

ბ. ა. სტრეპიხევი, ვ. ა. ღერევიცკაია,  
გ. ლ. სლონიმსკი

# მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის საფუძვლები

თარგმანი მუორე რუსული გამოცემიდან  
პროფ. ა. ნოლაიდელის რედაქციით



თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა  
თბილისი 1074

წიგნში მოცემულია ძირითადი ცნობები პოლიმერების სინთეზის, პოლიმერიზაციისა და პოლიკონდენსაციის პროცესების მექანიზმის, აგრეთვე ბუნებრივი და სინთეზური მაღალმოლეკულური ნაერთების თვისებებისა და ქიმიური გარდაქმნების შესახებ. ცალკე ნაწილი აქვს დათმობილი პოლიმერების ფიზიკა-ქიმიას.

წიგნი განკუთვნილია სახელმძღვანელოდ უმაღლესი სასწავლებლების სტუდენტთათვის, რომლებიც მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიას სწავლობენ. იგი გამოადგებათ სპეციალისტებსაც, რომლებიც მუშაობენ მაღალმოლეკულური ნაერთების წარმოებისა და გადამუშავების სხვადასხვა დარგში (პლასტიკური მასების, ქიმიური ბოჭკოების, კაუჩუკის, რეზინისა და სხვ. წარმოება).

მთარგმნელები: შ. ფიჩხაძე, ნ. ცომაია

© თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1976



## პირველი გამოცემის წინასიტყვაობა

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია მეცნიერების ერთ-ერთი ყველაზე სწრაფად მზარდი დარგია. ჩვენი საუკუნის 30-იან წლებში დაიწყო რა არსებობა როგორც ქიმიური მეცნიერების დამოუკიდებელმა დარგმა, ამჯამად მან მიიღწია განვითარების მაღალ დონეს. მრეწველობის უმსხვილესი დარგები—რეზინის, პლასტიკური მასების, ქიმიური ბოჭკოების, აფსკების, ლაქებისა და წებოების, ელექტროსაიზოლაციო მასალების, ქაღალდისა და სხე. მთლიანადაა დაფუძნებული მაღალმოლეკულური ნაერთების გადამუშავებაზე. გადაუპარებლად შეიძლება ითქვას, რომ ამჟამად მაღალმოლეკულურ მასალებს იყენებენ სახალხო მეურნეობის ყველა დარგში. ამასთან, სულ უფრო იზრდება სპეციალისტების რიცხვი, რომლებსაც თავიანთი მოღვაწეობის დროს საქმე აქვთ მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიასა და ტექნოლოგიასთან; მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის საფუძვლების ცოდნა ყველა ქიმიკოსისა და ქიმიკოს-ტექნოლოგისათვის ისევე აუცილებელია, როგორც ზოგადი, ორგანული, ფიზიკური და კალიბრული ქიმიის ცოდნა. ამიტომ წამოიჭრა ისეთი სახელმძღვანელოს შექმნის აუცილებლობა, რომელშიც მოცემული იქნებოდა მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის უმნიშვნელოვანესი ზოგადი დებულებები, რომლებიც ამ მეცნიერების სხვადასხვა დარგების (ცელულოზის, ცილის ქიმიის, პლასტიკური მასების, კაუჩუკისა და რეზინის, ქიმიური ბოჭკოებისა და სხე. ქიმიური ტექნოლოგიის) შემდგომი შესწავლის საფუძვლად ჩაითვლებოდა.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის ასეთი ზოგადი სახელმძღვანელოს შექმნის იდეა ა. ა. სტრეპინევეს ეკუთვნის, მაგრამ უეცარმა სიკვდილმა შეაწყვეტინა წიგნზე მუშაობა. მან შეძლო მხოლოდ წიგნის საერთო გეგმის დამუშავება და დაწერა პირველი თავი—„მაღალმოლეკულური ნაერთები და მათი მნიშვნელობა“. ამ სტრუქტურების ავტორი ცდილობდა, შეძლებისდაგვარად შეესრულებინა ა. ა. სტრეპინევეს მიერ დასახული ამოცანა და ის აზრები, რომლებსაც იგი უზიარებდა მას მრავალწლიანი ერთობლივი მუშაობის პროცესში.

წიგნის პირველ ნაწილში ნაჩვენებია მაღალმოლეკულურ ნაერთთა მნიშვნელობა, განხილულია მათი ყველაზე ზოგადი თვისებები და გადმოცემულია ამ კლასის ნაერთთა ქიმიის ძირითადი დებულებები. აქვეა მოცემული მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ძირითადი ცნებები, ნომენკლატურა და კლასიფიკაცია, აგრეთვე

მოყვანილია მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ჭიმის განვითარების მოკლე ისტორიული მიმოხილვა.

მეორე ნაწილში, რომელიც მიძღვნილია მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზისადმი, მთავარი ყურადღება ექცევა მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზის პროცესებისა და მექანიზმების ძირითადი კანონზომიერებების განხილვას. ამ პროცესების კონტრაგა განხილულია ყველაზე გამარტივებული სახით და მხოლოდ იმ შემთხვევებში, როდესაც ეს აუცილებელია პროცესების საერთო ზოგადი კანონზომიერებების გაგებისათვის.

წიგნის მესამე ნაწილი — „მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ფიზიკა-ჭიმის საფუძვლები“ პროფ. გ. ლ. სლონიმსკის მიერაა დაწერილი. მასში განხილულია მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სტრუქტურის თავისებურებანი, მათი ფიზიკური მდგომარეობა და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები. მოყვანილია აგრეთვე ელემენტარული ცნებები მაღალმოლეკულური ნაერთების ხსნარებზე. მაღალმოლეკულური ნაერთების გამოკვლევის მეთოდებიდან ამ ნაწილში გადმოცემულია მხოლოდ მოლეკულური წონის განსაზღვრის მეთოდების პრინციპები, რომლებიც ხსნარების თვისებებთან უშუალოდაა დაკავშირებული. მოლეკულური წონების განსაზღვრის მეთოდებისა და პოლიმერების კვლევის სხვა მეთოდების განხილვა მოცემული წიგნის ჩარჩოებს სცილდება.

თავში „პოლიმერების ჭიმიური გარდაქმნები“ დასახული იყო ამოცანა, ერთი მხრივ, გაგვეშუქებინა ის საერთო, რაც დამახასიათებელია ორგანული მაღალმოლეკულური და დაბალმოლეკულური ნაერთებისათვის და, მეორე მხრივ, გვეჩვენებინა ჭიმიური რეაქციების თავისებურებანი, რომლებიც დაკავშირებულია მაღალმოლეკულური ნაერთების მოლეკულის დიდ სიდიდესთან.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ცალკეული წარმომადგენლები აღწერილია უმთავრესად მაგალითების სახით განხილული საერთო კანონზომიერების საფუძველზე.

