

1. POLIMERLƏR HAQQINDA ƏSAS ANLAYIŞLAR

Polimer dedikdə kiçik molekulda hər hansı kimyəvi maddə molekulunun bir-birilə kimyəvi rabitə vasitəsilə birləşərək əmələ gətirdiyi yüksək molekul kütləsinə malik maddə başa düşülür.

Hər böyük molekul kütləli maddə polimer deyildir. Məsələn, elə zülallar - fermentlər vardır ki, onlar çox yüksək molekul kütləsinə malikdirlər, lakin təkrarlanan elementar hissə olmadığından onları polimerlər sinfinə aid etmək olmaz.

Tərkibindəki atomlardan asılı olaraq polimerlər - üzvi, qeyri-üzvi və elementarüzvi olmaqla üç qrupa bölünürlər. Üzvi polimerlər həyatın əsasını təşkil edən "üzvi" atomlardan (H, O, C, N, S) təşkil olunur. Qeyri-üzvi polimerlər "qeyri-üzvi" atomlardan ibarət olur. Məsələn: Silisiumdan təşkil olunan şüşə, kvars.

Həm "Qeyri-üzvi", həm də "üzvi" kimyəvi elementlərdən təşkil edilən polimerlər elementarüzvi polimerlər adlanırlar.

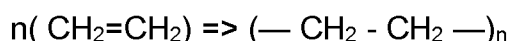
Biz əsasən üzvi polimerlərə baxacağıq. Bunların da ən sadə, klassik nümunəsi polietilendir. *Polietilen* - adından göründüyü kimi etilenin ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) polimerləşməsindən alınır.

Etilen doymamış karbohidrogendir və asanlıqla bir-birilə birləşmə reaksiyasına girir:



Daha sonra, yaranan butilen molekulda ilkin etilen və ya yeni yaranan butilen molekulaları ilə yenidən reaksiyaya girə bilər. Bu zaman üç və dörd etilen molekulda qalıqından ibarət birləşmələr yaranır ki, bunlara da trimer və ya tetramer deyilir. Bu baxımdan etilen polietilenin monomeri, butilen isə dimeri adlanır.

Ümumiyyətlə, monomer və manqa anlayışları bir-birinə çox oxşasalar da nisbətən fərqli anlayışlardır, belə ki, monomer polimerin yarandığı kiçikmolekulda birləşmədir, manqa isə polimerdə təkrarlanan hissədir - monomerin qalıqıdır. Bunları nəzərə alaraq polietilenin polimerləşmə reaksiyasını aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Polimer molekulunda manqanın neçə dəfə təkrarlandığını göstərən n ədədi *polimerləşmə dərəcəsi* adlanır.

Polimerləşmə dərəcəsi n -in, manqanın molekul kütləsi M_m -ə hasili polimerin

molekul kütləsini (M_p) verir.

$$M_p = n \cdot M_m$$

n -in qiyməti bir neçədən başlayaraq on minlərlə və daha çox ola bilər. Polimerləşmə dərəcəsi böyük olan polimerlərə yüksəkmolekullu polimerlər, kiçik olan polimerlərə isə *oligoqomerlər* deyilir. Yüksəkmolekullu polimerlərin molekul kütləsi 10^4 - 10^6 tərtibindədir.

Oliqomerlər hələ polimerlik xüsusiyyəti daşıyırlar. Oliqomerlərin n -in hansı qiymətində polimerə keçməsi monomerin təbiətindən asılıdır. Yəni bəzi oliqomerlər n -in bir neçə ona bərabər qiymətində polimerlik xüsusiyyətləri göstərir, bəziləri isə n -in bir neçə yüzə bərabər qiymətində polimerə çevrilirlər. Oliqomerin polimerə çevrilməsi həm də monomerin molekul kütləsindən asılıdır, monomer molekul kütləsi böyük olduqca oliqomerin polimerə çevrilməsi n -in daha böyük qiymətində baş verir.

2. POLİMERLƏRİN KLASSİFİKASIYASI

Polimerlərin təsnifatına müxtəlif aspektlərdən yanaşmaq olar. Məsələn, polimer monomerinin hansı atomlardan təşkil olunması baxımından polimerlər üzvi, qeyri-üzvi və elementar-üzvi kimi 3 qrupa bölünürlər.

Polimerlər eyni tip monomerlərdən və ya müxtəlif tip monomerdən təşkil oluna bilər. Əgər polimer makromolekulu eyni monomerdən ibarətdirsə belə polimerə *homopolimer* deyilir. İki və daha çox müxtəlif monomerdən yaranmış polimerlər *sopolimer* adlanırlar.

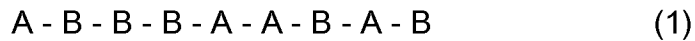
Monomerin bir-birilə birləşmə ardıcılığına görə polimerlər xətti, şaxəli, torşəkilli kimi 3 yerə bölünürlər.

Xətti polimerlərdə monomerlər bir-birinə xətt boyunca birləşirlər.

Şaxələnmiş polimerlərdə polimer zəncirinin müəyyən yerlərində monomerə yan qrupların birləşməsi hesabına yeni xətti polimer molekulunu birləşir və polimer molekulunu şaxələnmiş formaya gəlir.

Torşəkilli (üçölçülü fəza toru) adlanan polimer molekullarında şaxələnmiş molekullar bir-birilə yan zəncirlərin vasitəsilə tikilirlər və müəyyən 3 ölçülü fəza sturukturu əmələ gətirirlər.

Sopolimerlərdə müxtəlif tip monomerlərin bir-birilə birləşməsi nizmasız qaydada (tesadüfi) və ya nizamlı qaydada ola bilər. 1-ci halda sopolimer statistik və ya qeyri-müntəzəm adlanırlar. 2-ci halda isə sopolimer müntəzəm adlanırlar.



Polimerin əsas zəncirdəki atomların təkrarlanmasına görə də polimerlər *homozəncirli* və *heterozəncirli* polimerlərə bölünürlər. Əgər əsas zəncirdə eyni atomlar, məsələn karbon atomları durarsa belə quruluş homozəncirli polimer (C atomu halında karbozəncirli polimer) adlanır.

Heterozəncirli polimerlərdə əsas zəncirdə duran atomlar müxtəlif olurlar.

Polimer makromolekulu daxilindəki kimyəvi rabitələrin polyar və ya qeyri-polyar olmasından asılı olaraq polimerlər məhlulda dissosiasiyaya məruz qala bilərlər. Əgər polyar rabitənin olması səbəbindən polimer məhlulda dissosiasiyaya uğrayaraq elektrik yükü kəsb edərsə, belə polimer polyar polimer adlanır və bu polimer molekulları məhlulda polion şəklində olurlar. Qeyri-polyar polimerlər məhlulda yüksüz-neytral olurlar.

Polimerdə olan bütün makromolekulların hamısının eyni sayda monomerdən təşkil olunub-olunmadığından asılı olaraq polimerlər monomolekulyar və polimolekulyar olaraq iki qrupa bölünürlər. Əksər polimerlər polimolekulyardır, yəni həmin polimerin molekulları müxtəlif uzunluqlardadır və bu polimerin molekul kütləsi dedikdə orta molekul kütlə başa düşülür. Kimyəvi yolla alınan polimerlərin hamısı polimolekulyardır və bunun da səbəbi kimyəvi reaksiyanın statistik xarakterə malik olmasıdır.

Canlı orqanizmlərdəki polimerlər (biopolimerlər) əksər hallarda monomolekulyardır. Yəni, onların hamısının molekul kütləsi (polimer zəncirinin uzunluğu) eynidir. Bunun da səbəbi ondan ibarətdir ki, biopolimerlər müəyyən bioloji funksionallığa malikdirlər və orqanizm onları gendə yazılmış xüsusi proqram əsasında sintez edir. Əgər bu sintez müəyyən səbəblərdən, məs., radiasiya səbəbindən təhrif olunarsa biopolimer biofunksionallığını itirir və orqanizm ən yaxşı halda xəstələnir.

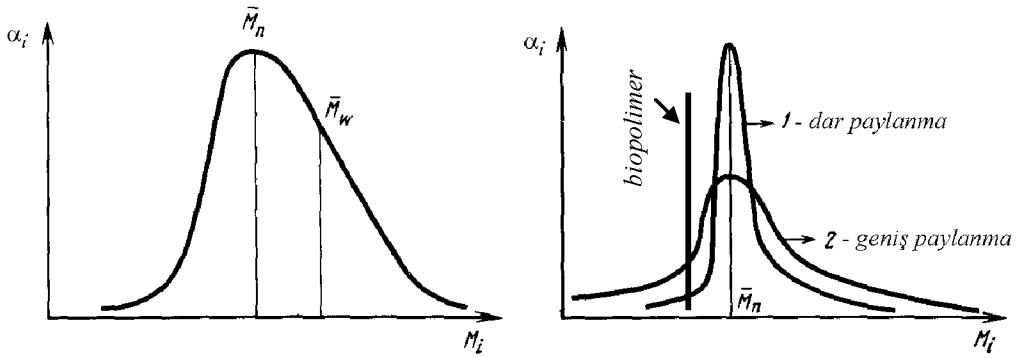
3. MOLEKUL KÜTLƏYƏ GÖRƏ PAYLANMA ƏYRİSİ

Qeyd edildiyi kimi, əksər polimerlər polimolekulyardır, yəni həmin polimerin molekulları müxtəlif sayda monomer qalıqlarından təşkil olunmuşlar və bu səbəbdən onların molekul kütlələri və uzunluqları müxtəlifdirlər. Tutaq ki, hər hansı polimer nümunəsi *i* dəfə müxtəlif molekul kütləli *fraksiyalardan* (hissələrdən) ibarətdir və

nümunədə N_1 dənə makromolekulun molekul kütləsi M_1 , N_2 dənə makromolekulun molekul kütləsi M_2 , N_3 dənə makromolekulun molekul kütləsi M_3 , və N_i dənə makromolekulun molekul kütləsi M_i -dir. Hər hansı molekul kütləsinə (M_i) malik molekulaların sayının (N_i) makromolekulların ümumi sayına ($N = \sum N_i$) olan nisbəti

$$\alpha_i = N_i / N$$

verilmiş molekul kütləli makromolekulların nisbi payını göstərir. Adətən, hər hansı polimer maddəsində molekulaların nisbi payının molekul kütləsindən asılılığı (molekul kütləsinə görə paylanma) əyrisi şəkil 1-dəki (a və b) kimi olur. Molekul kütləsinə görə



Şəkil 1a və 1b

paylanmanın bu cür xarakteri polimerləri kiçikmolekullu birləşmələrdən fərqləndirən əlamətlərdən biridir. Polimer maddəsində ona görə makromolekulların molekul kütlələri müxtəlifdirlər ki, polimerin sintezi, polimerləşmə reaksiyası statistik xarakterə malikdir.

Polimerləşmənin şəraitindən və monomerin kimyəvi təbiətindən asılı olaraq verilmiş polimer nümunəsində olan makromolekullar molekul kütləsinə görə bir-birlərindən az və ya çox fərqlənə bilirlər. Birinci halda molekul kütləyə görə paylanma əyrisi ensiz, dar formalı, ikinci halda isə enli, geniş formalıdır (şəkil 1b).

Təbii polimerlərdə - biopolimerlərdə bütün makromolekullar eyni uzunluğa, eyni kütləyə malikdirlər. Bunun da səbəbi onların hüceyrə səviyyəsində, mikroskopik səviyyədə gəndə yazılmış proqram əsasında sintez olunmalarıdır. Ona görə də biopolimerlərdə molekul kütləyə görə paylanma əyrisi standart mənada yoxdur və belə "əyri" şəkil 1b-də molekul kütləsinin konkret qiymətinə uyğun yerdə şaquli qaldırılmış düz xətt kimi göstərilə bilər.

4. M_n və M_w . POLİDİSPERSLİK DƏRƏCƏSİ

Polimerlərin molekullarının molekul kütlələri müxtəlif olsa da, hər hansı polimer nümunəsini molekul kütləsinin müəyyən orta qiyməti ilə xarakterizə etmək mümkündür. Qəbul edilmə formasına görə molekul kütləsinin müxtəlif iki əsas orta qiymətindən istifadə edilir: və ortaədədi və ortaçəki molekul kütləsindən.

Ortaədədi molekul kütləsi müxtəlif molekul kütləli makromolekulların sayına görə

ortalamadan hesablanır:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{N} = \sum_i \alpha_i M_i$$

Ortaçəki molekul kütləsi isə müxtəlif molekul kütləli makromolekulların kütləsinə

görə ortalamadan tapılır:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i m_i M_i}{m} = \sum_i \beta_i M_i,$$

burada $m_i = N_i M_i$ molekul kütləsi M_i olan bütün molekulların kütləsidir, $m = \sum_i m_i$

polimer nümunəsinin kütləsidir, $\beta_i = \frac{m_i}{m}$ isə i -nci fraksiyanın nisbi kütlə payıdır.

Müəyyən edilmişdir ki, ortaçəki molekul kütləsi həmişə ortaədədi molekul kütləsindən böyükdür (şəkil 1a): $M_w > M_n$. Molekulyar kütləyə görə paylanma əyrisi enli olduqca, yəni, nümunədə olan molekulyar kütlə müxtəlifliyi daha geniş spektrə malik olduqca M_w / M_n nisbətinin qiyməti daha böyük olur. Ona görə də $\omega = \frac{M_w}{M_n}$

nisbəti kimi təyin edilən kəmiyyət polimer nümunəsinin *polidisperslik dərəcəsi* qəbul edilmişdir. Aydındır ki, biopolimerlərdə $M_w = M_n$ olduğundan $\omega = 1$, yəni polidespersliyin olmadığı halda $\omega = 1$ qiymətini alır. Qalan hallarda ω -nın qiyməti 1-dən böyük olur və konkret nə qədər böyük olması polimerləşmə reaksiyasının getmə şəraitindən – temperaturun qiymətindən, onun sabit qalmasından, katalizatorun mövcudluğundan və tipindən, reaksiyanın sürətindən və s. asılıdır. Məs., polietilen və digər oxşar tip polimerlərin temperatur rejiminə ciddi nəzarət olunmaqla gedən polimerləşmə reaksiyalarında $\omega = 1,5 \div 2$ polidisperslik dərəcəsinə nail olmaq olar. Lakin, temperatur rejiminə zəif nəzarət olduqda $\omega = 2 \div 5$, heç bir nəzarət olunmadıqda isə $\omega = 5 \div 10$ qiymətləri alınır. Temperatur rejiminə nəzarət olunmamaqla şaxələnmiş polimer molekullarının alınması ilə gedən reaksiyalarda hətta $\omega > 20$ olması da mümkündür.

