerlərin ( Məsələn, lif əmələ gətirən texniki davamlı polimerlər) alınması üçün çox əlverişlidir. Bu üsuldan sənaye əhəmiyyətli bir çox polimerlərin alınması üçün istifadə edilir.

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

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

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

## Mühazirə Mövzusu- 12. **REAKSİYALARI.**

## **POLİMERLƏRİN KİMYƏVİ**

Məlum polimerlərdən yeni polimerlər almaq üçün onların kimyəvi çevrilmə-lərini aparırlar. Bu yolla da zəncirə müxtəlif funksional qruplar daxil edirlər. Be- lə reaksiyalara sellülozanın sadə və mürəkkəb efirlərinin alınmasını, polivinil-asetatın hidrolizini, polietilenin xlorlaşmasını, doymamış mürəkkəb poliefirlərin tikilməsini, polisiloklanların reaksiyalarını və s. göstərmək olar. Bunlardan əlavə bu yolla blok və calaq birgəpolimerlər alınır.

Polimerlərdə kimyəvi reaksiyalar 2 cür olur.

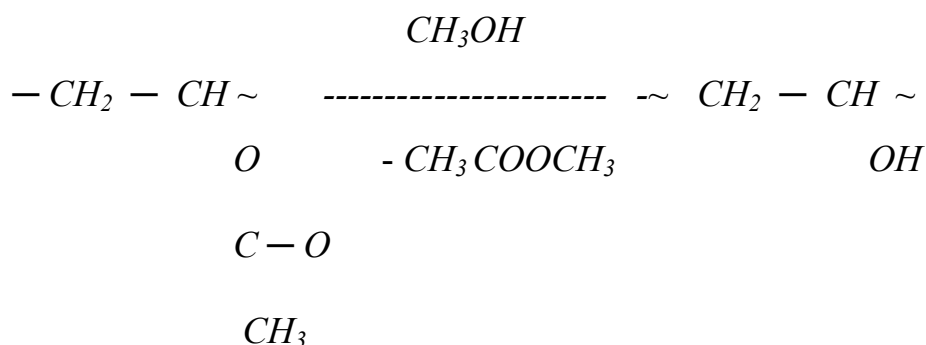
1. Polimerləşmə dərəcəsinin dəyişməməsi ilə gedən kimyəvi reaksiyalar.

Belə reaksiyalara polimeranaloji çevrilmələr deyilir.

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

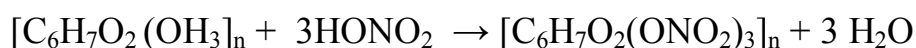
### Polimeranaloji çevrilmələr.

Polivinil spirtini monomerdən almaq mümkün olmur. Ona görə də polvinilase-tatın metanol və ya etanolla alkoqolizindən alırlar.

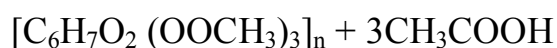
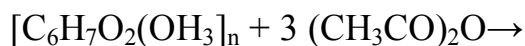


Polivinil spirti qiymətli polimerdir.

Sellülozaya turşularla, onların anhidridləri və xloranhidridləri ilə təsir etməklə sellülozanın mürəkkəb efirləri alınır ki, onlardan da müxtəlif sahələrdə geniş is-tifadə olunur.



Trinitrosellülozadan əsasən kinoplankaların alınmasında istifadə edilir.



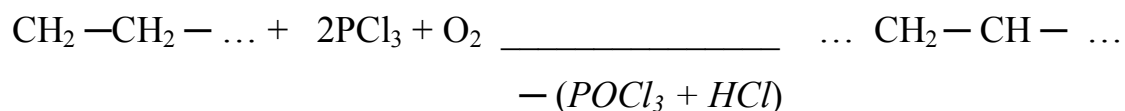
Alınan triasetilsellülozadan asetat liflərinin alınmasında istifadə edilir.