დასასრულ, ჩემს სასიამოვნო მოვალეობად ვთვლი, მაღლობა გადავუხადო სსრკ მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტს პროფ. ვ. ვ. კორშაკს, ჭიმის მეცნ. კანდიდატს ა. ნ. პრავედნიკოვს, პროფ. ს. მ. სკურატოვს, პროფ. ზ. ა. როგოვინს, ჭიმის მეცნიერებათა კანდიდატს ე. ა. ვასილიევა-სოკოლოვას, ჭიმის მეცნიერ. კანდიდატს მ. პ. ზვერეგს, ტექნიკურ მეცნიერებათა კანდიდატს ა. ვ. ვოლახინს, რ. ნ. მარცინკოვსკაიასა და ზ. ე. კრინსკაიას სასარგებლო რჩევებისა და მუშაობაში დახმარებისათვის.

წიგნის შინაარსის შესახებ ყველა კრიტიკულ შენიშვნას მაღლობით მივიღებთ.

## მეორე ბამოცემის წინასიტყვაობა

წიგნის პირველი გამოცემის შემდეგ ოთხ წელზე მეტი გავიდა. ამ ხნის მანძილზე მაღალმთლეკულური ნაერთების ქიმიისა და ფიზიკა-ქიმიის დარგში დიდი წარმატებებია მოპოვებული. შემოთავაზებულია მაღალმთლეკულური ნაერთების სინთეზის ახალი მეთოდები, მოცემულია პოლიმერების წარმოქმნის ზოგიერთი რეაქციის მექანიზმის საყარაუდო სქემა, მნიშვნელოვნად განვითარდა თანაპოლიმერების სინთეზური ქიმია, უმთავრესად კი ბლოკ- და დამყნობილი თანაპოლიმერებისა.

მიღებულია მთელი რიგი ახალი პოლიმერებისა—ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები და კომპლექსური პოლიმერები, რომლებსაც მაღალი თერმომდეგობა, ნახევრადგამტარული და სხვა მნიშვნელოვანი თვისებები აქვთ. მაგრამ უკანასკნელ წლებში ყველაზე დიდი წარმატებება მოპოვებულია ბითლოგიურად აქტიური პოლიმერების, ეგრეთ წოდებული ბითაპოლიმერების დარგში, რომლებსაც მიეკუთვნება ცილები, ნუკლეინმჟავები, ბევრი პოლისაქარიდი და შერეული პოლიმერები, რომლებიც, მაგალითად, ცილოვან და ნახშირწყლის, ან ნახშირწყლისა და ლიპიდის კომპონენტებს შეიცავენ.

განსაზღვრულია რამდენიმე ცილის აგებულება, მოცემული თანმიმდევრობით განლაგებული ამინომჟავების შემცველი პეპტიდების სინთეზის მეთოდები და სინთეზირებულია ზოგიერთი ცილა.

დადგენილია ნუკლეინმჟავათა აგებულების პრინციპი და ცილის სინთეზში ორგანიზმის შთამომავლობითი ნიშნებისა და მთელ რიგ სხვა სასიცოცხლო პროცესებში მათი განმსაზღვრელი როლი.

ნაჩვენებია, რომ ადამიანისა და ცხოველთა ორგანიზმებში, აგრეთვე მცენარეულ სამყაროში შერეული ბითაპოლიმერების დიდი რაოდენობაა და განხილულია ის მნიშვნელოვანი ფუნქციები, რომლებიც მათ აქვთ.

მაღალმთლეკულურ ნაერთთა ქიმიისა და ფიზიკა-ქიმიის ყველა ეს მიღწევა წიგნის მეორე გამოცემაშია ასახული, რის გამოც წიგნის ბევრი თავი გადამუშავებული და დამატებულია.

მაღალმთლეკულური ნაერთების სინთეზის ადრე აღწერილი მეთოდებიდან ყველაზე საფუძვლიანად გადამუშავებულია თავი „ანიონური პოლიმერიზაცია“, რომელშიც შეტანილია სტერეოსპეციფიკური ანიონურ-კოორდინაციული პოლიმე-

ტიზაცია და არხული პოლიმერიზაცია, რომელიც ადრე არ იყო აღწერილი. შეტანილია თავები, რომლებიც მიეძღვნა სინთეზის ახალ მეთოდებს—პოლირეკომბინაციასა და მაღალმოლეკულური ნაერთების დიენურ სინთეზს. მნიშვნელოვნადაა გაფართოებული პოლიმერიზაცია მყარ ფაზაში, რომელიც პირველ გამოცემაში მხოლოდ მოხსენიებული იყო.

წიგნის იმ ნაწილში, რომელიც პოლიმერების ფიზიკა-ქიმიას ეძღვნება, შეტანილია ახალი თავი—პოლიმერების ზემოლეკულური სტრუქტურები.

გაფართოებულია თავები, რომლებშიც მოყვანილია მოკლე ცნობები მაღალ-მოლეკულური ნაერთების ცალკეულ წარმომადგენლებზე, მათ შორის სინთეზური კარბოჰაქვიური და ჰეტეროჰაქვიური პოლიმერების ახალ წარმომადგენლებზე. ეს თავები მნიშვნელოვნად შეესებურება ბიოპოლიმერების ყველაზე მნიშვნელოვანი წარმომადგენლების—ნუკლეინმჟავების, ცილებისა და პოლისაქარიდების აგებულებასა და ფუნქციების შესახებ ცნობებით.

ცალკე თავში აღწერილია მაღალმოლეკულური ნაერთები შეუღლებულბმე-ბიანი სისტემით—მაღალმოლეკულური უჯერი, პეტეროციკლური და კოორდინაციული პოლიმერები შეუღლებული სისტემით. მიუხედავად იმისა, რომ ისინი ნაერთთა სხვადასხვა კლასს მიეკუთვნება, მათ აერთიანებს ზოგიერთი კანონზომიერება სინთეზში და საერთო თვისებები—მაღალი თერმომდეგობა, პარამგნიტიზმი, ნახევრადგამტარული და სხვა ძვირფასი თვისებები.

წიგნში განხილულია აგრეთვე არაორგანული პოლიმერების ყველაზე მნიშვნელოვანი წარმომადგენლები.

წიგნის ყველა სხვა თავი გადასინჯულია და მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიის თანამედროვე დონეს შეესაბამება.

დასასრულ, ჩემს სასიამოვნო მოვალეობად ვთვლი, მაღლობა გადავუხადო პროფ. ა. ა. ბერლინსა და პროფ. ზ. ა. როგოვინს მთელი რიგი სასარგებლო რჩევებისათვის, რომლებიც მათ მომცეს წიგნის მომზადებისას.

ყველა კრიტიკულ შენიშვნას, წიგნის ახალ გამოცემაზე, ყურადღებით მივიღებთ.