5. POLIMERLƏRİN MOLEKUL KÜTLƏSİNİN TƏYİN EDİLMƏ ÜSULLARI HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT

Polimerlərin molekul kütləsinin və molekul kütləyə görə paylanma əyrisinin müxtəlif təcrübi təyin edilmə üsulları vardır. Xüsusilə sintetik polimerlərdə molekul kütləsi anlayışı ortastatistik xarakter daşıdığından ortaədədi və ortaçəki molekul kütləsi anlayışlarını bir birindən fərqləndirirlər. Bundan başqa polimer məhlullarının özlülük ölçmələrindən təyin edilən molekul kütləsi anlayışı da vardır ki, bu da *ortaözlü molekul kütləsi* (M_n) adlanır. Molekul kütləsinə görə paylanma əyrisinin standart şəklində bu orta molekul kütlələri aşağıdakı sıra ilə düzülür:

$$M_n < M_n < M_w$$

Yəni, verilmiş polimer nümunəsinin ortaözlü molekul kütləsinin qiyməti ortaədədi və ortaçəki molekul kütlələrinin qiymətləri arasında yerləşir.

Ortaədədi molekul kütləsinin qiyməti elə təcrübi metodlarla təyin edilir ki, bu metodlarda makromolekullar “sayılır”, yəni, polimerin və onun məhlullarının hər hansı ölçülən xüsusiyyəti makromolekulların sayı ilə müəyyən olunur. Belə təcrübi metodlara misal olaraq osmometriyanı, krioskopiyanı, ebuloskopiyanı, kondensasiya zamanı istilik effektlərinin ölçülməsini və s. göstərmək olar.

Ortaçəki molekul kütləsinə isə işığın səpilməsi metodundan və sedimentasiya tarazlığı ölçmələrindən alınan nəticələrə əsasən təyin edirlər. Hər iki metodda ölçülən kəmiyyətlər (səpilən işığın intensivliyi və makromolekulyar hissəciklərin məhlulda çökmə sürəti) birbaşa makromolekulun ölçüsü, deməli molekul kütləsi ilə bağlıdır. Bu baxımdan həm ortaçəki molekul kütləsinə, həm də ortaədədi molekul kütləsinə təyinetmə metodları *birbaşa metodlar* adlanırlar.

Praktikada ortamolekul kütləsinə təyin etmək üçün birbaşa mütləq metodlarla yanaşı *dolay metodlardan* da geniş istifadə edilir. Dolay metodlarda molekul kütləsi əvvəlcədən məlum olan polimer fraksiyalarının göstərdiyi hər hansı fiziki, fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlər (kəmiyyətlər) ölçülür. Və ölçülən kəmiyyət – molekul kütlə asılılığına görə molekul kütləsi naməlum olan fraksiyanın molekul kütləsi hesablanır.

Dolay metodlardan ən geniş istifadə ediləni xarakteristik özlülük metodudur. Bu metodla molekul kütləsinin təyin edilməsi polimer məhlulunun xarakteristik özlülük adlanan kəmiyyəti ilə polimerin molekul kütləsi arasında asılılığı ifadə edən təcrübi Mark-Kun-Hauvink tənliyinə əsaslanmışdır:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

Burada K və α verilmiş polimer – həlledici cütü üçün sabit əmsallardır və molekul kütlələri əvvəlcədən məlum olan fraksiyaların $[\eta] \sim M$ asılığından hesablanır. Orta molekul kütləsinin bu metodla hesablanmış qiyməti, yuxarıda qeyd edildiyi kimi M_n və M_w -nin qiymətləri arasındadır. Hər hansı polimer nümunəsinin ortaözlü molekul kütləsi əksər hallarda M_n -dən təxminən 1,5 - 2 dəfə böyükdür, M_w -dən isə təxminən 1,5 - 2 dəfə kiçikdir.

6. ORTAƏDƏDİ MOLEKUL KÜTLƏSİNİN OSMOMETRİK METODLA TƏYİNİ

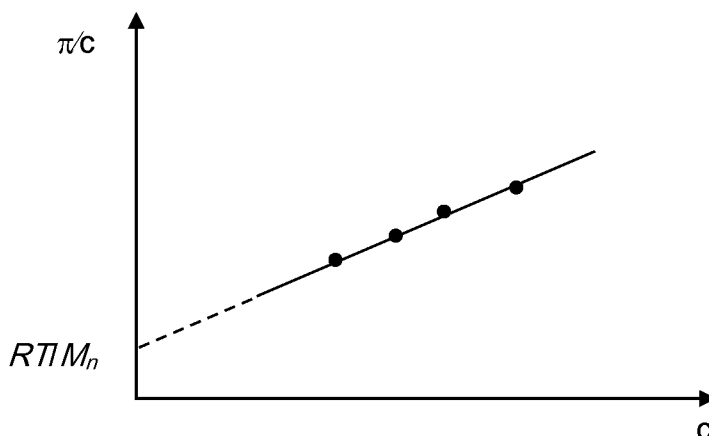
Bu metod müxtəlif konsentrasiyalı polimer məhlullarının osmotik təzyiqinin ölçülməsinə əsaslanmışdır. Bu metodun köməyi ilə molekul kütləsi 10 mindən 1 milyona qədər və daha artıq olan diapazonda molekulyar kütləni müəyyən etmək olar.

Vant-Hoff qanununa əsasən, polimer məhlullarının π osmotik təzyiqi həlledicinin və həll olan maddənin molekullarının quruluşundan asılı olmayıb, həll olmuş molekulların sayından asılıdır və polimer məhlulları üçün virial şəkildə ifadə olunur:

$$\pi/c = RT(1/M_n + A_2 \cdot c + A_3 \cdot c^2 + \dots)$$

Burada c - məhlulun konsentrasiyası (q/dl-lərlə ifadə olunur), A_2 və A_3 isə müvafiq olaraq ikinci və üçüncü virial əmsallardır; birinci virial əmsal $1/M_n$ -ə bərabərdir. Yüksək konsentrasiyalı olmayan məhlullar (1 q/dl-dən az) üçün A_3 və sonrakı əmsalları nəzərə almamaq olar.

Polimerlərin molekulyar kütləsi müəyyən etmək üçün xüsusi cihazlarda – osmometrlərdə dörd-beş müxtəlif konsentrasiyalı polimer məhlullarının osmotik təzyiqini ölçürlər və gətirilmiş osmotik təzyiqi (π/c) hesablayırlar. Daha sonra gətirilmiş osmotik təzyiqin konsentrasiyadan (c) asılılıq qrafikini qururlar. Eksperimental nöqtələrdən



keçirilən düz xəttin konsentrasiyanın sıfırıncı qiymətinə (ordinat oxuna) ekstrapolyasiyasından alınan qiymətdən polimerin ortaədədi molekul kütləsini hesablamaq olur:

$$(\pi/c)_{c \rightarrow 0} = RT/M_h \quad \Rightarrow \quad M_h = RT/(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$$

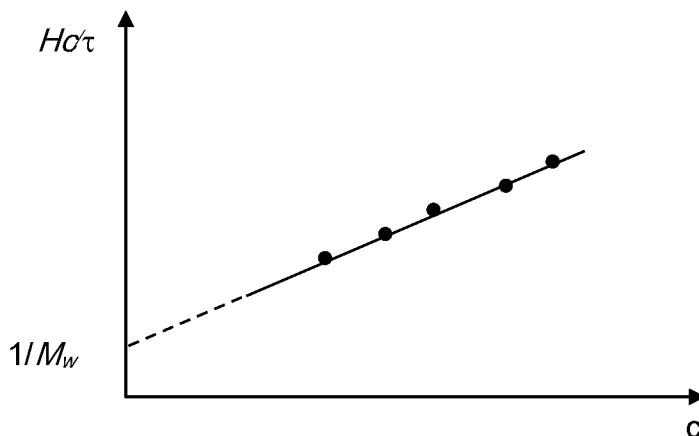
Qeyd edək ki, məhlulda osmotik təzyiqi ölçmək üçün yarım nüfuzedici pərdə ilə bir-birindən ayrılmış təmiz həlledici və polimer məhluluna salınmış iki müxtəlif kapilyarda yuxarı qalxan mayelərin (həlledici və məhlulun) hündürlükləri arasındakı fərqi (Δh) ölçmək lazımdır. Bu hündürlüklər fərqi osmotik təzyiq hesabına yaranır və onlar arasında

$$\pi = \Delta h \cdot \rho / 1033,3$$

kimə əlaqə vardır. Burada Δh santimetrlərlə, ρ q/sm³ ilə götürülmüşdür. Bu halda yuxarıdakı düsturla M_{π} -i hesablayan zaman qaz sabiti üçün $R = 82,056$ sm³·atm./(K·mol), temperatur isə Kelvinlərlə götürülməlidir.

7. ORTAÇƏKİ MOLEKUL KÜTLƏSİNİN İŞIĞIN SƏPİLMƏSİ METODU İLƏ TƏYİNİ

Bu metod polimer məhlulları tərəfindən səpilən işığın intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanıb və onun köməyi ilə molekulyar kütləsi 10 mindən 10 milyona qədər diapazonda olan polimerlərin ortaçəki molekulyar kütləsini təyin etmək olar. İşığın səpilməsi metodu ilə həm də makromolekulyar yumağın ölçülərini, makromolekulla həlledici molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir parametrlərini də hesablamaq mümkündür.



Mayelər və məhlullar tərəfindən işığın səpilməsi və udulması qanunlarından istifadə edərək aşağıdakı tənliyi almaq mümkün olmuşdur:

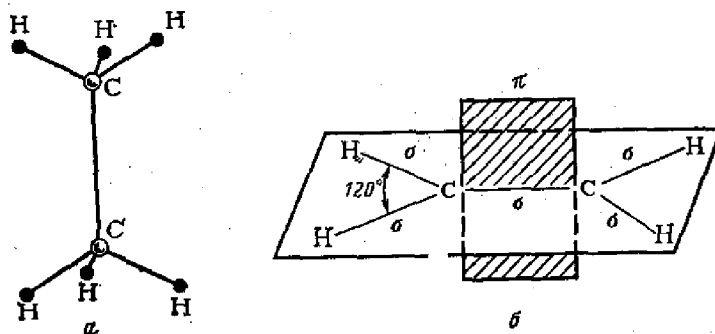
$$H \cdot c / \tau = 1/M_w + A_2 \cdot c$$

Burada H – həlledicinin sındırma əmsalından (n_0), polimerin təsir ilə məhlulun sındırma əmsalının dəyişməsindən (Δn) və səpilən işığın dalğa uzunluğundan (λ) asılı olan kəmiyyətdir; τ – məhlulun düşən işığı udması (zəiflətməsi) ilə bağlı olan kəmiyyətdir və *mühitin bulanıqlılığı* adlanır; A_2 – polimerin həlledici ilə qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən ikinci virial əmsaldır.

4-6 müxtəlif konsentrasiyalı polimer məhlulu üçün təcrübi olaraq H və τ təyin edilir və $H \cdot c / \tau \sim c$ koordinatlarında nöqtələr qurulur. Bu nöqtələrdən keçirilən düz $c \rightarrow 0$ olmaqla ordinat oxuna ekstrapolyasiya edilir. Düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parçanın uzunluğu ortaçaqi molekul kütləsinin tərs qiymətinə bərabər olur. Bu parçanın qiymətinin tərs qiyməti ortaçaqi molekul kütləsinə bərabərdir.

8. ETAN VƏ ETİLEN MOLEKULLARINDA DAXİLİ FIRLANMA. SİS VƏ TRANS İZOMERLİK

İstənilən maddənin molekulu dedikdə gözümüz önünə fəzada müəyyən nöqtələrdə yerləşən eyni və ya müxtəlif atomlar və bu atomlar arasında mövcud olan kimyəvi rabitələr gəlməlidir. Bu cür fəza düzülüşü molekulun strukturunu və ya *konfiqruasiyasını* müəyyən edir. Doymuş karbohidrogen olan etan və ikiqat rabitəyə malik doymamış karbohidrogen olan etilen molekulları timsalında dediklərimizi şərh edək (şəkil 1).

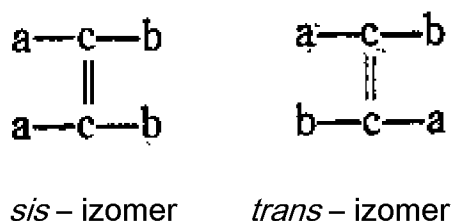


Şəkil 1

Şekillərdən göründüyü kimi, etan molekulunda karbon atomları hidrogen atomları ilə və bir-birilə kovalent σ -əlaqəsinə girirlər. Bu $H - C$ əlaqələrinin tetraedrik formada düzülüşünün yaranmasına səbəb olur. Həm də σ -əlaqələri arasındakı bucaq (valent bucağı) $109^{\circ}28'$ təşkil edir.

Karbon atomlarının bir-birilə ikiqat $C = C$ əlaqəsinə girdiyi etilen molekulunda əlaqənin biri adi kovalent (σ -) əlaqəsidir, digəri isə π -rabitədir. π -rabitəsinə uyğun elektron buludunun xüsusi konfigurasiyası σ -əlaqələrini fiksə olunmuş istiqamətlərdə düzür. σ -əlaqələri bir müstəvi üzərində olub, aralarındakı bucaq 120° təşkil edir. Aydınır ki, bu əlaqələrlə $C = C$ əlaqəsi arasındakı bucaq da 120° -dir.

Ümumi şəkildə belə demək olar ki, bir-birilə ikiqat rabitədə olan 2 karbon atomunun hər birinə *a* və *b* kimi iki müxtəlif qrup birləşsə, sxematik olaraq bu birləşməni (izomerliyi) aşağıdakı 2 variantda təsvir etmək olar (şəkil 2):



Şəkil 2

Buradan belə çıxır ki, etilenin törəmələri üçün H-ı əvəz edən qrupların ikiqat əlaqəyə nəzərən müxtəlif tərəflərdə yerləşmələrinə görə müəyyən fəza izomerliyi – stereoizomerlik mövcuddur. Bu cür fəza izomerliyi *sis-trans izomerlik* adlanır. Fumar və malein turşuları belə izomerliyə aid klassik nümunələrdir. Bu maddələrin hər ikisinin I və II quruluşları eyni olsa da III quruluşları, yəni atomların molekulda fəza düzlüşləri bir-birindən *sis-trans izomerliyə* görə fərqlənirlər. Bu fərq isə özünü adı çəkilən maddələrin fiziki xassələrində göstərir.