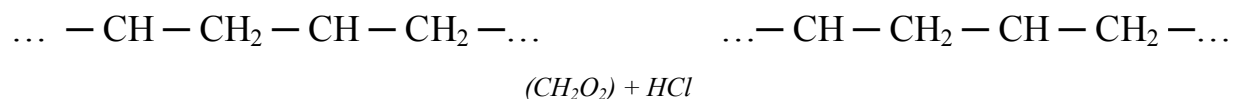
Alınan törəmədən viskoz liflərinin alınmasında istifadə olunur.

Polimerlərdə kimyəvi çevrilmə zamanı onların xassələri dəyişir.

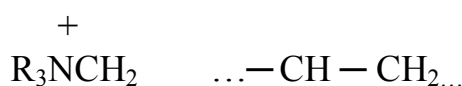
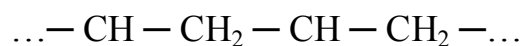
Polietilenin fosfoxlorlaşması zamanı nəinki kimyəvi aktivliyi, həmçinin onun davamlığı da artır.



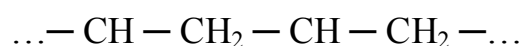
Bəzi sintetik polimerlərin polimeranaloji çevrilmələri böyük praktiki əhə-miyyət kəsb edir. Məsələn, stiolun divinilbenzolla birgəpolimerlərinin metilxlorlaş-ması və sonradan aminlərlə emalından **antinoidlər** alınır.

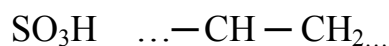


R<sub>3</sub>N



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





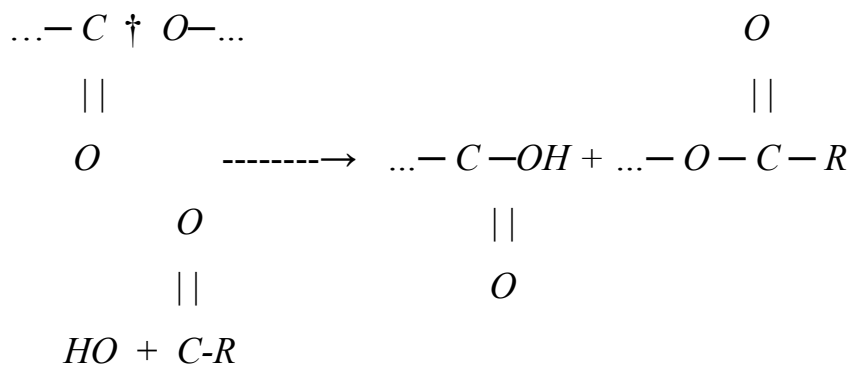
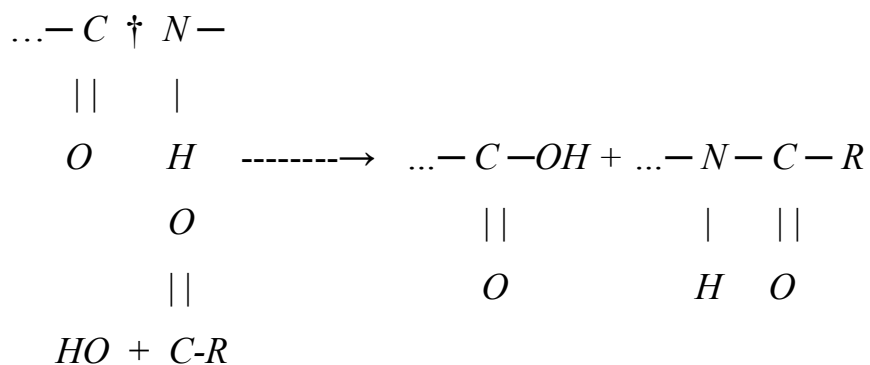
### Muhazirə Mövzusu- 13. MAKROMOLEKULYAR REAKSİYALAR

Macromolecular reaksiyalar da öz növbəsində 2 qrupa bölünür.