ვ. ა. ლერევიცკაია

თ ა შ ი I

**მალაშმოლეკულური ნაერთები და მათი  
მნიშვნელობა**

მალაშმოლეკულურმა ნაერთებმა სახელწოდება მიიღეს თავიანთი მოლეკულური წონის სიდიდის გამო, რითაც დაბალმოლეკულური ნივთიერებებისაგან განსხვავდებიან, რომელთა მოლეკულური წონა რამდენიმე ასეულს იშვიათად აღწევენ. ამჟამად მალაშმოლეკულურ ნაერთებს მიაკუთვნებენ ნივთიერებებს 5000-ზე მეტი მოლეკულური წონით (თითქმის რამდენიმე მილიონამდე). ამრიგად, მალაშმოლეკულურ ნაერთთა ჯამის შესწავლის ობიექტად ითვლებიან ქიმიური ნივთიერებები, რომელთა მოლეკულები მრავალი ასეული ატომისაგან შედგება.

მალაშმოლეკულური ნაერთების მოლეკულებს მაკრომოლეკულებს უწოდებენ, ხოლო მალაშმოლეკულური ნაერთების ქიმიას კი—მაკრომოლეკულების ქიმიას ან მაკრომოლეკულურ ქიმიას.

მალაშმოლეკულური ნაერთების ქიმიის ძირითად შინაარსს ქიმიის ზოგად კანონზომიერებებში, ცნებებსა და მეთოდებში იმ თავისებურებების შესწავლა წარმოადგენს, რომლებიც მოლეკულაში ქიმიურად დაკავშირებული ატომების დიდ რიცხვითაა გამოწვეული.

ორგანული და არაორგანული მალაშმოლეკულური ნაერთები. ორგანული მალაშმოლეკულური ნაერთები ცოცხალი ბუნების საფუძველია. მცენარეების შემადგენლობაში შემავალი ნივთიერებები—პოლისაქარიდები, ლიგნინი, ცილები, პექტინური ნივთიერებები—მალაშმოლეკულური ნაერთებია. მერქნის, ბამბის, სელის ძვირფასი მექანიკური თვისებები მათში მალაშმოლეკულური პოლისაქარიდის—ცელულოზის მნიშვნელოვანი შემცველობითაა განპირობებული. კარტოფილის ხორბლის, ჭვავის, შვრის, სიმინდის, ჭერის ძირითადი შემადგენელი ნაწილი სხვა მალაშმოლეკულური პოლისაქარიდი—სახამებელია. ტორფი, მურა ნახშირი, ქვანახშირი წარმოადგენენ მცენარეული ქსოვილების, უმთავრესად ცელულოზისა და ლიგნინის გეოლოგიური გარდაქმნის პროდუქტებს და ამიტომ უნდა მივაკუთვნოთ მალაშმოლეკულურ ნაერთებს.

1 ცხრილში ზოგიერთი მნიშვნელოვანი მცენარეული მასალის შედგენილობაა მოცემული.

ც ხ რ ი ლ 1

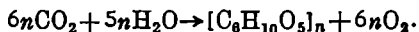
მაღალმოლეკულური ნივთიერების შემცველობა ზოგიერთ მცენარეულ მასალაში

	შემცველობა, მშრალი წონის %				
	ცელულოზა	სახამებელი	სხვა მაღალ-მოლეკ. ნახშირწყლები	ლიგნინი	სულ მაღალ-მოლეკულური ნაერთი
მერქანი					
წიწვოვანი	56	—	14,8	27	97,9
ფოთლოვანი	52	—	23,4	21,2	96,6
ზღვის წყალმცენარეები	4,2—8	—	42—60	—	50—65
ტროფი	35	—	18	8	61,0
კარტოფილი	4,4	74	8,4	—	86,8
ხორბალი	—	71,8	14,8	—	86,6
სიმინდი	—	66	12	—	78,0
ბრინჯი	—	75	8	—	83,0

მცენარეული მასა დედამიწის ზურგზე იმდენად ღიძობს, რომ მასში შემაჯავლი მაღალმოლეკულური ნივთიერებების რაოდენობა გამოისახება კოლოსალური ციფრით და ყველა დანარჩენ ორგანულ ნივთიერებათა ჯამურ რაოდენობას (საწვავი წიაღისეულის გარდა, რომლებიც თავისი სპეციფიკის გამო, ჩვეულებრივ მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიკაში არ განიხილებიან) ბევრად აღემატება.

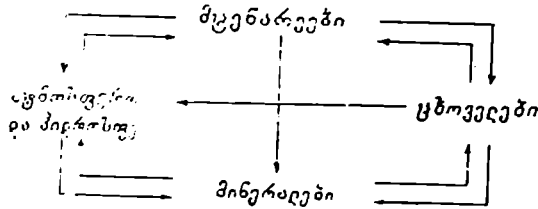
მცენარეული სამყარო—გიგანტური წარმოებაა მაღალმოლეკულური ნაერთებისა, რომელშიც უმაღლესი პოლისაქარიდებისა და ლიგნინის ბიოლოგიური სინთეზი ხორციელდება. მცენარეებში მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის რთული პროცესების კატალიზატორებია ცილა-ფერმენტები. ნახშირწყლების სინთეზში საწყის ნედლეულად ნახშირორჟანგი ითვლება, რომელიც შემდგომში ყოველი ნახშირბადშემცველი ნაერთის უანგვის საბოლოო პროდუქტია და განუწყვეტლივ გამოიყოფა ატმოსფეროში. ერთადერთ ბუნებრივ პროცესად, რომელშიც ნახშირორჟანგი განიცდის უკუგარდაქმნას რთულ ორგანულ ნაერთებში, ითვლება მცენარეების მიერ მისი ასიმილაცია. ამგვარად, მიმდინარეობს ნახშირბადის წრიული ბრუნვა და დედამიწაზე მისი ბალანსის შენარჩუნება.