9. ETAN MOLEKULUNDA DAXİLİ FIRLANMANIN AKTİVLƏŞMƏ ENERJİSİ

İkiqat rabitəsi olan kimyəvi birləşmələrdən fərqli olaraq, doymuş karbohidrogenlərdə bu cür izomerlik müşahidə olunmur. Bu onunla izah olunur ki, karbon atomlarının arasında π -rabitənin olmaması hidrogeni əvəz edən qrupların σ -rabitə ətrafında sürətlə fırlanaraq bir-birinin yerini tutmasına mane olmur. Molekulun bir hissəsinin kimyəvi rabitə ətrafında bu cür fırlanması *daxili fırlanma* adlanır.

Etan molekulunda CH_3 qrupunun $C - C$ rabitəsi ətrafında fırlanması imkanını ilk dəfə Vant-Hoff araşdırmışdır. O belə hesab edirdi ki, bu cür fırlanma əlavə enerji sərf

edilmədən, yeni sərbəst olaraq baş verir. Əslində isə, bu cür fırlanma da sərbəst deyil, çünki, CH_3 qrupu qonşu etan molekulları ilə fiziki qarşılıqlı təsirdə olur.

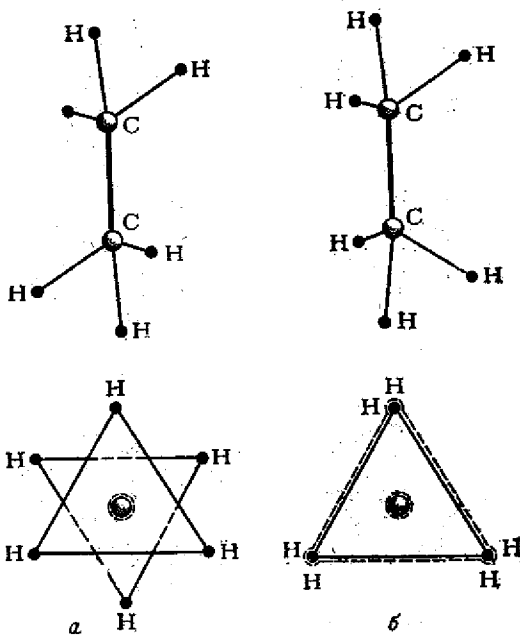
İstilik hərəkətinə görə atomları fəzada vəziyyəti həmişə dəyişir, və hər vəziyyətin özünün potensial enerjisi vardır. CH_3 qrupunun C – C rabitəsi ətrafında fırlanması zamanı molekulun potensial enerjisini qrupun fırlanma oxu ətrafında fırlanma bucağının funksiyası kimi yazmaq olar:

$$U = f(\varphi)$$

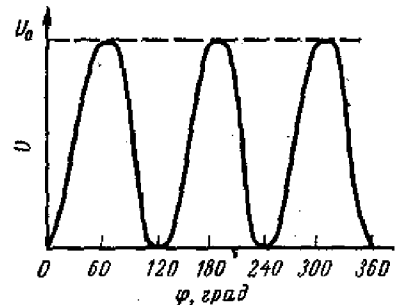
harada ki, φ - dönmə bucağıdır. Fərz edək ki, etan molekulu potensial enerjisi U_1 olan vəziyyətdən, CH_3 qrupunun 60° fırlanması ilə ən çox fərqlənən yeni, potensial enerjisi U_2 olan vəziyyətə keçir (şəkil 3a və 3b).

Şəkildən göründüyü kimi, bu iki vəziyyətdə CH_3 qrupundakı hidrogen atomları bir-birinə nəzərən müxtəlif vəziyyətdədirlər, yeni bu hallara müxtəlif potensial enerjilər uyğundur: $U_1 \neq U_2$. Şəkil 3b-dəki vəziyyət energetik cəhətdən daha az əlverişlidir, çünki bu halda üst-üstə düşən hidrogen atomları bir-birlərini daha itələməyə, bir-birlərindən daha çox uzaqlaşmağa çalışacaqlar. Eyni ilə şəkil 3a-da olan vəziyyətin energetik cəhətdən daha dayanıqlı olduğu qənaətinə gələ bilərik.

Etan molekulunun potensial enerjisinin metilen (CH_3 -) qrupunun C – C rabitəsi ətrafında fırlanma bucağından asılılıq qrafiki şəkil 4-də verilmişdir. Etan molekulu fırlanma simmetriyasına malik olduğundan bu asılılıq sadə sinusoida formasındadır.



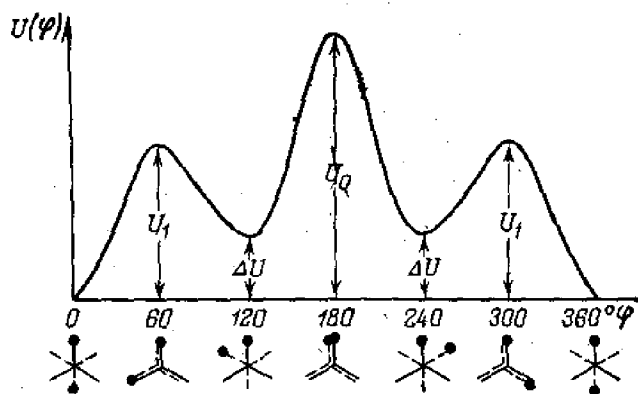
Şəkil 3



Şəkil 4

10. ETAN MOLEKULU İLƏ MÜQAYİSƏDƏ DİGƏR KİÇİKMOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏRDƏ DAXİLİ FIRLANMANIN AKTİVLƏŞMƏ ENERJİSİ

Etana nisbətən daha az simmetriya dərəcəsinə malik olan başqa üzvi birləşmələrdə, məs., *n*-butanda və ya dixloretanda $U = f(\varphi)$ asılılığı daha mürəkkəb xarakterlidir (şəkil 5). Molekulun ən az enerjili vəziyyətdən, ən çox enerjili vəziyyətə keçidində uyğun olan enerjiyə *fırlanmanın aktivləşmə enerjisi* deyilir.



Şəkil 5

Müxtəlif maddələrin molekulları üçün daxili fırlanmanın aktivləşmə enerjisi (U_0) həmin maddələrin qaz halındakı termodinamik parametrləri əsasında hesablanmışdır. Aşağıdakı cədvəldə bir sıra üzvi maddələr üçün fırlanmanın aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri verilmişdir.

Maddənin kimyəvi quruluşu	$U_0, \frac{kC}{mol}$	Maddənin kimyəvi quruluşu	$U_0, \frac{kC}{mol}$
H ₃ C – CH ₃	11,7	H ₃ C – OH	4,5
H ₃ C – CH ₂	14,3	H ₃ C – SH	4,45
H ₃ C – CH(CH ₃) ₂	16,4	H ₃ C – NH ₂	8,0
H ₃ C – C(CH ₃) ₃	18,5	H ₃ C – SH ₃	7,1
H ₃ C – CH = CH ₂	8,2	F ₃ C – CF ₃	18,3
H ₃ C – CF ₃	15,5		

Cədvəldən göründüyü kimi, U_0 -ın qiymətləri əksər maddələr üçün $4 \div 18 \frac{kC}{mol}$ tərtibindədir.

Etan molekulu üçün daxili fırlanmanın potensial çəpərinin hündürlüyü o qədər də böyük deyil və otaq temperaturunda molekulların istilik hərəkətinin enerjisi kifayət edir ki, molekul bir vəziyyətdən asanlıqla digər vəziyyətə keçsin. Belə demək olar ki, otaq temperaturunda etan CH_3 qrupları bir-birinə nəzərən müxtəlif bucaq altında fırlanmış molekulların qarışığından ibarətdir. Molekulların bir vəziyyətdən digərinə keçidi çox kiçik müddətdə (10^{-10} san) baş verdiyindən etanın bu cür izomerlərini bir-birindən ayırmaq mümkün deyil. Lakin spektroskopik metodlarla onların mövcudluğu təsdiq edilmişdir.

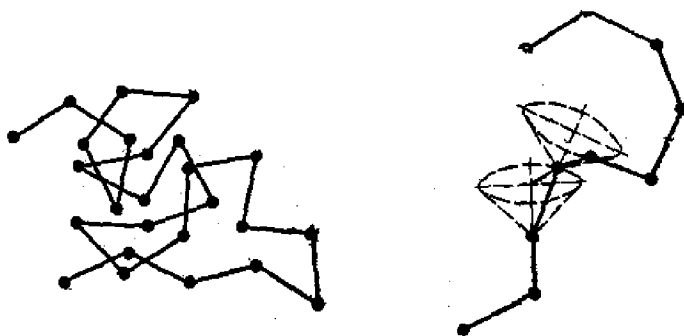
Amma, daxili fırlanmanın aktivləşmə enerjisi kifayət qədər böyük olan hallarda, hətta doymuş karbohidrogenlərdə müxtəlif vəziyyətlərdə olan izomerləri bir-birindən faktiki ayırmaq mümkündür.

Doymamış karbohidrogenlər olan halda – ikiqat rabitə ətrafında da fırlanma mümkündür, amma bunun üçün karbon atomları arasında olan π -rabitə qırılmalıdır ki, bu yüksək temperaturlarda baş verir. Ona görə də yüksək temperaturlarda *s/s*- və *trans*-izomerlər qarşılıqlı olaraq bir-birlərinə çevrilə bilirlər.

11. MAKROMOLEKULDA DAXILI FIRLANMA

Polimer makromolekulunda baş verə biləcək mümkün daxili fırlanma haqqında təsəvvürləri ilk dəfə olaraq Kun, Mark və Qut öz nəzəri işlərində inkişaf etdirmişlər.

Əvvəlcə əsas zəncirdəki C atomları bir-birilə ancaq σ -əlaqəsində olan və digərlərindən təcrid edilmiş polimer zəncirinə baxaq. Bu cür zəncirin hər hansı manqası istilik hərəkətində olaraq digər qonşu hissələrə nəzərən «sərbəst» şəkildə istənilən bucaq qədər dönmə bilər. Bu cür zəncir modeli *sərbəst həddli* zəncir adlanır. Aydınır ki, belə makromolekul fəzada istənilən formanı (konformasiyanı) ala bilər (şəkil 1) və ideal mütəhərrikdir.



Şəkil 1

Şəkil 2

Real polimer zəncirlərində isə manqalar arasındakı rabitələr bir-birinə nəzərən istənilən istiqamətdə deyil, valent bucağı ilə müəyyən olunan istiqamətlərdə yönəli bilirlər. Ona görə də real polimer molekulu şəkil 1-dəki kimi istənilən formada deyil, şəkil 2-dəki valent bucağının imkan verdiyi formalarda ola bilər. Baxmayaraq ki, bu halda mümkün ola bilən konformasiyaların sayı sərbəst həddli zəncirin ola biləcəyi konformasiyaların sayından xeyli kiçikdir, real polimer zənciri də manqaların bir-birinə nəzərən müəyyən bucaq altında dönmə bilməsinə görə kifayət qədər mütəhərrik ola və xeyli bükülə bilər.

Bununla belə Y.Frenkel tərəfindən göstərildiyi kimi, polimer molukulunda daxili fırlanmaya bir-birilə kimyəvi rabitə ilə əlaqədə olmayan digər qonşu atomlar maneçilik törədirlər. İki cür molekul daxili qarşılıqlı təsiri fərqlən-dirirlər:

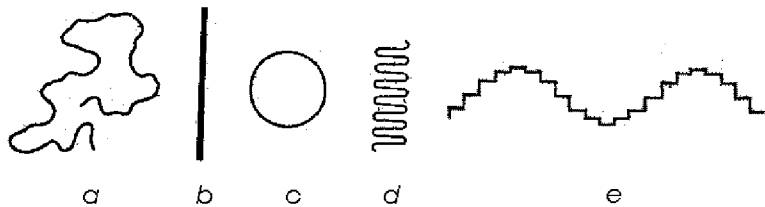
- *yaxına təsirdə* qonşu atomlar və ya qruplar arasındakı qarşılıqlı təsir nəzərdə tutulur;
- *uzağa təsirdə* isə polimer zəncirində bir-birindən xeyli aralı yerləşən qruplar arasındakı qarşılıqlı təsir nəzərdə tutulur. Bu cür təsir o vaxt özünü göstərir ki, polimer

zənciri kifayət qədər mütəhərrikdir və makromolekul bükülü vəziyyətdədir.

Polimer zəncirinin ayrı-ayrı hissələri bir-birinə nəzərən kifayət qədər böyük bucaq altında dönə bilirsə, belə polimer *mütəhərrik zəncirli polimer* adlanır. Əgər makromolekulun ayrı-ayrı hissələri bir-birinə maneəedici təsir edirsə, yəni daxili fırlanma çətinləşirsə onda belə polimer *möhkəm zəncirli polimer* adlanır.

12. MAKROMOLEKULUN KONFIGURASIYASI VƏ KONFORMASIYASI. MÜXTƏLİF KONFORMASIYALAR

Makromolekulun hər hansı hissəsinin digər hissəsinə nəzərən fırlanması hər hansı kimyəvi rabitələrin qırılması ilə və ya heç bir rabitənin qırılmaması ilə baş verə bilər. I halda deyirlər ki, makromolekul daxili fırlanmadan əvvəl və sonra *müxtəlif konfigurasiyaya* malikdir. II halda isə, yeni molekul hər hansı kimyəvi rabitəni qırmadan başqa formaya keçəndə, deyirlər ki, makromolekul daxili fırlanmadan əvvəl və sonra *müxtəlif konformasiyaya* malikdir. Polimer zəncirləri istilik hərəkətinin təsiri altında konfigurasiyanı dəyişmədən müxtəlif konformasiyada ola bilərlər. Aşağıdakı şəkildə makromolekulun malik ola biləcəyi müxtəlif konformasiyalar göstərilmişdir:



Şəkil 1

a) *yumaq şəklində olan konformasiya*. Bu konformasiyada makromolekul temperaturun təsiri ilə az və ya çox dərəcədə bükülə bilər;

b) *bərk dartılmış çubuq formasında olan konformasiya*;

c) *qlobul (bərk küre) formasında olan konformasiya*. Adətən yumaq şəkilli konformasiyaya malik çox böyük molekul çəkili makromolekul bu cür konformasiyaya malik olur. Qlobulun nə dərəcədə şişməsi, yəni sıx və ya seyrək olması polimerlə həlledicinin qarşılıqlı təsirindən asılıdır.

d) *qat-qat yığılmış konformasiya*. Kristal şəklində olan polimerlər bu konformasiyada olurlar;

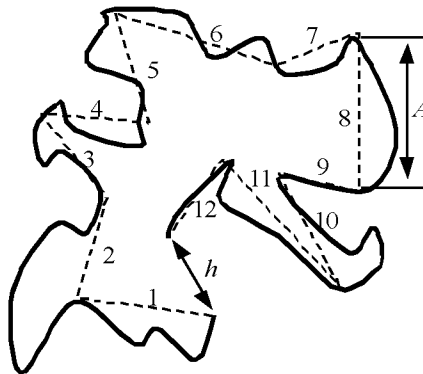
e) *dirşəkli val şəklində olan konformasiya*

f) *spiralşəkilli konformasiya*. Bu cür konformasiyaya zülallar malikdirlər; Zülalların bu cür konformasiyası molekul daxili hidrogen əlaqələrinin vasitəsilə möhkəmləndirilir və bu konformasiya hətta məhlulda da kifayət qədər dayanıqlıdır.