1. Polimerləşmə dərəcəsinin artması ilə gedən makromolekulyar reaksiyalar.

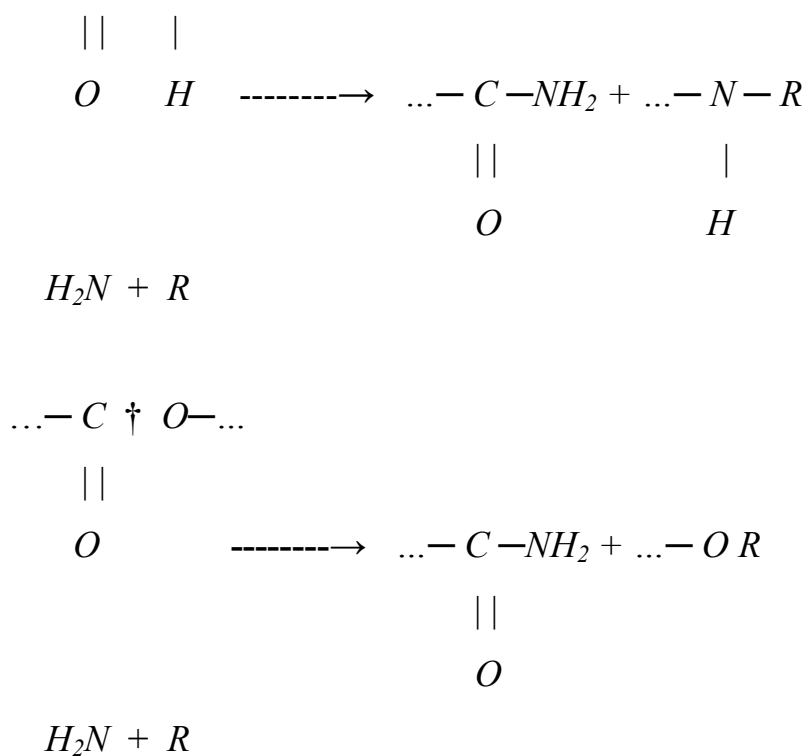
Belə reaksiyalara *destruksiya* reaksiyaları deyilir.

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

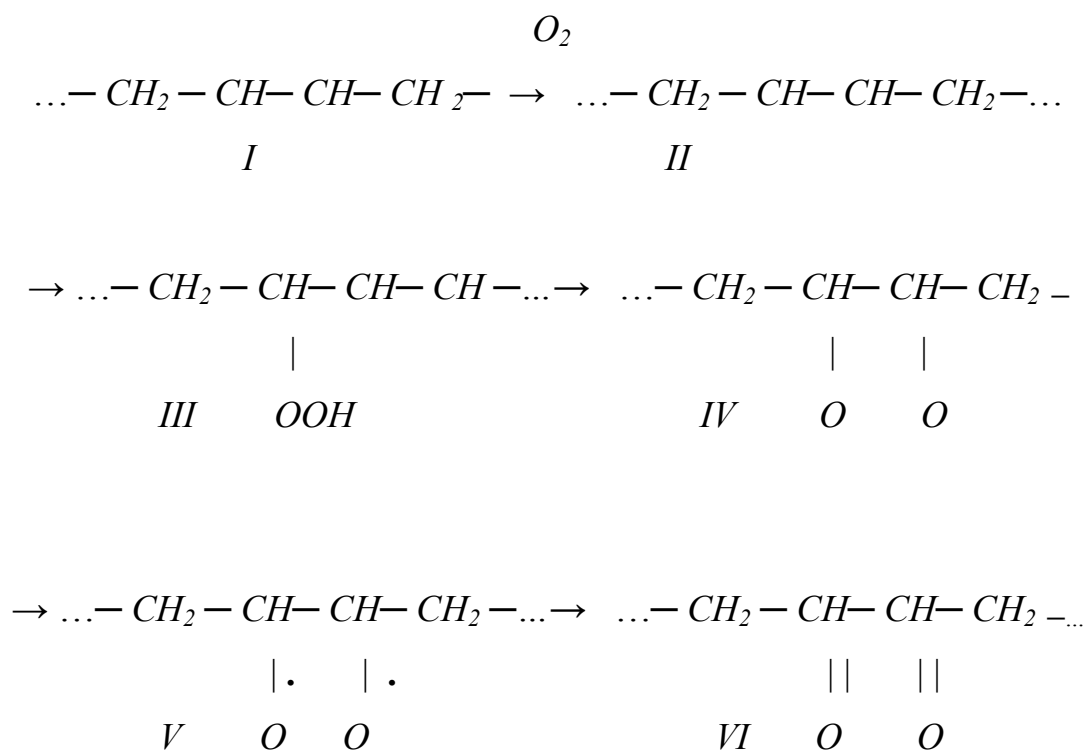


Aminlərin təsiri ilə baş verən destruksiya reaksiyaları isə *aminoliz* adlanır.