უმაღლესი პოლისაქარიდების წარმოქმნა—ასიმილაციური პროცესის მნიშვნელოვანი საბოლოო შედეგი, ჯამურად შემდეგი განტოლებით გამოისახება:



ამ რეაქციის განსახორციელებლად საჭიროა მზის სხივებით მოწოდებულ ღიძი რაოდენობის ენერჯის დახარჯვა. მცენარეებში სხივური ენერჯია ტრანსფორმირდება ძნელადგანზევად ქიმიურ ენერჯიაში, რომელიც მცენარეულ მასაში,

ე. ი. წარმოქმნილ მაღალმოლეკულურ ნაერთებში გროვდება. აკუმულირებულ მზის ენერგია გამოიყენება სხვადასხვა გზით: ცოცხალი ორგანიზმების მიერ საკვები მასალების ათვისების პროცესში, მცენარეული მასის ან მისი გეოლოგიური ცვლილების პროდუქტების (ტორფი, ქვანახშირი) დაწვის დროს, შემდგომი ქიმიური გარდაქმნების პროცესებში და ა. შ. მცენარეების მიერ აკუმულირებული ენერგიის განთავისუფლების შედეგად ხელახლა წარმოიქმნება ნახშირორთქანი. ამრიგად იკვრება ბუნებაში ნახშირბადის მიმოქცევის ციკლი:



ქიმიური ენერგია ენერგიის ძირითადი ფორმაა; მისი ათვისების გარეშე სიცოცხლის არსებობა შეუძლებელია. მცენარეული სამყაროს მთავარი როლი ამ ენერგიის დაგროვებასა და ბუნებაში ნახშირბადის ბალანსის შენარჩუნებაში მდგომარეობს. თვითონ მცენარეები ორგანული ნაერთების რთული კომპლექსია, რომელთა საფუძველს მაღალმოლეკულური ნახშირწყლები შეადგენს.

ასევე, ცხოველურ სამყაროს საფუძვლად უდევს მაღალმოლეკულური ნაერთები—ცილები, რომლებიც ცხოველური წარმოშობის თითქმის ყველა ნივთიერების მთავარ შემადგენელ ნაწილად ითვლება. კუნთები, შემაერთებელი ქსოვილები, ტვინი, სისხლი, ტყავი, თმა, მატყლი, რქა ძირითადად მაღალმოლეკულური ცილოვანი ნივთიერებებისაგან შედგება (ცხრ. 2).

ც ხ რ ი ლ ი 2

ციოველური წარმოშობის ზოგიერთ ნივთიერებაში ცილების შემცველობა

ნივთიერება	ცილები	ცილების შემცველობა, % მშრალ ნივთიერებაზე
აღამიანის კუნთოვანი ქსოვილები	მიოგენი, მიოზინი, გლობულინი	70—80
ტვინი	ალბუმინი, გლობულინი, ნიროგლობულინი	31—51
სისხლი	ალბუმინი, გლობულინი, ლეციტინი,	45
ტყავი	კოლაგენი, ელასტინი, ალბუმინი	93—98
მატალი	კერატინი	86—88
რძე	კაზეინი, ალბუმინი	24

ცილების ფუნქციები ორგანიზმში მეტად მრავალფეროვანია. ცილების გარდა, რომლებიც შედიან საყრდენი და საფარი ქსოვილების შემადგენლობაში, რაც

უზრუნველყოფს ჩონჩხის სიმტკიცეს, დაცვით ფუნქციებსა და კუნთების მუშაობას, არის დიდი რაოდენობა კატალიზატორებისა, რომლებსაც ფერმენტებს უწოდებენ, მათი დახმარებით ცოცხალ ორგანიზმში ყველა რთული ქიმიური გარდაქმნა ხორციელდება.

კაცობრიობისათვის ცილების მნიშვნელობა სასიცოცხლო პროცესებში მათა როლით განისაზღვრება. „სიცოცხლე—ეს არის ცილოვან სხეულთა არსებობის ფორმა და არსებობის ეს ფორმა არსებითად ამ სხეულების ქიმიური შემადგენელი ნაწილების მულმივ თვითგანახლებაში მდგომარეობს“ (ფ. ენ გელ სი).

კაცობრიობის საჭიროებისათვის ფართოდ გამოიყენება ცხოველური წარმოშობის სხვადასხვაგვარი მასალები. მათგან მნიშვნელოვანი—საკვები პროდუქტები (ხორცი, თევზი, რძე); მატყლი, ნატურალური აბრეშუმი და ტყავი, რომელთა ძირითად შემადგენელ ნაწილად ცილები ითვლება.

ცხოველური და მცენარეული ორგანიზმების ცხოველმოქმედებაში განსაკუთრებულ როლს თამაშობს მაღალმოლეკულური ნუკლეინმჟავები, რომლებიც ფოსფორმჟავას და N-რიბოზიდების პოლიეთერებს წარმოადგენენ. ნუკლეინმჟავები ცილების ბიოქიმიურ სინთეზში ღებულობენ მონაწილეობას. დეზოქსირიბონუკლეინმჟავა ცილებთან კომპლექსში შთამომავლობის მატერიალურ მატარებელს წარმოადგენს.

ცხოველურ და მცენარეულ სამყაროში ფართოდაა გავრცელებული უკანასკნელ წლებში აღმოჩენილი შერეული მაღალმოლეკულური ნაერთები. ესაა ნახშირწყლის ან ლიპიდური კომპონენტის ერთდროულად შემცველი ცილები, დაკავშირებული ნუკლეინმჟავებთან და პოლისაქარიდები, რომლებიც შეიცავენ ცილას ან ლიპიდს, ან კიდევ ორივე კომპონენტს ერთად. შერეული მაღალმოლეკულური ნაერთები ორგანიზმში მეტად პასუხსაგებ ფუნქციებს ასრულებენ. ისინი საზღვრავენ ადამიანისა და ცხოველის ორგანიზმის ჯგუფურ მიკუთვნებასა და მიკრობების სპეციფიკურობას. როგორც ჩანს, იმუნიტეტის მოვლენაში მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ შერეული მაღალმოლეკულური ნაერთები, რომლებიც ცერეებისა და შემავრთებელი ქსოვილების, სეკრეციული ხსნარების შემადგენლობაში შედიან, მონაწილეობენ ნერვული პროცესების რეგულირებაში. ზოგიერთი ფერმენტი და ჰორმონი, რომლებიც არეგულირებენ ორგანიზმის სიცოცხლისუნარიანობას, აგრეთვე შერეულ მაღალმოლეკულურ ნაერთებს მიეკუთვნება.

ამრიგად, მცენარეული და ცხოველური ორგანიზმების თვითარსებობა მაღალმოლეკულური ნახშირწყლების ან ცილების წარმოქმნის, გარდაქმნისა და დაშლის პროცესთა და შესაბამისად, მთელი ცოცხალი ბუნება განუყრელად დაკავშირებული მაღალმოლეკულური ნაერთების წარმოქმნისა და ცვლილების პროცესებთან. ბუნებაში არ არსებობენ ორგანული ნივთიერებები, რომელთაც ისეთი საყოველთაო მნიშვნელობა ჰქონდეთ, როგორც უმაღლეს ნახშირწყლებს, ცილებსა და ნუკლეინმჟავებს აქვთ.