13. MAKROMOLEKULUN ÖLÇÜSÜ. TERMODİNAMİK SEQMENT ANLAYIŞI

Makromolekul müxtəlif konformasiyalarda ola bilər və hər bir konformasiyanın ölçüsü vardır. Nəzəri olaraq makromolekulun ölçüsü ilk dəfə olaraq sərbəst həddli polimer zənciri üçün qiymətləndirilmişdir. Bu zaman nəzərdə tutulmuşdur ki, makromolekul istilik hərəkətinin təsiri ilə müxtəlif konformasiyalarda, o cümlədən yumaq formasında ola bilər. Bu cür makromolekulyar yumağın ucları arasındakı məsafəni h ilə işarə edək. Aydındır ki, h 0-dan L -ə qədər qiymətlər ala bilər. Burada L – tam açılmış polimer zəncirinin uzunluğudur. Makromolekulda kifayət qədər böyük sayda manqa olduğundan, h -ın qiymətləndirilməsi üçün statistik fizikanın üsullarından istifadə etmək olar.

Analoji hesablama metodikasını sərbəst həddli olmayan polimer zənciri üçün də tətbiq etmək olar. Düzdür, bu cür zəncirdə hər bir manqa qonşu manqaya nəzərən ixtiyarı bucaq altında deyil, konkret valent bucağı qədər dönmə bilər. Amma, polimer zəncirinin kifayət qədər böyük uzunluğunda bir neçə ardıcıl yerləşən manqanı sərbəst *statistik element* hesab edərək, onun qonşu statistik elementə nəzərən ixtiyari bucaq qədər dönmə bildiyi nəticəsinə gələ bilərik.



Şəkil 1

Başqa sözlə desək, polimer zəncirini hər birinin uzunluğu l olan n dənə bir-birindən asılı manqaya, və ya hər birinin uzunluğu A olan, N dənə bir-birindən asılı olmayan – bir-birinə nəzərən sərbəst fırlana bilən statistik elementlərə ayırmaq olar (şəkil 1). Bu cür statistik element *termodinamik seqment* və ya *Kun seqmenti* adlanır.

14. MAKROMOLEKULUN UCLARI ARASINDAKI EN EHTİMALLI MƏSAFƏ

Əgər makromolekulda olan monomerlərin sayı – *polimerləşmə dərəcəsi* P , hər seqmentdəki monomerlərin sayı s olarsa, polimer zəncirindəki seqmentlərin sayı N

$$N = \frac{P}{s} \quad (1)$$

kimi hesablanı bilər. Hər seqmentin orta uzunluğu A olarsa, valent bucağının fikse olunmuş qiymətinin gözlənilməsi şərti ilə makromolekulun maksimal – ən çox dartılmış uzunluğu L aşağıdakı kimi hesablanmalıdır:

$$L = A \cdot N \quad (2)$$

L -ə polimer zəncirinin kontur və ya hidrodinamik uzunluğu deyilir.

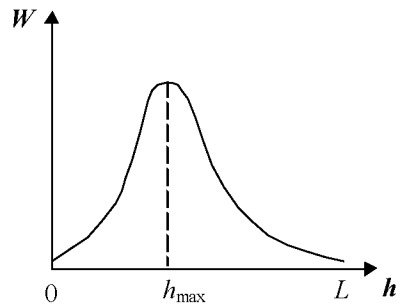
Polimer zəncirinin ucları arasındakı məsafənin qiymətinin h olma ehtimalı W Gauss düsturu ilə ifadə olunur:

$$W(h) = \left(\frac{3}{2\pi N A^2} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}} \quad (3)$$

Gauss paylanmasına tabe olan polimer makromolekulu «qaus yumağı» adlanır. (3) asılılığı qrafiki olaraq şəkil 1-də olduğu kimidir.

Qrafikdən göründüyü kimi, makromolekulun maksimum dartılı vəziyyətdə ($h=L$), və maksimum bükülü vəziyyətdə ($h=0$) olma ehtimalları çox kiçikdir, yəni bu hallar az ehtimallıdır. Makromolekulun ucları arasındakı məsafənin $h_{\max}$ olması ən çox ehtimallıdır. Bu o deməkdir ki, əgər biz polimer molekullarını «müşahidə» edə bilsəydik, görərdik ki, onların əsas hissəsinin ucları arasındakı məsafə $h_{\max}$ və ya ona yaxın qiymətlər alır, çox az bir hissəsinin ucları arasındakı məsafə isə $h=L$ və ya 0 - a yaxın qiymətlər alır.

$h_{\max}$ məsafəsinə polimer zəncirinin ucları arasındakı *ən ehtimallı məsafə* deyilir və bu məsafə $W(h)$ funksiyasının maksimuma malik olması şərtindən tapıla bilər:



Şəkil 10

$$\frac{dW}{dh} = 0 \quad \Rightarrow \quad h_m^2 = \frac{2}{3} N A^2 \quad (4)$$

15. MAKROMOLEKULUN UCLARI ARASINDAKI ORTA KVADRATİK MƏSAFƏ VƏ ƏTALƏT RADIUSU

Makromolekulun ölçüsünü ən ehtimallı məsafədən ($h_{\max}$) başqa, *orta kvadratik məsafə* ilə də xarakterizə edirlər. Adından göründüyü kimi bu məsafə aşağıdakı kimi müəyyən edilir:

$$\bar{h} = \sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{\frac{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + \dots + h_n^2}{n}} \quad (5)$$

Orta kvadratik məsafə də ən ehtimallı məsafə kimi Kun segmenti ilə bağlıdır və bu əlaqə aşağıdakı kimidir:

$$\bar{h} = N^{1/2} A \quad \text{və ya} \quad \overline{h^2} = A \cdot L \quad (6)$$

Nəzəri olaraq göstərilmişdir ki, bükülü vəziyyətdə olan istənilən makromolekul üçün orta kvadratik məsafə makromolekulun ixtiyarı iki ən uzaq segmenti arasındakı məsafədən böyükdür. Ona görə də, makromolekulu daha çox onun ucları arasındakı orta kvadratik məsafə ilə xarakterizə edirlər.

Polimer zəncirinin hidrodinamik uzunluğunun (L) onun ucları arasındakı orta kvadratik məsafəyə ($\bar{h}$) nisbəti onun nə dərəcədə büküldüyünü xarakterizə edir:

$$\frac{L}{\bar{h}} = \frac{NA}{A\sqrt{N}} = \sqrt{N} \quad (7)$$

Bu bərabərlikdən göründüyü kimi, N böyük olduqca, başqa sözlə desək, polimerin molekul çəkisi böyük olduqca, o daha çox bükülər ki, bu da tamamilə təbii nəticədir.

Makromolekulun ölçüsünü həm də onun *ətalət radiusu* və ya *fırlanma radiusu* deyilən kəmiyyətlə də ($\sqrt{R^2}$) xarakterizə edirlər. Bu məsafə makromolekulun bütün elementlərinin onun kütlə mərkəzindən olan məsafələrinin kvadratlarının orta qiymətinin kvadrat kökünə deyilir. Gauss yumağı üçün ətalət radiusu orta kvadratik məsafə ilə aşağıdakı kimi bağlıdır:

$$\bar{R} = \sqrt{\overline{R^2}} = \frac{1}{6} \bar{h} \quad (8)$$

Nəzəri olaraq polimer zəncirinin ucları arasındakı orta kvadratik məsafə ($\bar{h}$) ilə, θ - valent bucağı, l – kimyəvi rabitənin uzunluğu və makromolekulun əsas zəncirindəki rabitələrin n – sayı bir-birilə əlaqələndirilmişdir:

$$(\bar{h})^2 = nl^2 \cdot \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (9)$$

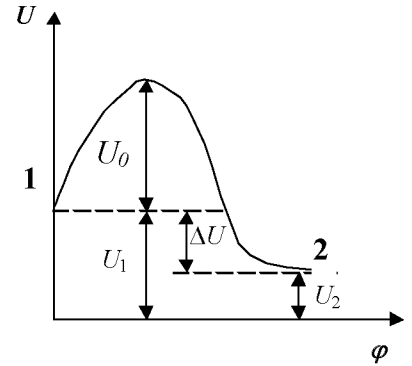
/və θ rentgenstruktur təhlil metodunun köməylə, n isə molekul çəkinin köməylə tapıla bilər. Ona görə də makromolekulun ucları arasındakı orta kvadratik məsafəni sonuncu düsturun köməylə hesablaya bilərik.

16. POLİMER ZƏNCİRİNİN TERMODİNAMİK MÜTƏHƏRRİKLİYİ

Polimer zəncirinin mütəhərriqliyi anlayışını iki müxtəlif aspektdən başa düşmək lazımdır: *termodinamik* və *kinetik* baxımdan.

Termodinamik mütəhərriklik – polimer zəncirinin formasını istilik hərəkəti hesabına dəyişmə qabiliyyətidir. Bu qabiliyyət (termodinamik mütəhərriklik) makromolekulun iki müxtəlif konformasiyasına uyğun energetik halların enerjiləri arasındakı ΔU fərqi ilə xarakterizə oluna bilər (şəkil 1).

Termodinamik mütəhərriqliyi xarakterizə edən potensial enerji şəkil 1-də $U-\varphi$ asılılığı üzərində göstərilmişdir.



Şəkil 1

Termodinamik mütəhərriqliyi qiymətləndirmək üçün makromolekulun müxtəlif tarazlıq vəziyyətlərindəki konformasiyalarını təhlil etmək lazımdır. Ona görə də çox zaman termodinamik mütəhərriqliyə *tarazlıq mütəhərriqliyi* də deyirlər. Termodinamik mütəhərriklik polimer makromolekulları bir-birindən tam izolə edilmiş olduqda, yeni molekullar arasında heç bir qarşılıqlı təsir olmadıqda özünü göstərir. Bu hala isə çox durulaşdırılmış məhlullarda nail olmaq olar. Sərbəst fırlana bilən polimer zəncirinin termodinamik mütəhərriqliyi makromolekulun sərbəst ucları arasındakı orta kvadratik məsafə ilə bağlıdır. Bu məsafə əvvəlki paraqrafdakı (9) düsturu ilə hesablanır.

Real polimer zəncirlərində makromolekulun ayrı-ayrı fraqmentlərinin fırlanması bu və ya digər səbəbdən tormozlanır və makromolekulun orta ölçüsü

$$(\overline{h}_{real})^2 = nl^2 \cdot \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \quad (10)$$

düsturu ilə hesablanır. Burada $\overline{\cos \varphi}$ tormozlanan fırlanma bucağının kosinusunun orta qiymətidir.

Real polimer zəncirinin sərbəst ucları arasındakı məsafənin, sərbəst fırlana bilən polimer zəncirinin ucları arasındakı məsafəyə nisbətini σ ilə işarə edək:

$$\sigma \equiv \left(\frac{\overline{h_{real}^2}}{\overline{h^2}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Göründüyü kimi, bu nisbət makromolekul seqmentinin fırlanma bucağından asılıdır: Daxili fırlanma nə qədər çox tormozlanırsa, yəni φ bucağı nə qədər kiçikdirsə, $\overline{\cos \varphi}$ və deməli σ parametri bir o qədər çoxdur. Ona görə də, σ parametri polimer zəncirinin termodinamik mütəhərrikliyinin kəmiyyətə ölçüsü ola bilər.

Makromolekulun ucları arasındakı orta kvadratik məsafəni çox durulaşdırılmış polimer məhlullarında, makromolekulun konformasiyasına heç bir təsir etməyən həlledicidə təcrübi olaraq təyin etmək olar. Bu cür həlledici θ -həlledici adlanır. θ -həlledicidə ölçülən orta kvadratik məsafəni $\overline{h}_\theta$ ilə işarə etsək

$$\sigma = \left(\frac{\overline{h}_\theta^2}{\overline{h^2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

olduğunu yaza bilərik. Qeyd edildiyi kimi, σ böyük olduca, zəncirin termodinamik mütəhərrikliyi daha kiçik olur.

Polimer zəncirinin termodinamik mütəhərrikliyini qiymətləndirmək üçün σ parametrini o şərtlə qəbul etmək olar ki, makromolekulun fraqmentlərinin valent rabitələri ətrafında daxili fırlanması zamanı valent bucaqları deformasiya olunmasın. Bu isə əksər polimerlər üçün mümkün olmur. Ona görə də, mütəhərrikliyin ən yaxşı ölçüsü kimi Kun seqmentinin A uzunluğundan istifadə etmək daha məqsəduyğundur. Heç bir mütəhərrikliyi olmayan möhkəm zəncirli polimer makromolekulu üçün A zəncirin hidrodinamik L uzunluğuna bərabərdir. İdeal mütəhərrik polimer zənciri üçün isə A manqanın uzunluğuna bərabərdir.

17. POLİMER ZƏNCİRİNİN KİNETİK MÜTƏHƏRRİKLİYİ. KİNETİK SEQMENT

Polimer zəncirinin mütəhərrikliyi anlayışını iki müxtəlif aspektdən başa düşmək lazımdır: *termodinamik* və *kinetik* baxımdan.

Makromolekulun kinetik mütəhərrikliyi dedikdə makromolekulun bir energetik

vəziyyətdən müəyyən U_0 hündürlüklü potensial çəpəri aşaraq digər energetik vəziyyətə keçmə qabiliyyəti başa düşülməlidir və bu cür mütəhərriklik uyğun potensial çəpərin U_0 hündürlüyü ilə xarakterizə olunur.