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



## **Plastik kütlələrin təsnifatı**

**Plastik kütlələr müxtəlif əlamətlərinə görə aşağıdakı kimi təsnif olunur.**

**1. Polimerlərin sintez üsullarına və onların mənşəyinə görə**

**a) zəncirvari polimerləşmə üzrə alınan yüksəkmolekullu birləşmələr əsasında plastik kütlələr. Bu qrupa əsasən poliiolefinlər (polietilen, polipropilen, polizobutilen həmçinin etilen və propilen birləşmələri) eləcə də zəncirvari polimerləşmə üzrə alınan polimerlər- polistriol, striolun birləşmələri, polivinilxlorid, flüorplastik və.s aiddir.**

**b) polikondensləşmə və pilləvari polimerləşmə əsasında alınan plastik kütlələr- fenoplastidlər, aminoplastidlər, poliefirlər, epoksid qatranları, poliamidlər, poliuretanlar.**

**c) təbii polimerlərin kimyəvi modifikasiyası əsasında alınan plastik kütlələr – selüloza efirləri əsasında materiallar.**

**d) müxtəlif üzvi maddələrin proqenetik destruksiyası üzrə alınan təbii neft asfaltı və qatranlar əsasında plastik kütlələr.**

**2. Standartlar, vahidlər və ölçü cihazı komitəsinin təsnifatına görə plastik kütlələr 18 qrupa bölünürlər.**

**3. 20<sup>0</sup>C fiziki-mexaniki xassələrinə görə plastik kütlələr aşağıdakı qrupa bölünürlər.**

**a) bərk plastiklər**

**b) yarımbərk plastiklər**

**c) yumşaq plastiklər**

**d) elastikər**

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

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

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

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

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

**5.Tətbiq sahəsinə görə plastik kütlələr 15 qrupa bölünür.Aşağıdakı əsas qruplaqrın adları verilir.**

**Ümumi xassəli plastik kütlələr ,(fenol-formaldehid qatranı)**

**Yüksək dielektrik xassəli plastik kütlələr(polietilen,polipropilen)**

**Konstruksion plastik kütlələr(bağlayıcı kimi termoreaktiv qatranlardan istifadə olunan təbəqəlimaterialları)**

**Friksion xassəli plastik kütlələr (tekstolitlər,ketinaks və.s)**

**Istilik izolyasiyası xassəli plastik kütlələr;**

**Istiyədavali plastik kütlələr**

**Istehsalatda plastik kütlələrin təsnifatı əsasən aşağıdakı əlamətlərə görə verilir.**

**a)bağlayıcının təbiətinə görə**

**b)istifadə olunan xammala və doldurucuya(aşqara) görə**

**c)tətbiq sahələrinə görə**

**qeyd etmək lazımdır ki,aşqarın növünə görə belə növ plastik kütlələr xəlitlə və təbəqəli plastik kütlələrə ayrılır.**



**Xəlitə plastiklər tozşəkilli və lifli olurlar.Xəlitə və təbəqəli plastiklərə üzvi və mineral aşqarlar qatılır.**

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

### **Plastik kütlələrin tərkibi**

**Plastik kütlələr tərkibcə birfazlı və çoxfazlı material ola bilər.Onlar çox az hallarda təkə polimer maddələrdən ibarət olur.Əksərən plastik kütlələr polimer maddələrlə birlikdə müxtəlif nisbətlərdə götürülmüş 3 əsas maddənin qarışığından istehsal edilir.Plastik kütlələrin əsas tərkibi təbii süni və sintetik polimerlər aşqarlar(doldurucular)və plastifikatorlardan ibarətdir.Bunlardan əlavə plastik kütlələrin tərkibində stabilizator,bərkidicilər,yağlayıcılar,rəngləyicilər fungisidlər(kif və bakteriyaların təsirindən qorunmaq üçün) antioksidləşdiricilər və xüsusi kimyəvi əlavələr daxil edilir.Plastik kütlələrin əsasını yüksəkmolekullu üzvi birləşmələr,təbii qatranlar və s. təşkil edir.**