სხვა ბუნებრივი ორგანული მაღალმოლეკულური ნაერთებიდან მნიშვნელო-



ვანია ბუნებრივი კაუჩუკი, მაგრამ მისი როლი მხოლოდ ტექნიკური გამოყენებით შემოიფარგლება. ამავე დროს, თითქმის შეუძლებელია წარმოვიდგინოთ თანამედროვე ტექნიკა რუზინის გარეშე, რომელიც მრავალი წლების განმავლობაში მიიღებოდა მხოლოდ ნატურალური კაუჩუკისაგან. მხოლოდ 35—40 წლის წინათ დაიწყეს სამრეწველო მასშტაბით სინთეზური კაუჩუკების წარმოება და არც თუ ისე დიდ ხანია, რაც სინთეზირებული კაუჩუკები, რომლებიც თავიანთი თვისებებით უახლოვდებიან ნატურალურ კაუჩუკს ან კიდევ ზოგიერთი მაჩვენებლით მასზე უკეთესია.

აბორიგანული მაღალმოლეკულური ნაერთები ასევე დიდ როლს ასრულებენ და მინერალურ სამყაროში ისევე არიან გავრცელებული, როგორც ცოცხალ ბუნებაში—ორგანული მაღალმოლეკულური ნაერთები.

დედამიწის ჯერქის ძირითადი ნაწილი შედგება სილიციუმის, ალუმინის და სხვა მრავალვალენტური ელემენტის წინაგეულებისაგან, რომლებიც, ალბათ, მაკრომოლეკულებად არიან შეერთებული. ამ წინაგეულებიდან ყველაზე მეტად სილიციუმის ანჰიდრიდია  $[SiO_2]_n$  გავრცელებული, რომელიც უდავოდ მაღალმოლეკულურ ნაერთად ითვლება. დედამიწის მასის 50%-ზე მეტი სილიციუმის ანჰიდრიდისაგან შედგება, ხოლო დედამიწის ქერქის გარეთა ნაწილში (გრანიტის შრე) მისი შემცველობა 60%-ს აღწევს. ალბათ, სილიციუმის ძირითადი როლენობა დედამიწის ქერქში სუფთა სილიციუმის ანჰიდრიდის პოლიმერებისა და მაღალმოლეკულური რთული სილიკატების, უმთავრესად ალუმინის სილიკატების სახით იმყოფება და მხოლოდ მისი მცირე ნაწილი წარმოქმნის დაბალმოლეკულურ სილიკატებს.

სილიციუმის ანჰიდრიდს განსაკუთრებით გავრცელებული მოდიფიკაციაა კვარცი—მრავალი მთის ქანისა და ქვიშის ძირითადი შემადგენელი ნაწილი. მთის ბროლი და ამეთვისტო აგრეთვე თითქმის სუფთა პოლიმერულ სილიციუმის ანჰიდრიდს წარმოადგენენ.

პოლიმერული ალუმინის ჯანვი  $[Al_2O_3]_n$  მინერალ კორუნდის და ძვარფასი მინერალების—ლალის და საფირონის სახით გვხვდება. თხოვანი ნივთიერებები, ალბათ, ცვალებადი შედგენილობის მაღალმოლეკულური ალუმოსილიკატებისაგან (მათი ჭიმბური აგებულია ჯერ კიდევ არასაკმარისადაა გამოკვლევული) შედგება. ქარსს და აზბესტს, რომლებიც წარმოადგენენ რთული შედგენილობის სილიკატებს, შესაძლოა, აგრეთვე მაკრომოლეკულური აგებულება ჰქონდეთ.

მაღალმოლეკულურ ნაერთებად ითვლება აგრეთვე ბუნებაში გავრცელებული ელემენტური ნახშირბადის ალოტროპული სახეცვლილებები (ალმასი, გრაფიტი, ამორფული ნახშირბადი). „ღღემღე არ გვაქვს საფუძველი ნახშირის, გრაფიტისა და ალმასის ნაწილაკის პოლიმერიზაციის ზომის განსაზღვრისა, მხოლოდ უნდა ვიფიქროთ, რომ ისინი შეიცავენ  $C_n$ -ს, სადაც  $n$ —დიდი სიდიდეა“—წერდა დ. ი. მენდელეევი. ეს შენიშვნა ძალას ახლაც ინარჩუნებს.

ბუნებრივი აბორიგანული მაღალმოლეკულური ნაერთების მოლეკულურ-დისპერსიულ მდგომარეობაში მიღება და მათი მოლეკულური წონის განსაზღვრა

დღემდე ვერ შესძღეს. ამიტომ შეუძლებელია მათი ფიზიკური და ქიმიური თვისებები მაკრომოლეკულების ფორმასთან, ზომასა და აგებულებასთან კავშირში იქნას განხილული. მაგრამ ორგანული მალაქმოლეკულური ნაერთების ქიმიის მიღწევებმა, მასალათა ზოგიერთ მექანიკურ თვისებებსა (სიმტკიცე, ელასტიურობა, სისალე, დენადობა, ნაღობის სიბლანტე) და მათი მაკრომოლეკულების აგებულებას შორის კავშირის დამყარებამ, აგრეთვე მიღწევებმა არაორგანული მალაქმოლეკულური ნაერთების სინთეზის დარგში, ხელი შეუწყო არაორგანული მალაქმოლეკულური ნაერთების ქიმიის განვითარებას. პირველ ნაბიჯად ამ გზაზე ითვლება ელემენტორგანული პოლიმერების სინთეზი და შესწავლა, რომელთაც ორგანულ და არაორგანულ მალაქმოლეკულურ ნაერთებს შორის შუალედი მდგომარეობა უკავიათ. ელემენტორგანული და არაორგანული მალაქმოლეკულური ნაერთების სინთეზი და თვისებების შესწავლა ტექნიკური მნიშვნელობის გარდა იმითაა მნიშვნელოვანი, რომ არაორგანული სამყაროს შემეცნებასთან გვახლოებს.

მალაქმოლეკულური ნაერთების როლი ბუნებაში. ცოცხალი ბუნება ორგანული მალაქმოლეკულური ნაერთების არსებობის ფორმას წარმოადგენს, იგი ვითარდება არაორგანულ სამყაროსთან გარემოცვისა და ურთიერთქმედების პირობებში, რომელიც ძირითადად მალაქმოლეკულური ნაერთებისაგანაა აგებული. მხოლოდ წყალი და ჰაერი დედამიწაზე ისევე ფართოდაა გავრცელებული, როგორც მალაქმოლეკულური ნაერთები.

კაცობრიობა თავისი მოთხოვნილებების დასაკმაყოფილებლად აგრეთვე ქმნის და უმთავრესად მალაქმოლეკულურ მასალებს იყენებს. კაცობრიობისათვის თავისი მნიშვნელობით მალაქმოლეკულურ მასალებს კონკურენციას უწევენ მხოლოდ ლითონები როგორც კონსტრუქციული მასალები, სათბობი როგორც ენერჯის წყარო და საკვები პროდუქტები (ამასთან სათბობი და საკვები პროდუქტები უმთავრესად შეიცავენ მალაქმოლეკულურ ნივთიერებებს). მალაქმოლეკულური ნაერთების ასეთი ფართო გავრცელება და ძალიან დიდი მნიშვნელობა გამოძინარეობს მათი საერთო თვისებებიდან, რაც მაკრომოლეკულების უზარმაზარი სიდიდითა და სირთულითაა განპირობებული.