Kinetik mütəhərrikliyi xarakterizə edən potensial enerji şəkil 1-də $U-\varphi$ asılılığı üzərində göstərilmişdir.

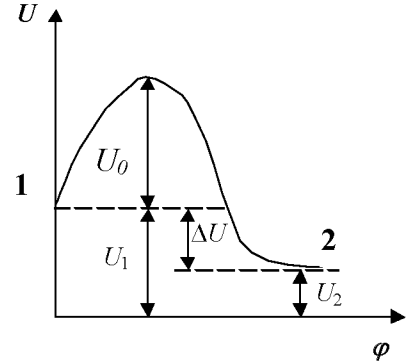
Polimer zəncirinin kinetik mütəhərrikliyi makromolekul xarici sahədə yerləşdirildikdə özünü göstərir. Xarici sahənin enerjisinin və daxili fırlanmanın aktivləşmə enerjisinin münasibətindən

asılı olaraq, polimer zənciri hər hansı bir rabitə ətrafında fırlana, yeni inetik mütəhərriklik göstərə bilər. Başqa sözlə desək, zəncirin kinetik mütəhərrikliyi ilk növbədə daxili fırlanmanın aktivləşmə enerjisindən asılıdır. Kinetik mütəhərriklik həm də, polimerin molekul çəkisindən, makromolekullararası rabitələr, məsələn hidrogen əlaqəsi hesabına yaranan fəza strukturunun (torun) olmasından və nəhayət, temperaturdan asılıdır.

Daxili fırlanmanın aktivləşmə enerjisi atomların və atom qruplaşmalarının qonşuları ilə qarşılıqlı təsiri ilə müəyyən olunur. Aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri təklənmiş molekul üçün olduğundan onlar reallığı düzgün əks etdirmirlər. Buna baxmayaraq bu qiymətlər kinetik mütəhərriklik haqqında müəyyən təsəvvür yarada bilər. Belə ki, hansı polimerdə kiçik enerji ilə fırlana bilən kiçikmolekullu fraqmentlər mövcuddur, o polimerlərin kinetik mütəhərrikliyi yüksəkdir və əksinə. Kinetik mütəhərrikliyi yüksək olan polimerlərə misal olaraq karbohidrogen təbiətli polimerləri – *polietileni*, *polipropileni*, *poliizobutileni* və s. göstərmək olar.

Polimer makromolekulunda yan əvəzedici qrupların ölçüsü və polyarlığı artdıqca polimer zəncirinin kinetik mütəhərrikliyi azalır. Bu azalma həm də, zəncirdə metilen qruplarının sayının azalması ilə də müşahidə olunur.

Polimer zəncirinin kinetik mütəhərrikliyi **kinetik seqment** adlanan seqmentin uzunluğu ilə xarakterizə olunur. Bu uzunluq kinetik mütəhərriklik göstərən ən kiçik uzunluqlu makromolekul fraqmentinin uzunluğudur. Kinetik seqmentin uzunluğu polimerlərin xarici sahədə tədqiq edilməsi ilə müəyyən edilə bilər.



Şəkil 11

18. DAXİLİ FIRLANMANIN AKTİVLƏŞMƏ ENERJİSİNDƏN BAŞQA KİNETİK MÜTƏHƏRRİKLİYƏ TƏSİR EDƏN DİGƏR AMİLLƏR

Polimer zəncirinin kinetik mütəhərrikliyi ilk növbədə daxili fırlanmanın aktivləşmə enerjisindən asılıdır. Kinetik mütəhərriklik həm də, polimerin molekul çəkisindən, makromolekullararası rabitələr, məs hidrojen əlaqəsi hesabına yaranan fəza strukturunun (torun) olmasından və nəhayət, temperaturdan asılıdır. Hər bir asılılığın xarakterinə ayrı-ayrılıqda baxaq.

a) Polimerin molekul çəkisi daxili fırlanmanın aktivləşmə enerjisinə təsir etmir, çünki bu kəmiyyət ancaq qonşu manqaların qarşılıqlı təsirlə müəyyən edilir. Ona görə də eyni homoloji sıraya məxsus olan bütün polimerlər eyni aktivləşmə enerjisinə malikdirlər. Bununla belə, polimerin molekul çəkisi polimer zəncirinin bükülmə dərəcəsinə təsir edir; molekul çəki çox olduqca makromolekul daha çox bükülə bilir və makromolekul daha çox mütəhərrik olur.

b). Polimer makromolekullarının fəza toru yarada bilməsi həmişə onların hərəkətini məhdudlaşdırır. Lakin, polimer zəncirləri arasında yaranan əlaqələr çox seyrəkdirsə, bu mütəhərrikliyə demək olar ki, təsir etmir. Fəza toru tez-tez təkrarlanan əlaqələr hesabına yarandıqda isə makromolekulun mütəhərrikliyi xeyli azala bilər və belə tor kifayət qədər möhkəm olur.

c). Temperatur molekul daxili və molekullararası əlaqələrə demək olar ki, təsir etmir. Müstəsnaıq təşkil edən ancaq dipol-dipol qarşılıqlı təsiridir. Ona görə də temperaturun dəyişməsi nə U_0 - ın, nə də ΔU - nun qiymətinə təsir etmir. Amma, nəzərə almaq lazımdır ki, temperaturun artması ilə molekulların orta kinetik enerjisi artır və bu da makromolekulun potensial çəpəri aşaraq bir haldan digər hala keçidinə, manqaları rabitələr ətrafında dönmə sürətinə, başqa sözlə desək mütəhərrikliyinə yaxşı şərait yaradır.

Polimer zəncirinin mütəhərrikliyi onun bütün fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrini müəyyən edən amillərdən ən əsasıdır. Lakin, ayrıca götürülmüş molekulun mütəhərrikliyindən əlavə, həm də molekulların bir-birinə nəzərən necə yerləşməsi - polimerin strukturu da onun xassələrini müəyyənləşdirən çox vacib anlayışlardan biridir.

19. POLIMERLƏRİN FİZİKİ QURULUŞU

Kiçikmolekullu birləşmələrdə olduğu kimi polimerlərdə də molekulun quruluşu, yeni onun kimyəvi tərkibi, atomların molekulda bir-biri ilə birləşmə qaydaları və s. ümumilikdə bu molekuldan təşkil olunan maddənin xassələrini tam, birqiymətli olaraq xarakterizə etmir. Hər hansı materialın xassələri həm də molekulların *bir-birinə nəzərən necə yerləşməsi ilə*, başqa sözlə desək, molekulüstü quruluşla müəyyən olunur. Bu cür quruluş daha çox fiziki xassələri müəyyənləşdirdiyindən *fiziki quruluş* da adlanır. Məs., qrafit və almaz – hər ikisi karbon atomlarından təşkil olunsada tamamilə müxtəlif fiziki xassələrə malikdirlər.

Aydın ki, polimerlərin fiziki quruluşunu molekulyar səviyyədə tədqiq etmək üçün ən yaxşı metod hər hansı λ dalğa uzunluqlu elektromaqnit dalğasını polimer material üzərinə göndərilməsi ola bilər, çünki bu halda nümunədən qayıdan və ya ondan keçən elektromaqnit dalğaları, maddənin fiziki quruluşu özündə ən real, birbaşa alınmış informasiya daşıyır. Nümunə üzərinə göndərilən elektromaqnit dalğasının dalğa uzunluğundan asılı olaraq bütün tədqiqat metodlarını iki böyük qrupa ayırırlar:

1. vizual metod
2. interferensiya – difraksiya metodu

Vizual metodlar o metodlardır ki, burada maddə üzərinə göndərilən dalğanın uzunluğu öyrənilən struktur elementinin ölçülərindən xeyli kiçik olur. Bu zaman tədqiqatçı hər bir struktur elementinin formasını, sərhədlərini görür. Vizual metodlara optik və elektron mikroskopiya metodlarını göstərmək olar.

İnterferensiya–difraksiya metodları vizual metodlardan fərqli olaraq çoxlu sayda, ansambl təşkil edən, fəzada müəyyən nizamla düzülən, elementlərin qarşılıqlı yerləşdirilməsini qiymətləndirmək üçün istifadə olunur. Bu halda tədqiqatçı struktur elementlərindən alınan difraksiya və ya interferensiya mənzərələri müşahidə etməklə maddənin quruluşu haqqında məlumat əldə edir.

İnterferensiya–difraksiya metodlarına misal olaraq çox böyük və ya kiçik bucaq altında rentgen şüalarının difraksiya metodlarını (rentgeneoqrafiya və rentgen struktur təhlil metodları), elektronların difraksiya metodunu (elektronoqrafiya), neytronların difraksiya metodunu (neytronoqrafiya) və işığın səpilməsi metodunu göstərmək olar.

20. POLIMERLƏRİN FİZİKİ QURULUŞU TƏDQIQ ETMƏK ÜÇÜN OPTİK VƏ ELEKTRON MİKROSKOPIYA METODLARI

Optik mikroskopiya metodu. Bu metoddə optik mikroskopda tədqiq edilən nümunəyə keçən və ya əks olunan işıqda baxılır və mikroskopun xəyal müstəvisində obyektin böyüdülmüş xəyalı müşahidə edilir. Nümunədən polyarlaşmamış şüa keçdikdə aparılan müşahidə ayrı-ayrı struktur elementlərinin optik sıxlıqları arasındakı kiçik fərqlərə görə o qədər də informativ deyil. Lakin müşahidəni polyarlaşmış işığın köməyi ilə apardıqda tədqiq edilən obyekt haqqında daha çox məlumat almaq olar. Çünki, bu zaman polimer molekullarının kristallaşması və istiqamətlənməsi hesabına ikiqat şüaınma effekti meydana çıxır.

Optik mikroskopiya istifadə olunan görünən işığın dalğa uzunluğu (0,4 mkm – 0,8 mkm) imkan verir ki, polimerin ölçüləri bir neçə mikrondan bir neçə yüz mikrona qədər olan struktur elementləri tədqiq olunsun. Müşahidə olunan struktur elementlərinin minimum ölçüsünü (*ayırdetmə qabiliyyətinin*) ancaq işığın dalğa uzunluğu məhdudlaşdırır.

Optik mikroskopiya metodu adətən tədqiq edilən polimer nümunəsi üzərində çox da çətin hazırlıq mərhələsinin görülməsini tələb etmir. Əgər müşahidə nümunədən keçən şüanın vasitəsilə aparılırsa, onda qalınlığı bir neçə mikrondan yüz mikronadək olan kəsiklər hazırlanmalıdır. Polimerin səthinin tədqiqi zamanı isə əks olunan işıq şüalarından istifadə olunur.

Elektron mikroskopiya metodu. Elektron mikroskoplarında şüa kimi katoddan çıxan elektron dəstəsindən istifadə olunur. Elektron dəstəsinin fəzada hərəkətinə dalğı uzunluğu aşağıdakı kimi təyin olunan dalğa kimi də baxmaq olar:

$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = eU$$

Burada U – sürətləndirici potensiallar fərqi. Müasir elektron mikroskoplarda bu gərginliyin qiyməti bir neçə milyon volta qədər çatır. Bu isə elektronlara qarşı qoyulan dalğaların dalğa uzunluğunun bir neçə anqstrom tərtibində olması deməkdir. Deməli, elektron mikroskopların köməyi ilə ölçüləri bir neçə anqstromdan bir neçə mikronadək olan struktur elementlərini tədqiq etmək olar. Bu isə elektron mikroskopun on min dəfədən milyon dəfəyədək böyütməsi deməkdir.

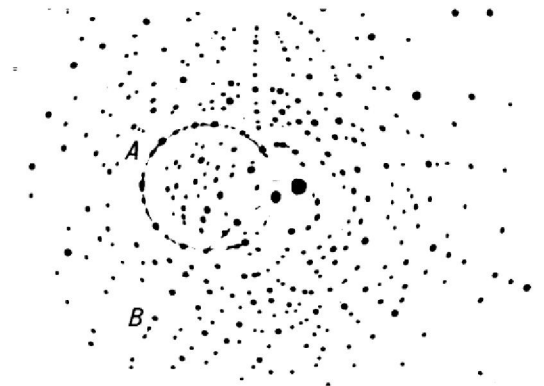
21. RENTGENSTRUKTUR ANALİZ METODU

Rentgenstruktur analiz metodu – t dqi  olunan maddənin strukturunun, bu maddədən səpilən rentgen   ularının intensivliyindən v  mühitdə paylanmasından bilavasitə asılı olmasına əsaslanır. Rentgen   uları – elektromaqnit v  ionlaşdırıcı   ular olub, qamma v  ultrabənövşəyi   ular arasında yerləşir və dalğa uzunluğu 10^{-12} – 10^{-5} sm diapazonundadır.

Rentgenstruktur analiz metodu da neytronoqrafiya v  elektroqrafiya metodları kimi interferensiya–difraksiya metodlarıdır. Bu üsulların əsasında, rentgen   ularının t dqi  edilən maddənin elektronları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq difraksiyaya uğraması dayanır. Rentgen   ularının kristaldan (istər polimer, istərsə də qeyri-polimer təbiətli maddə molekullarından) s pil r k təkrar   ular yaratması və bunların da ilkin   ularla eyni dalğa uzunluğuna malik olsalar da müxtəlif intensivliyə v  istiqamətə malik olmaları səbəbindən interferensiya etməsi rentgen   ularının difraksiyası mənzərəsi verir. Bu zaman difraksiya mənzərəsi, istifadə edilən rentgen   ularının dalğa uzunluğundan v  t dqi  olunan maddənin molekulyar quruluşundan asılıdır (atomun quruluşunu t dqi  etmək üçün dalğa uzunluğu bir neçə anqstern olan və deməli atom ölçüsü tərtibində olan   ulardan istifadə edilir).

Rentgenstruktur analiz metodu ilə metallar, xəlitələr, minerallar, üzvi və qeyri-üzvi birləşmələr, polimerlər, amorf maddələr, mayelər, zülal molekulları, nuklein turşuları və s. t dqi  edilir. Bu üsul müvəffəqiyyətlə kristal maddələrin strukturunun öyrənilməsinə yarayır, çünki kristallar periodik, dəqiq və nizamlı quruluşa malik olduqlarından rentgen   uları üçün təbii difraksiya qəfəsi rolunu oynayır.