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

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

**Aşqar kimi asbest,şüşə,lif dudu,müxtəlif parçalar,ağac yonqarı,kağız,kvars,talk,ağac,ağac unu,pambıq slyuda və s.istifadə edilir.**

**Slyuda,kvars,asbest kimi mineral aşqarlar plastik kütlələrin mexaniki xassələrini yüksəldir.Yeri gəlmişkən qeyd edəkki ağac yonqarının plastik kütləyə zərbə özlülüyünü yüksəltməklə bərabər onun iqtisadi effektivliyində təmin edir.**

Slyuda, kvars, asbest kimi mineral aşqarlar plastik kütlələrin plastikliyini eləcə də elastiliyini artırmaqla, emal və istismar şərtlərini yaxşılaşdırır. Plastifikatorlar aşağıdakı tələbatları ödəməlidirlər:

1. Polimerlərdə qarışa bilmək qabiliyyətinə malik olmalı yəni davamlı kompozisiyalar əmələ gətirməlidir.

2. Az uçucu rəngsiz və iysiz olmalıdır.

3 Normal aşağı temperaturlarda plastikləşmə təsiri göstərmək qabiliyyətinə malik olmalıdır.

4 Kimyəvi davamlı olmalıdır.

5. İqtisadi cəhətdən əlverişli olmalıdır və s.

Plastifikatorların ekseriyyəti üzvi birləşmələrdir. Plastifikatorlar maye, bərk və yarımbərk olurlar. Plastifikator kimi dimetilftalan, dibutilftalan, tributilftalan, trifenilfosfat, trikresilfosfat və başqalarından istifadə edilir.

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

Boyaq maddələri. Polimer materiallarını rəngləyə bilən maddələrə boyaq maddələri deyilir. Boyaqlar üzvi və qeyri üzvi olmaqla 2 yerə bölünür. Plastik kütlələri rəngləmək üçün istifadə olunan boyaq maddələri aşağıdakı kimi göstəricilərə malik olmalıdır.

a) İşığın və atmosfer faktorlarının təsirinə davamlı

b) İstiyə davamlı

c) Kimyəvi fizioloji cəhətdən təsirsiz;

d) Miqrasiyaya davamlı və s.

Rəngli plastik kütlələri hazırlamaq üçün üzvi boyaqlar işlədilir. Üzvi boyaqlar 2 sinifə bölünür üzvi piqmentlər həllolunan boyaqlar. Üzvi

**laklar, azopiqmetlər, azolaklar, ftalosianin piqmentləri, plastik piqmetlər və s. üzvi piqmetlər sinifinə aiddir.**

**Həllolan üzvi boyaqlar bəzi plastik materialları rəngləmək üçün istifadə edilir. Qeyri üzvi piqmetlər rənglərinə görə aşağıdakı qrupa bölünür:**

- a) Ag**
- b) Sari çəhrayı və qırmızı**
- c) Göy, bənövşəyi və yaşıl**
- d) Qara**

**Onlar üzvi həlledicilərdə və polimerlərdə həll olma istiliyin, işığın və atmosferin təsirinə qarşı davamlılığına görə üzvi polimerlərdən üstüdürlər.**

**Ağ piqmetlər (TiO<sub>2</sub>, ZnO) ağ rəngdə plastik kütlə hazırlanmasında istifadə olunur.**

**Sarı Çəhrayı və qırmızı rəngli piqmentlər əsasən Cd və Fe birləşmələridir. Onlardan da müvafiq rənglərdə plastik kütlələrin alınmasında istifadə edilir.**