როგორც ქიმიის მიერ დაგროვილი დიდი გამოცდილებიდანაა ცნობილი, ქიმიური ნაერთების მოლეკულური წონის გადიდებით მათი მოლეკულების ძვრადობა მცირდება. სასარგებლოა აღინიშნოს, რომ მალაქმოლეკულური ნაერთების მდგრადობა, განსაკუთრებით ორგანულის, დაბალი თერმოდინამიკური პოტენციალის შედეგი (ე. ო. თავისუფალი ენერჯის მცირე მარაგი) კი არ არის, არამედ ევებერთელა მაკრომოლეკულების მცირე ძვრადობითა და დიფუზიური პროცესების მცირე სიჩქარითაა განპირობებული, სხეულთა ყოველი ფიზიკურ-ქიმიური ცვლილება—დნობა, ხსნადობა, კრისტალიზაცია, აორთქლება, დეფორმაცია—აუცილებლად დაკავშირებულია მოლეკულების გადანაცვლებასთან. ქიმიური გარდაქმნებისათვის, რომლებიც არ არის შესაძლებელი მორეაგირე ნივთიერებათა მოლეკულებს შორის უშუალო კონტაქტის გარეშე, მით უფრო საჭიროებს გადანაცვლებას, ერთი

კომპონენტის დიფუზიურ შეღწევას მეორე კომპონენტის მასაში და სხვ. ბუნებრივია, რომ დაბალმოლეკულური ნაერთების მცირე მოლეკულები მაკრომოლეკულებზე უფრო მოძრაი, ვაცილებით ადვილად განიცდის ქიმიურ და ფიზიკურ-ქიმიურ გარდაქმნებს. ცოცხალი და მკვდარი ბუნების ობიექტების ხანგრძლივობა მცირე იქნებოდა, თუკი ისინი დაბალმოლეკულური ნაერთებისაგან იქნებოდნენ შედგენილი.

ორგანული მაღალმოლეკულური ნაერთები ადვილად განიცდიან ცვლილებებს, ვიდრე არაორგანული და ამიტომაც ცოცხალი ბუნების განვითარება და ევოლუცია მკვდარი ბუნების განვითარებასა და ევოლუციაზე უფრო ინტენსიურად წარმართება. არაორგანულ მაღალმოლეკულურ სხეულთა სტაბილობა იმდენად დიდია, რომ არაცოცხალი ბუნების შესამჩნევი ცვლილებები საჭიროებენ დროის უზარმაზარ პერიოდებს, რომლებიც გეოლოგიურ ერას შეადგენენ.

მაკრომოლეკულაში ატომების დიდი რიცხვის გამო მაღალმოლეკულურ ნივთიერებებს უმარტივესი ელემენტური შედგენილობის დროსაც კი შეიძლება ჰქონდეს იზომერების ძალიან დიდი რაოდენობა (მაგალითად, მაღალმოლეკულური ნაჯერი ნახშირწყალბადები). ასე მაგალითად, 14 ნახშირბადის ატომის შემცველი ნაჯერი ნახშირწყალბადისათვის მარტო სტრუქტურული იზომერების რიცხვია 1858, ხოლო 20 ნახშირბადის შემცველი ნახშირწყალბადისათვის ეს რიცხვი 366319 აღწევს, თუმცა ეს ნახშირწყალბადები მაღალმოლეკულურ ნაერთებად არ ითვლება. ელემენტური ქიმიური შედგენილობის გართულებისას სტრუქტურული იზომერების რიცხვი მნიშვნელოვნად იზრდება. თუ მხედველობაში მივიღებთ სტერეოიზომერების რიცხვს, მაშინ ცხადი ხდება, რომ მაღალმოლეკულურ ნაერთთა მრავალფეროვნება შეზღუდული არ არის. აქედან გამომდინარეობს ბუნების მოვლენათა კიდევ უფრო მეტი მრავალფეროვნება, განსაკუთრებით სასიცოცხლო მოვლენებისა, რადგანაც ბუნებრივი პროცესების უმეტესი ნაწილი მაღალმოლეკულური სხეულების წარმოქმნის, ცვლილებისა და გარდაქმნის პროცესებს წარმოადგენს.

ახასიათებდა რა ორგანული მაღალმოლეკულური ნაერთების მრავალფეროვნებას, მაკრომოლეკულური ქიმიის ერთ-ერთმა ფუქციონებულმა პერმანენტადი ნ-გერმა (1932 წ.) უჩვენა, რომ სასიცოცხლო პროცესების გავებისათვის ბიოლოგიური ქიმიის ორგანული ნივთიერებების უსასრულო რიცხვს და შესაბამისად, შესაძლებელი რეაქტიების უსასრულო რიგს მოითხოვს.

მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა მრავალფეროვნება და ფიზიკურ-ქიმიური გარდაქმნებისადმი მღვრადობა ითვლება იმ ფუნდამენტალურ მიზეზებად, რომლებიც ბუნებაში მათ როლსა და გავრცელებას განსაზღვრავენ.

დედამიწაზე განუწყვეტლივ მიმდინარეობს დაბალ- და მაღალმლეკულური ნივთიერებათა მრავალგვარი ურთიერთგარდაქმნა. ამ ურთიერთგარდაქმნათა ერთ-ერთ მნიშვნელოვან მაგალითად ითვლება ზემოთ განხილული ნახშირბადის მიმოქცევა ბუნებაში. მაღალმოლეკულური ნაერთების წარმოქმნის და დაშლის პროცესების შენაცვლება, დედამიწის ტემპერატურულ პირობებში მატერიის ქიმიურადა-

ბის კონკრეტული გამოსახულების ერთ-ერთ მნიშვნელოვან და სპეციფიკურ თავისებურებად ითვლება. უფრო მაღალ ტემპერატურებზე, მაგალითად, გაცივების პროცესში მყოფი ვარსკვლავების მასაში, უნდა ჰქარბობდეს ატომების და უმარტივესი მოლეკულების ურთიერთგარდაქმნა, ან ისეთი პროცესები, რომლებშიც ყველაზე რთული ნაწილაკები თავისუფალი ატომებია.