Rentgen   ularının kristallarda difraksiyası hadisəsi alman fizikl ri Lauye, Fridrix v  Knipping tərəfindən k  f edilmişdir. T rp nm z kristal üzərinə salınan ensiz dəstə  killi rentgen   ularının kristalın arxasında qoyulmuş fotol vh d  yaratdığı difraksiya mənzərəsini müşahidə edərək, çoxlu sayda qanunau  un ləkələr müşahidə etmi  il r (  kil 1). Hər bir ləkə, kristal tərəfindən s pil r k difraksiya edən   uların izidir. Bu yolla alınan rentgenoqrammanın adı lauyeqrammadır.



Şəkil 1

22. MADDƏLƏRİN AQREQAT VƏ FAZA HALLARI

Maddənin aqreqat və faza hallarını bir-birindən fərqləndirirlər. Məlum olduğu kimi maddə 3 müxtəlif aqreqat halda ola bilər: qaz, maye və bərk halda. Bu hallar bir-birindən molekulların hərəkətinin xarakteri və molekulların bir-birinə nəzərən hansı məsafədə yerləşməsi, hansı qaydada yığılması ilə fərqlənirlər.

Maddənin qaz halında molekullara həm irəliləmə, həm fırlanma, həm də rəqsi hərəkət xarakterikdir. Molekullar bir-birindən kifayət qədər aralıdırlar.

Bərk cisimdə isə molekullar bir-birinə çox sıx şəkildə yığılmışlar. Bu halda molekulların irəliləmə hərəkəti demək olar ki, mümkün deyil. Molekullar və ya onların bir hissəsi olan atom qrupları müəyyən nöqtə ətrafında 10^{13} - 10^{14} hers tezliklə rəqs edirlər.

Maye aqreqat halında molekulların yığılması bərk cisimdə olduğu kimi sıxdır, molekulları hərəkəti isə qazlarda olduğu kimi irəliləmə hərəkətinin mümkünlüyü ilə xarakterikdir. Bu səbəbdən mayələr axıcılığa malikdirlər.

Hər hansı maddənin bərk və maye halında sıxlıqları bir-birindən cəmi bir neçə faiz fərqləndiyi halda, qaz halına keçid zamanı sıxlıq min dəfəyədək dəyişə bilər.

Maddənin *faza* halı haqqında təsəvvür yaratmaq üçün əvvəlcə «faza» anlayışına baxaq. Faza anlayışına struktur və termodinamik baxımdan yanaşmaq lazımdır. Termodinamikada faza dedikdə heterogen sistemin bir-birindən müəyyən sərhədlə ayrılmış homogen hissələri, oblastları başa düşülür. Bu hissələr bir-birindən termodinamik xüsusiyyətləri və tərkibləri ilə fərqlənirlər və həm də bu xüsusiyyətlər həmin hissələrin kütlələrindən asılı deyil. Faza kifayət qədər ölçüyə, həcmə malik olmalıdır ki, onun təzyiqindən, temperaturundan və digər makrokəmiyyətdən danışmaq mümkün olsun. Struktur nöqteyi-nəzərindən fazaları bir-birindən molekulların hansı qaydada düzülməsi ilə fərqləndirirlər. Molekulların bir-birinə nəzərən hansı qaydada düzülməsinə görə 3 müxtəlif faza halını bir-birindən fərqləndirirlər: *kristallik*, *maye* və *qaz* faza halları.

Kristallik faza halına xas olan xüsusiyyət ondan ibarətdir ki, burada atom və ya molekulların düzülüşündə hissəciklərin ölçüsü ilə müqayisədə çox-çox *uzaq*, *makroskopik məsafələrə yayılan nizamlılıq* mövcuddur. Başqa sözlə desək, kristallik fazada təkrarlanan üçölçülü fəza strukturu – krystal qəfəsi olmalıdır.

Maye faza halında kristal qəfəs yoxdur. Maye faza halını çox zaman *amorffaza*

halı da adlandırırlar. Bu halda atom və ya molekulların yığılma sıxlığı təxminən kristallik fazada olduğu kimidir. Hər iki halda hissəciklər bir-birinə demək olar ki, toxunmuş vəziyyətdədirlər. Atom və ya molekullar bir-birinə çox yaxın vəziyyətdə olduqda onların bir-birinə nəzərən vəziyyəti ixtiyarı qaydada ola bilməz. Ona görə də, maddənin amorf halında da nizamlılıq olmalıdır, lakin bu nizamlılıq hissəciklərin ölçüsü ilə müqayisə oluna biləcək qədər kiçik məsafələrə yayılır. Yəni, maye faza halında *yaxın məsafələrdə nizamlılıq* mövcuddur. Mayelərdəki bu nizamlılıq sıxlığın fluktuasiyasında özünü göstərir və rentgenoqrafik metodla müşahidə edilir.

Təkcə maye aqrekat halında olan maddələr deyil, həm də bərk amorf halda olan maddələr, məs., şüşə, kanifol və s. də maye faza halındadırlar. Çünki, şüşə və ona oxşar maddələr kristallik qəfəs quruluşuna malik deyillər. Bu cür maddələrə ümumi şəkildə *şüşəvari* maddələr deyirlər. Həm şüşəvari, həm də kristallik cisimlər bərk aqrekat halındadırlar. Onların hər ikisində molekulların yüüklüyü bir-birindən kəskin fərqlənmirlər.

Beləliklə, maddənin qaz aqrekat aqrekat halı ilə qaz faza halı bir-birindən fərqlənmirlər. Bərk aqrekat hala iki müxtəlif faza halı uyğundur: kristallik və amorf faza halları. Eyni ilə, «maye faza halına bərk (amorf) və maye aqrekat halları uyğundur» olduğunu da demək mümkündür.

23. I VƏ II NÖV FAZA KEÇİDLƏRİ

Maddənin bir faza halından digər faza halına keçməsi, yəni molekulların yerləşməsi ilə və maddənin termodinamik xüsusiyyətlərinin dəyişməsi ilə bağlı dəyişikliklərin baş verməsi faza keçidləri adlanır. *Birinci* və *ikinci* növ faza keçidlərini bir-birindən fərqləndirirlər. Buna birkomponentli sistem üzərində baxaq.

I növ faza keçidi. Təmasda olan iki müxtəlif faza tarazlıqdadırsa, hər bir fazadakı maddələr üçün Gibbsin sərbəst enerjisi eynidir: $G_I = G_{II}$. Ona görə də faza keçidləri zamanı sərbəst enerjinin dəyişməsi sıfıra bərabərdir ($G = 0$) və onun temperatura və təzyiqə görə *I tərtib törəmələri* – uyğun olaraq əks işarə ilə götürülmüş entropiya və həcmi

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

faza keçidi zamanı sıçrayışla dəyişirlər. Ona görə də bu cür faza keçidləri *I növ faza keçidləri* adlanır.

Faza keçidi zamanı entropiya sıçrayışla dəyişir və bu dəyişmə ($\cdot S$) keçid zamanı istilik və ya entalpiyanın dəyişməsi ilə $T\Delta S = \Delta H$ münasibətilə bağlıdır. Deməli, I növ faza keçidi istilik effekti ilə müşaiyət olunmalıdır.

I növ faza keçidi həm də daxili enerjinin sıçrayışı ilə müşaiyət olunur. Çünki, daxili enerjinin dəyişməsi entalpiya və həcmnin dəyişməsilə aşağıdakı kimi əlaqəlidir:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Beləliklə, *daxili enerjinin, həcmnin, entropiyanın dəyişməsilə və istilik effekti ilə müşaiyət olunan faza keçidlərinə I növ faza keçidi deyilir.*

I növ faza keçidinə kristallaşma və ərimə, buxarlanma və kondensasiya proseslərini misal göstərə bilərik.

II növ faza keçidlərində daxili enerji, entalpiya, həcm və entropiya kəsilməz olaraq dəyişir və istilik udulması və ya ayrılması baş vermir. Sərbəst enerjinin temperatura və təzyiqə görə II tərtib törəmələri

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{c_p}{T}$$

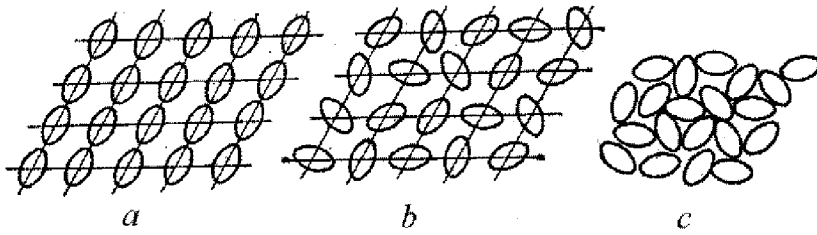
isə sıçrayışla dəyişirlər. II növ faza keçidlərinin adı da buradan götürülmüşdür. II növ faza keçidi zamanı maddənin xüsusi istilik tutumu, termik genişlənmə və izotermik sıxılma əmsalları sıçrayışla dəyişirlər. II növ faza keçidinə misal olaraq maye He-I – maye He-II keçidini, dəmiri Küri temperaturunda paramaqnit hala keçidini və kristallarda olan bir çox keçidləri göstərmək olar.

24. POLİMERİN NİZAMLI HALININ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Polimer molekulu çox böyük molekul çəkiyə malik olduğundan, polimerin qaynama temperaturu çox yüksək olmalıdır. Lakin polimeri qızdıranda o hələ qaynama temperaturuna xeyli qalmış – daha aşağı temperaturlarda parçalanır. Ona görə də, polimer maddələr qaz aqrekat halında ola bilmirlər və ancaq kondensə olunmuş halda – maye və bərk halda ola bilərlər.

İndi nəzəri olaraq polimerin nizamlı struktur yaratma ehtimalına baxaq. Yaxın və uzaq məsafələrə yayılan nizamlı struktur anlayışları arasındakı fərq nizamlılığın

yayıldığı məsafə ilə nizamlanan ən kiçik struktur elementinin ölçüsünün nisbətindən asılıdır. Kiçikmolekullu birləşmələrdə bu elementlər molekullar, atomlar və ionlardır. Polimerlərdə isə iki tip struktur elementlərini – polimer zəncirini və manqanı fərqləndirmək lazımdır. Ona görə də polimerlərdə hansı nizamlılığın olduğunu qeyd edəndə, bu nizamlılığın hansı struktur elementinə nəzərən olduğunu da demək lazımdır.



Şəkil 1. Polimer molekullarının müxtəlif yığılma variantları
(ovallarla makromolekulda manqalar göstərilmişdir).

Şəkil 1-də polimer molekulu zəncirinin və manqalarının 3 müxtəlif variantda yığılma variantları təsvir edilmişdir. *a*) şəkli kristallik hala uyğun gəlir; bu halda həm zəncirin, həm zəncir daxilində manqanın düzülüşündə nizamlılıq vardır. *b*) şəklində polimer zəncirinin düzülüşündə nizamlılıq olsa da, manqaların düzülüşündə xaos vardır. Bu polimerin amorf halına uyğundur. *c*) şəkli polimerlərin maye halına uyğundur; burada nə zəncirlərin, nə də manqaların düzülüşündə nizam yoxdur.

Qeyd edək ki, polimerin *a*) halında olan vəziyyəti çox da uzaq məsafələrə yayılmır. Buna kristal qəfəsdə olan defektlər mane olur. Amorf vəziyyətdə olan düzülüş isə çox böyük makroskopik məsafələrə qədər yayıla bilər. Bununla belə, çox kiçik məsafəyə yayılan mükəmməl düzülüş hesabına qurulan maddənin bir çox xüsusiyyətləri çox böyük məsafələrə yayılan qeyri-mükəmməl düzülüş hesabına alınan maddənin xüsusiyyətlərindən kəskin fərqlənir. Polimerin kristallaşması – faza keçididir. Lakin, manqaların nizamlanması baş vermədən, ancaq polimer zəncirinin fəzada yenidən yönəlməsi, yəni *c*) halından *b*) halına keçid faza keçidi deyil. Hər iki hal müxtəlif aqrekat hallara aid olsa da, eyni faza halına – amorf halına aiddir.

25. POLİMERLƏRİN KRİSTALLAŞMASI VƏ ŞÜŞƏLƏŞMƏSİ

Bərk cisimlər iki müxtəlif faza halında – kristal və amorf halında ola bildiklərindən, maye halından bərk hala keçid (bərkimə prosesi) iki müxtəlif yolla baş verə bilər: *kristallaşma* və *şüşələşmə* yolu ilə.

Kristallaşma elə prosesdir ki, burada yaxın məsafəyə olan nizamlılıqdan (mayedən) uzaq məsafəyə yayılan nizamlılığa (kristala), yəni, yeni fazaya keçid baş verir. Kristallaşma I növ faza keçididir.

Şüşələşmə isə elə prosesdir ki, bu zaman yeni faza halına keçid baş vermir, yaxın məsafələrə olan nizamlılıq saxlanılır.

Maye polimerləri soyutduqda o, tipindən və şəraitdən (məs., soyutma sürətindən) asılı olaraq kristallaşa və ya şüşələşə bilər. Kristallaşmağa imkan tapa bilməyən polimeri soyutduqda müəyyən temperatur oblastında o, bərkiyir, şüşələşir. Bu temperatur oblastının eni $10 - 20^{\circ}\text{S}$ -yə çatır və bu oblastın orta temperaturu *şüşələşmə temperaturu* (T_s) adlanır. Şüşələşmə zamanı maye haldan bərk hala keçid yavaş-yavaş, tədricən baş verir. Yəni, polimer tədricən maye hala məxsus xüsusiyyətləri itirərək bərk hala məxsus xüsusiyyətləri kəsb edir.

Polimerlərin kristallaşması prosesi əksər hallarda çox yavaş-yavaş gedir. Çünki, kristallaşma üçün makromolekulların fəzada (mayədə) yenidən düzülməsi lazımdır ki, bunun üçün kifayət qədər böyük vaxt tələb olunur. Əgər kristallaşa bilən polimeri sürətlə soyutsaq, o kristallaşmağa imkan tapa bilmir və kristallaşma temperaturundan (T_k) xeyli kiçik temperaturlarda tədricən amorf hala keçir, şüşələşir. Yəni, ($T_k < T_s$).

Polimerin şüşəvari vəziyyətində makromolekuldakı atomlar, ancaq durduqları tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqsi hərəkətdə ola bilərlər. Makromolekulun bütövlükdə və ya onun hər hansı bir məqasının hərəkəti mümkün olmur. Polimeri T_s temperaturundan yüksək temperaturlaradək qızdıranda zəncirin ayrı-ayrı hissələri burulma rəqsləri edə və bunun nəticəsi olaraq polimer zənciri bütövlükdə əyilə bilər. Amorf polimerin bu halı *yüksəkəlastiklik halı* adlanır.