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

**Ümumiyyətlə qeyri-üzvi piqmentlər yüksək fiziki mexaniki xassələrə malik olduğundan özlərinə geniş tətbiq sahələri tapmışdır.**

**Bərkidici maddələr. Bağlayıcı termoplastik qatran olan plastik kütlə hazırlanıqda onun tərkibində xüsusi bərkidici maddə qatılır. Çünki termoplastik qatran qızdırıldıqda bərkidicinin təsiri altında sürətlə bərkiyir. Bərkidici kimi urotropindən (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>), paraformadan (HO-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-OH) və s. geniş istifadə edilir.**

#### **Plastik kütlələrin xassələri**

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

**Müasir mexanikani plastik kütləsiz təsəvvür etmək mümkün deyil.Hətta metaldan fərqli olaraq plsastik kütlədən hazırlanmış polietilen borular,içərisində su donduqda asanlıqla gəmşlənir və buz əridikdə yenidən sıxılıb əvvəlki vəziyyətə düşürlər .Bu borular hidravlik itkiləri 40% azalır,işləmə müddətləri isə metal borulara nisbətən artıqdır.Onların turşu və qələvilərə,eləcədə korroziyaya,köhnəlməyə və yeyilməyə davamlılığı ən mühüm xassəsidir.**

**Plastik kütlələrin bir sıra fiziki- mexaniki xassələri haqqında aşağıdakı məlumat verilir.**

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

**Müxtəlif aşqarlı plastik kütlələrin xüsusi çəkiləri bir-birindən daha çox fərqlənir.Penoplastiklərin xüsusi çəkisi $0,01\text{q/sm}^3$  -ə yaxın olur.Ümumiyyətlə plastik kütlələr alüminium nisbətən 4-6dəfə,qara metallara nisbətən isə 10 dəfə yüngüldür.**

**İstilikkeçirmə və isdidəngenişlənmə əməli və isdiyədavamlıq.Plastik kütlələr istiliyi pis keçirilər.Onların istilikkeçirmə əmsalı kiçik olub metallara nisbətən orta hesabla 500 dəfə azdır.**

**Plastik kütlələrin istilik keçirmə əmsalının artırılması onun tərkibinə daxil olan mineral aşqar və ya qrafitin miqdarı ilə əlaqədardır.Plastikkütlələrin isdidəngenişlənmə əməli metallardan fərqlənir.**

**Plastik kütlələr mənfi  $195^{\circ}\text{C}$ -dən müsbət  $300^{\circ}\text{C}$ -dək temperatura davamlı olur.**

**İstiyədavamlılıq məmulatın preslənmə rejimlərinin nə dərəcədə nə düzgün olduğunu göstərə bilir.Ümumiyyətlə preslənmə temperaturun və vaxtının artırılması isdiyədavamlılığın artırlmasına səbəb olur.**

**Dielektrik sabiti.Kondensatorun örtüyü arasındakı havanı dielektriklə əvəz etdikdə onun tutumunun neçə dəfə artdığını göstərən kəmiyyətə deyilir.**

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

**Su,yağ və benzin təsirinə davamlılıq.**Belə davamlılıq plastik kütlələrin müəyyən vaxt içərisində hər hansı bir mühitdə qaldıqdan sonra çəilərinin dəyişməsi ilə xarakterizə olunur.Su yağ benzinin təsirinə davamlılıq xassəsi daha yüksək olan plastik kütlələr vardır.

**Yığışma xassəsi.**Əsas göstərici xassələrdən biri də plastik kütlələrin yığışmaxassəsidir.Müxtəlif plastik kütlələrin yığışma xassəsidir.Müxtlif plastik kütlələrin yığışması 0,3%-dən 2%-dək dəyişir.

**Plastik kütlələrin köhnəlməsi.**Plastik kütlələrin köhnəlmə xassəşionların uzun müddət ərzində müxtəlif temperatur,kimyəvi və başqa amillərin təsirindən əvvəlki fiziki- mexaniki xassəsinin dəyişməsi ilə xarakterizə olunur.