რასაკვირველია, არ უნდა ვიფიქროთ, რომ მიმდევრობითი გარდაქმნები აუცილებლად შედგება მკაცრად შენაცვლებადი პროცესებისაგან, მაგალითად, მოცემული კონკრეტული დაბალმოლეკულური ნივთიერებების წარმოქმნა, მისი გარდაქმნა მოცემულ კონკრეტულ მაღალმოლეკულურ ნაერთად ან კონკრეტული მაღალმოლეკულური ნაერთის დაშლა რომელიმე ახალ, მაგრამ ასევე კონკრეტულ დაბალმოლეკულურ ნაერთებად და ა. შ. თითოეული ასეთი გარდაქმნა შეიძლება თავის მხრივ ერთი დაბალმოლეკულური ნივთიერების მეორეში, ასევე დაბალმოლეკულურში, მეორის—მესამეში და ა. შ. გარდაქმნათა თანმიმდევრული რიგისაგან შედგებოდეს, მანამდე, სანამ საბოლოოდ დაბალმოლეკულური ნაერთის მაღალმოლეკულურში გარდაქმნა არ მოხდება. შექცევადი პროცესი ასევე შეიძლება წარმოქმნილი მაღალმოლეკულური ნივთიერების დაშლის—დაბალმოლეკულურ ნაერთად გარდაქმნის თანმიმდევრული რიგისაგან შედგებოდეს. ყველა ამ თანმიმდევრულ გარდაქმნებს არა მარტო ქიმიურ ნივთიერებათა თვისებების ცვლილებამდე მიყვება, არამედ მას თან ახლავს ენერგეტიკული ცვლილებები და ნივთიერებათა მასის გადაადგილება, რაც მთლიანად ბუნების განვითარების საერთო პროცესს შეადგენს.

დაბალმოლეკულური ნაერთები თავისი ძვრადობის გამო სივრცეში ადვილად გადაადგილებიან, შეხებასა და ერთმანეთთან ან მაღალმოლეკულურ ნაერთებთან ურთიერთქმედებაში სწრაფად შედიან და ამ უკანასკნელთ წარმოქმნიან, სახეს უცვლიან ან კიდევ ხლეჩენ მათ. ამრიგად, ისინი ბუნებაში მაკრომოლეკულების გადამტანებს წარმოადგენენ. მაკრომოლეკულების სირთულე და მცირე ძვრადობა მაღალმოლეკულური სხეულების ხანგრძლივ არსებობასა და მათ მრავალფეროვნებას განაპირობებს.

მაღალმოლეკულური ნაერთების წარმოქმნის, ცვლილებისა და დაშლის კონკრეტული გზები ძალიან რთული და სპეციფიკურია. ამასთან, ბუნებაში ურთულესი მაღალმოლეკულური ნაერთების, მაგალითად, ცილების წარმოქმნისა და გარდაქმნის პროცესების საკვირველი აღწარმოება შეიძინევა.

ცილების ბიოქიმიურ სინთეზში გადამწყვეტი როლი ნუკლეინმჟავებს ეკუთვნის, რომლებიც მის სპეციფიკურობას საზღვრავენ. ნუკლეინმჟავათა სტრუქტურაში მათი ზუსტი აღწარმოებისა და ცილოვანი მოლეკულების მიმართული სინთეზის, აგრეთვე ორგანიზმის შთამომავლობითი ინშენების გადაცემის საფუძვლებია მოცემული. მძავე დროს ცილა-ფერმენტი ნუკლეინმჟავების, პოლისაქარიდებისა და სხვა მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზს ხელს უწყობს. ნივთიერებების—ცილების, ნუკლეინმჟავების, ნახშირწყლებისა და მათი ქიმიური გარდაქმნების

რეგულატორების—ფერმენტების, ჰორმონების, ვიტამინების რთული კომპლექსი ორგანიზმის სასიცოცხლო ციკლის საფუძველს შეადგენს.

**მაღალმოლეკულურ ნაერთთა მნიშვნელობა ტექნიკაში.** მაღალმოლეკულური ნაერთები ითვლებიან მრავალი კონსტრუქციული მასალის ძირითად შემადგენელ ნაწილად, რომელთა გამოყენება ამა თუ იმ მექანიკური ფუნქციების შესრულებასთანაა დაკავშირებული. ასეთ მასალებს უნდა გააჩნდეთ მაღალი მექანიკური სიმტკიცე, ელასტიკურობა, სიმაგრე და, ამ მხრივ, მაღალმოლეკულურ მასალებს კონკურენციას მხოლოდ ლითონები უწყევენ.

მხოლოდ მრეწველობის მცირე ნაწილი მაღალმოლეკულურ ბუნებრივ მასალებს ქიმიურ-ტექნოლოგიური პროცესების გამოყენებლად, წმინდა მექანიკური ტექნოლოგიის მეთოდებით გადაამუშავებს. ასეთია მაგალითად, ხის გადამამუშავებელი მრეწველობა. უფრო მრავალრიცხოვანია მრეწველობის დარგები, სადაც ბუნებრივი მაღალმოლეკულური მასალების გადამამუშავებისას ერთმანეთს ერწყმის მექანიკური და ქიმიური ტექნოლოგიის პროცესები. ამავე დროს, მაგალითად, ბამბის, მატყლისა და სელის საფეიქრო ბოჭკოების წარმოებისას, ბუნებრივი აბრეშუმის წარმოებაში, ბეწვისა და ტყავის მრეწველობაში მექანიკური ტექნოლოგიის პროცესები ჭარბობს, მაგრამ მზა ნაწარმის გამოშვებისათვის აუცილებელია ისეთი მნიშვნელოვანი ქიმიურ-ტექნოლოგიური პროცესები, როგორცაა ბოჭკოს, ქსოვილის, ბეწვის ლებვა და თრიმვლა. ცელულოზა-ქაღალდის მრეწველობაში, ნაწილობრივ რეზინის (ნატურალური კაუჩუკის საფუძველზე), ცელულოზის ეთერებისა და ცილოვანი პლასტიკური მასების, კინოფირის, ხელოვნური ბოჭკოს წარმოებაში, პირიქით, გადამამუშავების ქიმიურ-ტექნოლოგიური პროცესები ჭარბობს.

მრეწველობის ზოგიერთ დარგებში ბუნებრივი მაღალმოლეკულური ნაერთების გახლეჩას იყენებენ, რათა მიღებულ იქნას ძვირფასი საკვები პროდუქტები და ტექნიკური დაბალმოლეკულური მასალები. ამას მიეკუთვნება ჰიდროლიზური მრეწველობა (მერკანის პიდროლიზით ეთილის სპირტის მიღება), სახამებლის, ლუდისა და სხვა წარმოება, სადაც დეჰალის პროცესებს იყენებენ.