26. AMORF FAZA HALINDA MÜXTƏLİF FİZİKİ HALLAR.

POLİMERLƏRİN YÜKSƏKELASTİKLİK HALI

Polimerin şüşəvari vəziyyətində makromolekuldakı atomlar, ancaq durduqları tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqsi hərəkətdə ola bilərlər. Makromolekulun bütövlükdə

və ya onun hər hansı bir manqasının hərəkəti mümkün olmur. Polimeri T_g temperaturundan yüksək temperaturladək qızdıranda zəncirin ayrı-ayrı hissələri burulma rəqsləri edə və bunun nəticəsi olaraq polimer zənciri bütövlükdə əyilə bilir. Amorf polimerin bu halı *yüksəkəlastiklik halı* adlanır.

Polimerin temperaturunun sonrakı artımı makromolekulun bütövlükdə irəliləmə hərəkəti edə bilməsinə, yeni polimerin axıcılıq xüsusiyyəti qazanmasına gətirib çıxarır. Bu vəziyyətə *özlüaxıcılıq halı* deyilir. Bu hal da şüşələşmə prosesi kimi müəyyən temperatur oblastında baş verir ki, bu oblastın da orta qiyməti *axma temperaturu* adlanır.

Amorf polimerin yuxarıda sadalanan üç halı onun müxtəlif fiziki halları adlanır. Kiçikmolekullu amorf maddələr iki müxtəlif fiziki halda ola bilirlər: şüşəvari və maye. Polimerlər isə üç fiziki halda. Onlar üçün spesifik olan *yüksəkəlastiklik halıdır*.

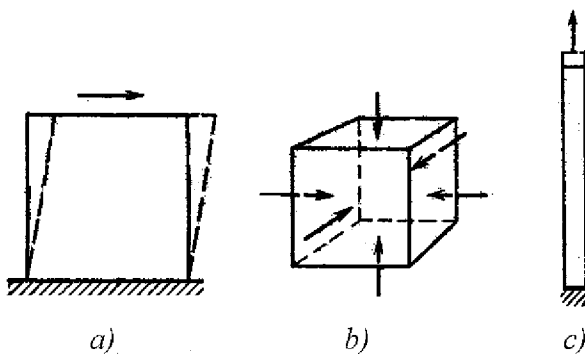
Polimerlərin kristallaşa bilməsi onların zəncirində olan dövrülüyn nə dərəcədə dəyişməz olmasından və zəncirin ayrı-ayrı hissələrinin üst-üstə nə dərəcədə sıx yığıla bilməsindən asılıdır. Əgər polimer hər hansı həlledicidə həll olmuşdursa və məhluldan kristallaşaraq çöküntü şəklində ayrılırsa, onun kristallaşma qabiliyyətinə həlledicinin hansı həlledici olması da çox böyük təsir edir.

Yüksəkəlastiklik halı elə haldır ki, bu zaman polimer çox kiçik qüvvələrin təsiri ilə nisbi qiyməti çox böyük qiymətlərə çata bilən elastiki deformasiyalara məruz qala bilər. Məs., kauçuk və ona oxşar və ya onun əsasında alınan polimerlər 700% nisbi deformasiyaya uğraya bilər, yeni özünün ilkin uzunluğundan qırılmadan 8 dəfəyədək dartıla bilər. Bu isə adı bərk cisimlərin elastiki deformasiyası zamanı malik olduğu nisbi uzanmadan 1000 dəfə böyükdür. Müqayisə üçün deyək ki, diametri 1 mm olan polad məftili 1% uzatmaq üçün 1600 N qüvvə tələb olunduğu halda, eyni qalınlıqlı kauçuk sapı həmin qədər deformasiya etdirmək üçün cəmi 0,01 N qüvvə lazımdır. Belə çıxır ki, kauçuk kimi maddələr, yeni polimerlərin yüksəkəlastiklik halı adı bərk maddələrdən köklü surətdə fərqlənir. Bəzi xüsusiyyətlərinə görə bu hal maye aqrekat halına, başqa xüsusiyyətlərinə görə isə bərk aqrekat halına oxşayır.

27. POLİMERLƏRİN SADƏ SÜRÜŞMƏ VƏ HƏCMI SIXILMA DEFORMASIYASI

Yüksəkəlastiklik halının mahiyyətinin başa düşmək üçün deformasiyanın bəzi tipləri ilə tanış olaq.

Xarici defomasiyaetdirici qüvvənin təsiri götürüldükdən sonra cismin əvvəlki formasını bərpa etdirməsi *elastiklik* adlanır. Huk qanununa görə, nisbi deformasiyanın $\left(\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}\right)$ qiyməti tətbiq edilən mexaniki gərginliklə $\left(\sigma = \frac{F}{S}\right)$ düz mütənasibdir. İki cür gərginliyi fərqləndirirlər: səthə normal (σ_n) və səthə toxunan (σ_t) istiqamətdə yaranan gərginliyi. Bunlardan birincisi dartılma və sıxılma deformasiyası zamanı, ikincisi isə sürüşmə deformasiyası zamanı yaranır.



Şəkil 1. Cismin müxtəlif tip sadə defomasiyasları: a) sadə sürüşmə deformasiyası; b) həcmi sıxılma deformasiya; c) sadə birtərəfli dartılma deformasiyası.

Sadə sürüşmə deformasiyasını sxematik şəkil 1a-da olduğu kimi təsvir etmək olar. Bu cür deformasiyada cismin ancaq forması dəyişir, həcmi yox. Sürüşmə deformasiyasında deformasiyanın qiyməti olaraq, cismin üst səthinin alt səthinə nəzərən hansı γ bucağı altda sürüşməsi götürülür. Sürüşmənin modulu¹ isə

$$G_t = \frac{\sigma_t}{\gamma} \quad \text{kimi müəyyən edilir.}$$

Hərtərəfli sıxılmada (şəkil 1.b) cisim hər tərəfdən P təzyiqinə (gərginliyinə) məruz qalır. Bu zaman cismin forması dəyişməz qalır, həcmi isə dəyişir. Ona görə də bu cür deformasiyaya həm də *həcmi deformasiya* da deyirlər. Həcmi deformasiyada

¹ Huk qanunundakı deformasiyaya məruz qalan cismin materialından asılı olan mütənasiblik əmsalı.

deformasiyanın nisbi qiyməti olaraq həcmnin nisbi dəyişməsi ($\Delta V/V$) götürülür. Sıxılmanın modulu isə

$$K = -\frac{P}{\Delta V/V}$$

kimi müəyyən edilir.

28. POLİMERLƏRDƏ MÜRƏKKƏB DEFORMASIYALAR. PUASSON ƏMSALI

Yerdə qalan tip deformasiyalar bu iki tip sadə deformasiyanın müxtəlif nisbətlərdə qarışığıdır. Burada həm forma, həm də həcm dəyişikliyi baş verir. Məs., şəkil 1.c-də göstərilən çubuğun normal gərginliklə (σ_n) sadə dartılması zamanı həm uzununa istiqamətdə ε_{uz} dartılma deformasiyası, həm də eninə istiqamətdə ε_{en} sıxılma deformasiyası baş verir. Bu zaman elastiklik modulu və ya Yunq modulu aşağıdakı kimi müəyyən edilir:

$$E = \frac{\sigma_n}{\varepsilon_{uz}}$$

Eninə nisbi deformasiyanın uzununa nisbi deformasiyaya olan nisbətinin mütləq qiyməti Puasson əmsalı adlanır:

$$\mu = \left| \frac{\varepsilon_{en}}{\varepsilon_{uz}} \right|$$

Göründüyü kimi Puasson əmsalı adsız kəmiyyətdir və uzununa deformasiya ilə yanaşı baş verən eninə deformasiyanın miqdarını xarakterizə edir. Elastiklik və sürüşmə modulları bir-birilə Puasson əmsalının vasitəsilə aşağıdakı kimi bağlıdır:

$$1 + \mu = \frac{E}{2G_t}$$

Təkcə bərk cisimlər deyil, həm də qazlar müəyyən elastikliyə malikdirlər. Doğrudan da, silindirik qabda olan ideal qazı porşen vasitəsilə izotermik olaraq sıxanda, ideal qazın hal tənliyindən ($PV = RT$) asanlıqla

$$PdV + VdP = 0 \quad \text{və ya}$$

$$dP = -P \frac{dV}{V} = -P \frac{Sdl}{Sl} = -P \frac{dl}{l} = -P \cdot z$$

olduğunu ala bilərik. Sonuncu ifadə Huk qanununa uyğun gəlir. Belə ki, təzyiq artımı (ΔP) S vuruğu dəqiqliyi ilə deformasiya (sıxılma və ya genişlənmə) zamanı yaranan

elastiki qüvvə, P isə elastiklik modulu rolunu oynayır. Aşağıdakı cədvəldə müxtəlif maddələrin elastiklik modulları meqapaskallarla (MPa) verilmişdir:

Polad	$20 \cdot 10^4 \div 22 \cdot 10^4$
Platin	$16 \cdot 10^4 \div 17,5 \cdot 10^4$
Mis.....	$10,4 \cdot 10^4$
Kvars	$8 \cdot 10^4 \div 10 \cdot 10^4$
Polimerlər	0,2
Qazlar.....	0,1

Elastiklik modulunun metallar və minerallar üçün qiymətlərinin qazlardakından və polimerlərdəkindən belə kəskin fərqlənməsinin səbəbi odur ki, metallarda elastiklik *energetik xarakterlidir*, yəni molekullar arasındakı məsafənin dəyişməsilə bağlı qarşılıqlı təsir enerjisi kəskin dəyişir. Qazlarda isə elastiklik kinetik xarakterlidir, yəni qazların elastikliyi molekulların xotik istilik hərəkəti zamanı onların bir-birilə toqquşması ilə izah olunur.

Elastikliyin təbiətində olan bu fərq özünü həm də elastiklik modulunun temperatur asılılığında göstərir. Bərk cisimlərdə temperaturun artması ilə molekullar arasındakı məsafə artır və qarşılıqlı təsir zəifləyir. Bu da elastikliyin azalmasına səbəb olur. Qazlarda isə temperatur artanda təzyiq artır və bu da ehtə qazların elastikliyinə artması deməkdir.

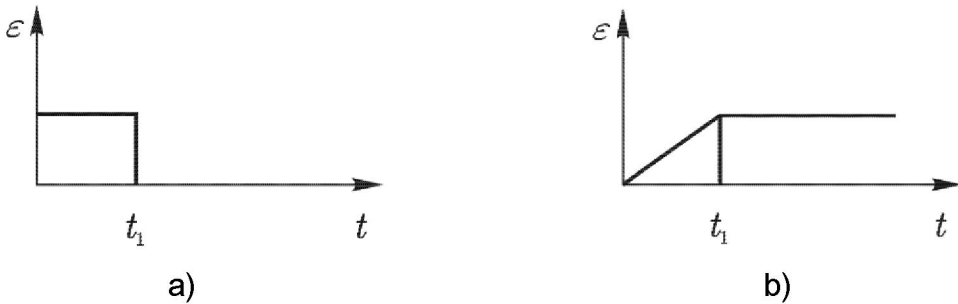
29. POLİMERLƏRİN ÖZLÜELASTİKİ XASSƏSİNİN MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

Polimerlərlə böyük temperatur və mexaniki gərginlik intervalında aparılan deformasiya prosesləri göstərir ki, polimerlər həm elastiklik, həm də özlüaxıcılıq xüsusiyyətlərinə malikdirlər. Bu xüsusiyyət birlikdə *özlüelastiki* xüsusiyyət adlanır. Beləliklə, özlüelastiki xüsusiyyət özündə müxtəlif nisbətlərdə olan iki sadə xüsusiyyəti – elastikliyi və özlüaxıcılığı daşıyır. Təmiz elastiklik elementi olaraq elastiki yayı (şəkil 1a), təmiz özlülük elementi olaraq isə içərisində özlü maye olan silindr – porşen sistemini (şəkil 1b) götürmək olar.



Şəkil 1

Hər iki elementdə yaradılan mexaniki gərginliyin sabit qiymətində nisbi deformasiyanın zamandan asılılıq qrafikləri uyğun olaraq şəkil 2a və b-də göstərilmişdir.



Şəkil 2

Bu asılılıqlarda t_1 anı nümunədən gərginliyin götürüldüyü andır.

Polimerlərdə təbiətindən asılı olaraq elastikliyin və özlülüynün payları müxtəlif olur. Ona görə də polimerlərin özlüelastiki xassəsini modelləşdirmək üçün özlülük və elastiklik elementlərinin müxtəlif kombinasiyalarla birləşmə sxemlərindən istifadə edilir. Bir çox hallarda özlülük və elastiklik elementlərinin ardıcıl (Maksvell modeli), paralel (Kelvin-Foyqt modeli) və paralel elastikliyin ardıcıl (Ziner modeli) birləşdirilməsi kimi müxtəlif modellərdən istifadə edilir və bu modellər real polimerlərin özlüelastiki xassələrini yaxşı təsvir edə bilirlər.

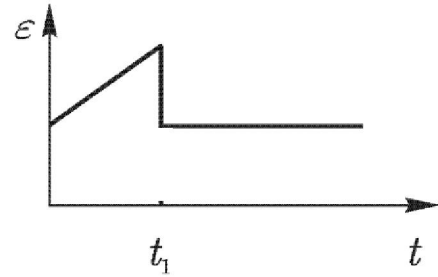
30. POLİMERLƏRİN ÖZLÜELASTİKLİYİNİN MAKSVELL MODELİ

Polimerlərlə böyük temperatur və mexaniki gərginlik intervalında aparılan deformasiya prosesləri göstərir ki, polimerlər həm elastiklik, həm də özlüaxıcılıq xüsusiyyətlərinə malikdirlər. Bu xüsusiyyət birlikdə *özlüelastiki* xüsusiyyət adlanır. Beləliklə, özlüelastiki xüsusiyyət özündə müxtəlif nisbətlərdə olan iki sadə xüsusiyyəti – elastikliyi və özlüaxıcılığı daşıyır. Təmiz elastiklik elementi olaraq elastiki yayı, təmiz özlülük elementi olaraq isə içərisində özlü maye olan silindr – porşen sistemini götürmək olar.