**Köhnəlməyə səbəb olan amillərə yüksək və aşağı teperaturu,suyun və rütubətin təsirini və normal temperaturda atmosfer şəraitində qalma müddətini göstərmək olar.**Plastik kütlələr yüksək temperatur şəraitində saxlanıldıqda və ya suda qaldıqda onların fiziki-kimyəvi və mexaniki xassələrinin pisləşməsi müçahidə olunur.Köhnəlmənin qarşısını almaq üçün polimerlərə ingibitorlar qatirlar.

**Plasrik kütlələr hava oksigeni,ozon və günəş şüasının təsirindən qorunmaq üçün ona antioksidləşdiricilərin daxil edilməsi böyükəhəmiyyət kəsb edir.**

**Axıcılıq xassəsi.**Plastik kütlələri axıcılıq xassəsi oların metal formaya temperatur və təzyiq altında yayılıb axma qabiliyyətinə malik olmaları ilə xarakterizə edilir.

**Yüksək və zəif axıcılıq xassəsi plastik kütlədən məmulat hazırlandıqda qəlibləmək prosesinə pis təsir göstərir.**

**Friksion və antifriksion xassələri.**Plastik kütlələrin bəziləri kişik sürtünmə əmsalına malikdir.Kiçik sürtünmə əmsalına malik olan bu plastik kütlələr eyni zamanda sürtünməyə qarşı davamlı olurlar.Plastik kütlələr yüksək sürtünmə əmsalına malik olduqda onlar friksion materialı kimi tətbiq edilir.

**Plastik kütlələrin mexaniki xassələri.**Plastik kütlələr dartılmaya,sıxılmaya,statik əyilmədə möhkəmlik hədləri xüsusi zərbə özlülüü və bərkliyi ilə xarakterizə oluna bilər.Möhkəmlik həddi 2-800MP arasında dəyişir.

**Polimerlərin tərkibində aşqar,plastifikator bərkidici kimi maddələrin qatılması onların mexaniki xassələrinə tələb olunan hədlərdə dəyişməyə imkan verir.Çox zaman aşqarın növü,miqdarı,möhkəmliyi və molekulların səmtləşməsi bütünlükdə hazır materialın mexaniki xassələrini müəyyən edir.Məsələn,plastik kütlənin mexaniki xassəsinə aşqarın göstərdiyi təsir aşağıdakı misalda göstərmək olar.Fenol-formaldehid qətranı əsasında alınmış plastik kütlənin xassələri aşqarın növündən asılı olaraq geniş hədlərdə dəyişir.Plastik kütlənin fiziki-mexaniki xassəsinə tempertaur kəskin təsir göstərir.Dartılmada,sıxılmada,statik əyilmədə möhkəmlik həddi və bərkliyi azalır.Xüsusi zərbə özlülüyün dəyişmə xarakteri isə plastik kütlənin növündən asılıdır.**

Mühazirə Mövzusu-15

## KİMYƏVİ LİFLƏR.

### LİFLƏR HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT.

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

İlk dəfə süni yolla ipəyin alınması XIX əsrin ortalarında tədqiq edilmişdir.Təbii ipəyin tədqiq zamanı müəyyən edilmişdir ki, onun əsas kimyəvi tərkibi karbon, hidrogen, oksigen və azot atomlarından təşkil olunmuşdur.Tut yarpağının tərkibi isə sellülozadan ibarətdir.

Lif əmələ gətirən yüksəkmolekullu birləşmələrin əksəriyyəti xətti quruluşa malikdirlər.Çoxşaxələnmiş və torvari polimerlərdən lif almaq olduqca çətindir.Demək olar ki, hal hazırda istehsalı pambıqdan sonra ikinci yeri tutur.Belə ki, kimyəvi liflər təbii liflərə nisbətən ucuz başa gəlir, istehsalına az əmək sərf olunur və keyfiyyətə üstündür.Bu növ liflərin keyfiyyətini istənilən kimi dəyişdirmək mümkündür.Kimyəvi liflərin üstün cəhətlərindən aşağıdakı bəzi xassələri də göstərmək olar.Onlar davamlıdır ,yumşaqdır, elastikdir , incədir, asan boyanır, rəngi gec solur , ütüləmək lazım gəlmir ,asan yuyulur, çox çirk götürmür ,köhnəlmir və.s.Onu da qeyd etmək lazımdır ki, təbii liflərin təbii yun, təbii ipək ,kətan, kəndir, azbest kimi az sayda növləri vardır.Ancaq kimyəvi liflərin nitron ,poliakrilonitril, naylon,teflon ,lavsan və.s.

çoxsaylı növləri məlumdur və onların çeşidi daha da artmaqdadır. Kimyəvi liflər müxtəlif ölkələrdə sənaye miqyasında müxtəlif adlar altında istehsal edilir.

### KİMYƏVİ LİFLƏRİN TƏSNİFATİ.

Kimyəvi liflər - təbii və sintetik yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyəvi üsulla işlənməsindən alınan liflərə deyilir. Əhalinin və inkişaf edən texnikanın lifli materiallara olan tələbatı artdıqca, lifli materialların çatışmamazlığı kəskin surətdə hiss olunmağa başladı. Beləliklə də lifləri kimyəvi yolla almaq zərurəti meydana çıxdı. Demək olar ki, xammal mənbələrinə və istehsalından asılı olaraq kimyəvi liflər iki böyük yerə süni və sintetik liflərə (qeyri-üzvi birləşmələrdən alınan liflər də kimyəvi liflərdir) bölünür.

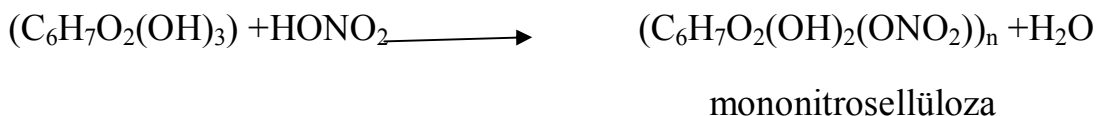
Təbii yüksəkmolekullu birləşmələrin (sellüloza və zülal maddələr) kimyəvi işlənməsindən alınan yeni növ liflərə süni liflər deyilir.

Monomer molekullarının polimerləşməsi və polikondensləşməsi nəticəsində alınan sintetik yüksəkmolekullu birləşmələrdən istehsal edilən liflərə sintetik liflər deyilir. Sintetik liflərdə makromolekulun quruluşundan asılı olaraq karbozəncirli və heterozəncirli liflərə bölünür.

### SÜNİ LİFLƏR.

Süni liflərin alınması üçün əsas xammal mənbəyi sellüloza (ağac içi, qarğıdalı qıçası, çiyid qabığı, saman, qamış, pambıq və.s.) və zülal (süd, soya, noxud və.s.) maddələrdir. Süni liflərin nitroipək, mis-ammonyak, asetat, viskoz, süd, zein, soya və noxud lif növləri vardır.

Nitrosellülozanın alınması reaksiyası aşağıdakı kimidir.



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

### SİNTETİK LİFLƏR.

İstənilən xassəli süni lifləri sənayedə almaq həmişə effektiv olmur. Lakin istənilən xassəli, yüksək kimyəvi və termiki ,yanmaya qarşı davamlı lifləri almaq lazım gəlir. Hazırda liflərin 20% dən çoxunu sintetik liflər təşkil edir.

Sintetik liflər təbii və süni liflərə nisbətən möhkəm və elastikdir. Mikrooqanizimlərin təsirindən parçalanırlar, incə, nazik və bəziləri kimyəvi reagentlərin təsirinə qarşı davamlıdır.

Sintetik liflər polimerlərin makromolekul zəncirinin tərkibinə əsasən aşağıdakı qrupa bölünürlər.

1. Karbozəncirli liflər. Makromolekul zənciri yalnız karbon atomlarından ibarət olan polimerlərdən alınan liflərə karbozəncirli liflər deyilir.

2. Heterozəncirli liflər. Makromolekul zəncirində karbon atomlarından başqa azot, oksigen və s kimi elementlər olan polimerlərdən alınan liflərə heterozəncirli liflər deyilir.