Polimerlərin özlüelastikliyinə Maksvell modelində elastiki və özlü element bir-birinə ardıcıl birləşdirilmiş şəkildə götürülür (şəkil 1).



Şəkil 1



Şəkil 2

Ardıcıl birləşmənin xarakterinə görə hər iki elementdə eyni gərginlik mövcuddur, deformasiyanın ümumi qiyməti isə ayrı-ayrı elementdəki deformasiyaların qiymətləri cəminə bərabərdir:

$$\varepsilon_{um.} = \varepsilon_{elas.} + \varepsilon_{ozlu}$$

Ümumi deformasiyanın dəyişmə sürəti isə $d\varepsilon_{um.}/dt = d\varepsilon_{elas.}/dt + d\varepsilon_{ozlu}/dt$ olar.

Huk qanunu ($\varepsilon = \sigma / E$) və özlülük üçün Nyuton qanununu ($\sigma = \frac{F}{S} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$) nəzərə alsaq

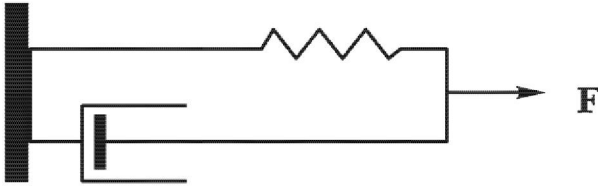
$$d\varepsilon_{um.}/dt = (1/E)d\sigma/dt + \sigma/\eta$$

olduğunu yaza bilərik. Bu tənliyin həlli sistemdəki deformasiyanın inkişafının aşağıdakı xarakterini açıqlayır: $t = 0$ anında yay ani olaraq dartılır və sonra porşenlə (özlülüklə) bağlı deformasiya xətti şəkildə artır (şəkil2). $t = t_1$ anında, gərginliyi götürüldüyü andan etibarən yayda deformasiya yox olur, porşenin hərəkəti dayanır və porşəndə müəyyən qədər qalıq deformasiya qalır.

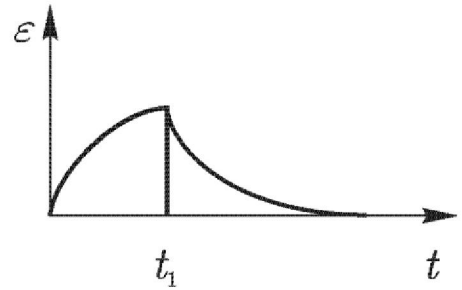
31. POLİMERLƏRİN ÖZLÜELASTİKLİYİNİN KELVİN-FOYQT MODELİ

Polimerlərlə böyük temperatur və mexaniki gərginlik intervalında aparılan deformasiya prosesləri göstərir ki, polimerlər həm elastiklik, həm də özlüaxıcılıq xüsusiyyətlərinə malikdirlər. Bu xüsusiyyət birlikdə *özlüelastiki* xüsusiyyət adlanır. Beləliklə, özlüelastiki xüsusiyyət özündə müxtəlif nisbətlərdə olan iki sadə xüsusiyyəti – elastikliyi və özlüaxıcılığı daşıyır. Təmiz elastiklik elementi olaraq elastiki yayı, təmiz özlülük elementi olaraq isə içərisində özlü maye olan silindr – porşen sistemini götürmək olar.

Polimerlərin özlüelastikliyinə Kelvin-Foyqt modelində elastiki və özlü element bir-birinə paralel birləşdirilmiş şəkildə götürülür (şəkil 1).



Şəkil 1



Şəkil 2

Paralel birləşmənin xarakterinə görə hər iki elementdə deformasiyanın qiyməti eyni olur, gərginliyin ümumi qiyməti isə ayrı-ayrı elementdəki gərginliklərin qiymətləri cəminə bərabərdir:

$$\sigma_{um.} = \sigma_{elas.} + \sigma_{ozlu}$$

Elastiki element üçün Huk qanununu ($\sigma = E\varepsilon$) və özlülük üçün Nyuton qanununu ($\sigma = \frac{F}{S} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$) nəzərə alsaq

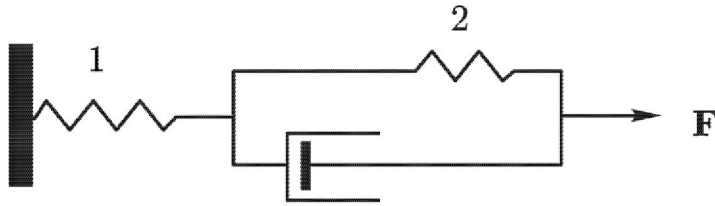
$$\sigma_{um.} = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

olduğunu yaza bilərik. Bu tənliyin həlli sistemdəki deformasiyanın inkişafının aşağıdakı xarakterini açıqlayır: $t = 0$ anında sistmə verilən gərginlik birdən-birə deyil, tədricən deformasiya yaradır və bu deformasiya azalan sürətlə artır (şəkil2). $t = t_1$ anında, gərginliyi götürüldüyü andan etibarən yayda deformasiya yenə birdən-birə deyil, tədricən yox olur, qalıq deformasiya qalmır.

32. POLİMERLƏRİN ÖZLÜELASTİKLİYİNİN ZİNER MODELİ

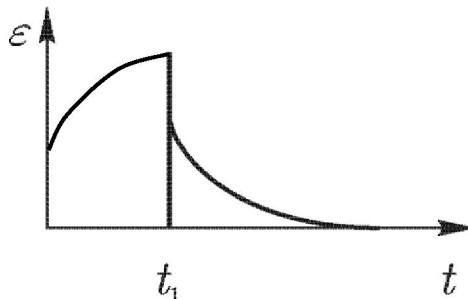
Polimerlərlə böyük temperatur və mexaniki gərginlik intervalında aparılan deformasiya prosesləri göstərir ki, polimerlər həm elastiklik, həm də özlüaxıcılıq xüsusiyyətlərinə malikdirlər. Bu xüsusiyyət birlikdə *özlüelastiki* xüsusiyyət adlanır. Beləliklə, özlüelastiki xüsusiyyət özündə müxtəlif nisbətlərdə olan iki sadə xüsusiyyəti – elastikliyi və özlüaxıcılığı daşıyır. Təmiz elastiklik elementi olaraq elastiki yayı, təmiz özlülük elementi olaraq isə içərisində özlü maye olan silindr – porşen sistemini götürmək olar.

Müxtəlif təbii, sintetik və bioloji polimerlərdə müxtəlif xarakterli deformasiya prosesləri baş verir. Xüsusilə, bioloji obyektlərdə baş verən deformasiyaları daha yaxşı Ziner modeli adlanan defomasiya modeli təsvir edə bilər. Bu modeldə Kelvin-Foyqt modelinə (elastiki və özlü elementlərin paralel birləşdiyi modelə) əlavə olaraq təmiz elastiki element ardıcıl birləşdirilmişdir (şəkil 1).



Şəkil 1

Deformasiyanın zamandan asılılıq xarakteri belədir: $t = 0$ anında ani olaraq deformasiya müəyyən bir qiymət alır və daha sonra deformasiyanın qiyməti tədricən artır (Kelvin-Foyqt modelində olduğu kimi). $t = t_1$ anında, gərginliyi götürüldüyü andan etibarən yayda deformasiya yenə birdən-birə deyil, tədricən yox olur, qalıq deformasiya qalmır.

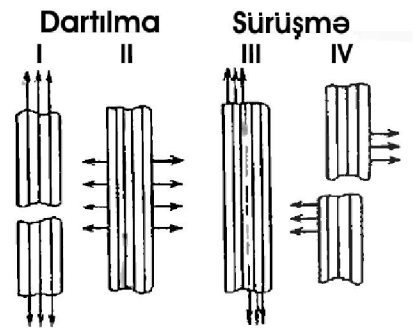


Şəkil 2

33. MADDƏLƏRİN MEXANİKİ MÖHKƏMLİYİ. NƏZƏRİ VƏ REAL MÖHKƏMLİK

Materialın *möhkəmliyi* dedikdə onun mexaniki gərginliyin təsiri altında dağılmağa göstərdiyi müqavimət başa düşülür. Materialın *dağılması* – onun bütövlüyünün pozulması nəticəsində yeni səthlərin əmələ gəlməsidir. Materialı dağıtmaq (qırmaq) üçün onun struktur elementlərini birləşdirən əlaqələri qırmaq lazımdır.

Bərk cismin *nəzəri möhkəmliyi* (σ_n) dedikdə zədəsiz və defektsiz ideal struktura malik olan bərk cismin mütləq sıfır temperaturunda malik olduğu möhkəmlik başa düşülür. Həm də bu zaman nəzərdə tutulur ki, bərk cismin məruz qaldığı gərginlik verilmiş kəsikdə ehtə bərabər tərzdə paylanmalıdır ki, bu da həmin kəsikdəki bütün əlaqələrin eyni zamanda qırılması ilə nəticələnməlidir. Polimer materialın nəzəri möhkəmliyini hesablamaq üçün polimer makromolekulunun biroxlu (hər hansı bir ox boyunca istiqamətlənmiş) struktur modelindən istifadə edirlər. Bu tip polimerlərin dağılması makromolekulun yönəldiyi istiqamətdə və ya ona perpendikulyar istiqamətdə dartılma və ya sürüşmə zamanı baş verə bilər (şəkilə bax). Bu zaman I və II hallarda əsasən kimyəvi rabitələr qırılır, III və IV hallarda isə daha zəif olan molekullararası fiziki rabitələr qırılırlar.



Molekulları müəyyən üstün istiqamətdə düzülüşə malik olmayan polimerlərdə isə polimerin dağılması qismən kimyəvi rabitələrin, qismən də fiziki əlaqələrin qırılması ilə müşayiət olunur.

Polimerin nəzəri möhkəmliyini

$$\sigma_n = NF_n$$

düsturu ilə ifadə etmək olar. Burada N – polimerin qırılma sahəsinin vahid səthinə düşən rabitələrin sayı, F_n – isə qırılan 1 rabitənin möhkəmliyidir.

N kəmiyyəti polimer molekullarının istiqamətlənmə dərəcəsi ilə bağlıdır: makromolekulların istiqamətlənmə dərəcəsi çox olduqca onlar bir-birinə daha sıx şəkildə yerləşə bilirlər və onda da polimerin hər hansı kəsiyinin vahid səthinə düşən rabitələrin sayı və molekullararası fiziki rabitə yarana bilən nöqtələrin sayı da çox olur. Molekul daxili kimyəvi (kovalent) rabitələrin möhkəmliyi F_n isə bu əlaqələrin dissosiasiya olunma enerjisi ilə müəyyən olunur.

Real polimerlərin möhkəmliyi (buna çox zaman *texniki möhkəmlilik* də deyirlər) onun nəzəri möhkəmliyindən dəfələrlə kiçikdir. Bunun əsas səbəbi odur ki, real polimerlərdə atomlar istilik hərəkətindədirlər və polimer daxilində mikroskopik səviyyədə də olsa defektlər mövcuddur. Atomlar istilik hərəkətində olduqlarından istilik fluktuasiyası hesabına kimyəvi rabitələrin bir hissəsi qırıla bilər ki, bu da polimerin möhkəmliyini azaldır. Kimyəvi rabitələrin qırılması üçün atomların malik olduğu minimal enerji (U_d) *rabitələrin qırılmasının aktivləşmə enerjisi* adlanır. U_d – nin köməyiylə hər hansı bir rabitənin qırılmasını *gözləmə vaxtını* müəyyən etmək olar:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_d}{kT}}$$

burada τ_0 – atomun rəqslərinin periodudur, U_d – rabitələrin qırılmasının aktivləşmə enerjisi və ya potensial çəpərin hündürlüyüdür, k – Bolman sabitidir, T – mütləq temperaturdur.

34. MADDƏLƏRİN NƏZƏRİ MÖHKƏMLİYİ İLƏ ELASTİKLİK MODULU ARASINDA ƏLAQƏ

Molekullararası fiziki rabitənin möhkəmliyi həm molekullararası, həm də molekul daxili qarşılıqlı təsirin xarakteri ilə müəyyən edilir və bu möhkəmlik kimyəvi rabitələrin möhkəmliyindən dəfələrlə kiçik olur. Ona görə də maksimal dərəcədə yönəlməyə malik olan polimerlərdə üstün ox istiqamətində olan möhkəmlik, bu oxa perpendikulyar istiqamətdə olan möhkəmlikdən təxminən 10 dəfə böyük olur (aşağıdakı cədvələ bax). Aşağıdakı cədvəldə yüksək yönəlmə dərəcəsi ilə xarakterizə olunan bir sıra polimerin və müqayisə üçün almazın nəzəri möhkəmliyi və dartılmada E elastiklik modulunun qiymətləri verilmişdir:

	σ_n , QPa	E , QPa
Polikaproamid		
üstün ox istiqamətində;	30	188
oxa perpendikulyar istiqamətdə.	2,6	26
Polietilen (üstün ox istiqamətində)	32 - 37	285
Almaz	104 - 230	1246 - 2806

Cədvəldən göründüyü kimi maddənin σ_n möhkəmliyi ilə E elastiklik modulu arasında yaxşı korrelyasiya vardır: $\sigma_n = kE$; burada k – mütənasiblik əmsalıdır.

Qeyd edək ki, molekul çəkisi o qədər də yüksək olmayan polimerlərdə polimerin dağılması əsasən kimyəvi rabitələrin qırılması hesabına deyil, molekulların bir-birinə nəzərən sürüşməsi, yəni molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələrinin dəf edilməsi hesabına baş verir. Molekul çəkinin artması ilə σ_n -in formalaşmasında daha çox molekul daxili kimyəvi rabitələr rol oynayır və polimerin molekul çəkisinin kifayət qədər böyük qiymətlərində polimerin dağılması ancaq kimyəvi rabitələrin qırılması hesabına baş verir və σ_n daha molekul çəkidən asılı olmur.

Molekulları hər hansı müəyyən üstün istiqamətdə yönəlməyən polimerlərdə molekulların ümumi sayının təxminən üçdə biri ($1/3$) gərilməyə məruz qalırlar, ona görə də belə polimerlərdə σ_n , molekulları müəyyən istiqamətdə düzülən polimerlərdəkinə nisbətən 3 dəfə kiçik olur.

Beləliklə gördük ki, polimerlərin nəzəri möhkəmliyi əlaqələrin (əsasən molekul daxili kimyəvi rabitələrin) enerjisi ilə və molekulların hər hansı müəyyən istiqamətdə düzülmə dərəcəsi ilə müəyyən olunur.