ყოველწლიურად იზრდება სინთეზური პოლიმერების, ე. ი. მაღალმოლეკულური ნაერთების წარმოება, რომლებიც დაბალმოლეკულური საწყისი პროდუქტებისაგან მიიღება. სწრაფად ვითარდება მრეწველობას ისეთი დარგები, როგორცაა პლასტიკური მასების, სინთეზური ბოჭკოების, სინთეზური კაუჩუკის, ლაქების (ლაქ-საღებავების მრეწველობა) და წებოების, ელექტროსაინჰოლაცია მასალების და სხვ. მრეწველობა. პლასტიკური მასების მრეწველობას ამჟამად სხვადასხვა თვისებებით აღჭურვილი სინთეზური პოლიმერული მასალების დიდი რიცხვი გააჩნია. ზოგიერთი მათგანი ქიმიური მდებარებით ოქროსა და პლატინაზე უკეთესია, ინარჩუნებენ თავის მექანიკურ თვისებებს— $50^{\circ}\text{C}$  გაცივებისას და  $+500^{\circ}\text{C}$  გახურებისას. ზოგიერთი მათგანი კი სიმტკიცით არ ჩამოუვარდება ლითონებს, ხოლო სიმაგრით ალმასს უახლოვდებიან. სინთეზური პოლიმერებისაგან ლეზულადებენ

განსაკუთრებულ მსუბუქ და მტკიცე საშენ მასალებს, ელექტროიზოლაციასა და მასალებს ქიმიური აპარატებისათვის. რეზინის მრეწველობას ამჟამად გააჩნია მასალები, რომლებიც თავისი მაჩვენებლებით აჭარბებენ ნატურალურ კაუჩუკს, მაგალითად, აირშეულწევადობით, ბენზინისა და ზეთისადმი მედეგობით და არ კარგავენ ელასტიკურ თვისებებს— $80^{\circ}$ -დან  $+300^{\circ}\text{C}$ -მდე. ახალი სინთეზური ბოჭკოები ბუნებრივზე ბევრჯერ უფრო მტკიცეა. მათგან მიიღება ლამაზი, უკმუჭუნადი ქსოვილები, მშვენიერი ხელოვნური ბეწვი. სინთეზური ბოჭკოებისაგან დამზადებულ ტექნიკურ ქსოვილებს მჟავათა და ტუტეთა გასაფილტრად იყენებენ.

მრეწველობის დარგებს, რომლებიც მაღალმოლეკულურ ნაერთებს იყენებენ, შეიძლება აგრეთვე მივაკუთვნოთ მინის, კერამიკული, სილიკატური, სამშენებლო მასალების წარმოება. მაღალმოლეკულურ ნაერთებს რაკეტულ ტექნიკაში იყენებენ.

## მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიის ძირითადი ცნებები

ქიმიის ერთ-ერთ უმნიშვნელოვანეს ამოცანად ითვლება მოლეკულური აგებულების დადგენა, მოცემული ნაერთის თვისებათა შემდგომი აღწერით, რომლებიც ამ აგებულების ფუნქციებს წარმოადგენენ. ამ საკითხის გადაწყვეტა პირველ რიგში განსახილველი ნაერთებისათვის „მოლეკულის“ ცნების ფორმულირებას საჭიროებს.

ყოველი ქიმიკოსისათვის მიღებული „მოლეკულის“ ცნება მრავალი მაღალმოლეკულური ნაერთისათვის სრულად განუსაზღვრელია და ამიტომ გაუგებრობის თავიდან აცილების მიზნით, საჭიროა მისი ზუსტი დადგენა.

მაღალმოლეკულური ნაერთის მოლეკულა ანუ მაკრომოლეკულა, აგებულია ასეული და ათასობით ატომისაგან, რომლებიც ერთმანეთთან მთავარი ვალენტური ძალებითაა შეერთებული. ასეთ მაკრომოლეკულებს წარმოადგენენ, მაგალითად, ცელულოზის  $[C_6H_{10}O_5]_n$ , ნატურალური კაუჩუკის  $[C_5H_8]_n$ , პოლივინილქლორიდის  $[C_2H_3Cl]_n$ , პოლიეთილენოქსიდის  $[C_2H_4O]_n$  და სხვათა მაკრომოლეკულები. მაგრამ ეს ცნება ყოველი მაღალმოლეკულური ნაერთისათვის არ გამოიყენება და უცრო რთული აგებულების მაღალმოლეკულურ ნაერთთა განხილვისას აუცილებლად მოგიხდება დაბრუნება „მოლეკულის“ პირობით ცნებასთან.

დაბალმოლეკულურიდან მაღალმოლეკულურ ნაერთზე გადასვლა დაკავშირებულია დამახასიათებელი ნიშნების თვისობრივ ცვლილებასთან, რომელიც მოლეკულური წონის რაოდენობრივი ცვლილებითაა განპირობებული. მაგრამ მოლეკულის შემადგენლობაში შემავალი ატომების რიცხვის მიხედვით ან მოლეკულური წონის სიდიდის მიხედვით, „კლასიკურ“ დაბალმოლეკულურ და მაღალმოლეკულურ ნაერთებს შორის არ შეიძლება გავაყოთ მკვეთრი ზღვარი, რადგანაც სხვადასხვა კლასის ნაერთებისათვის თვისობრივი ცვლილებები მოლეკულური წონის განსხვავებული სიდიდისას შეიმჩნევა. მაგალითად, შაქრების ზოგიერთი რთული წარმოებული (ჩინური და თურქული ტანინი), რომელთა მოლეკულური წონა ~1000, ითვლებიან კლასიკურ დაბალმოლეკულურ ნივთიერებებად, მაშინ, როდესაც პრა-

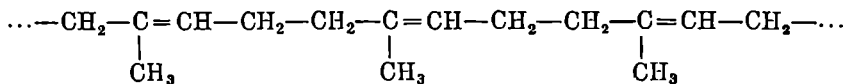
ფინებს მონომომოლეკულური წონით ~1000 მაღალმომოლეკულური ნაერთების თვისებებში გააჩნიათ.

მაღალმომოლეკულური ნაერთების უმრავლესობის მაკრომომოლეკულები აგებულია ერთნაირი, მრავალჯერად განმეორებადი ატომთა ჯგუფებისაგან—ელემენტარული რგოლებისაგან, მაგალითად:

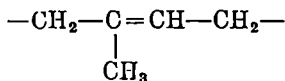


ასეთ მაღალმომოლეკულურ ნაერთებს უწოდებენ მაღალპოლიმერულ ნაერთებს, მაღალპოლიმერებს ან უბრალოდ პოლიმერებს, დაბალმომოლეკულური ნაერთებისაგან—მონომერებისაგან განსხვავებით, რომლებსაც მაღალმომოლეკულური ნაერთების სინთეზისათვის იყენებენ.

ნატურალური კაუჩუკის მაკრომომოლეკულის



ელემენტარულ რგოლად ითვლება შემდეგი აგებულების ჯაჭვის უბანი



ამიტომ კაუჩუკისათვის მიღებულია ჯამური ფორმულა  $[\text{C}_5\text{H}_8]_n$ , ამავე დროს მაკრომომოლეკულის ბოლო რგოლები, რომლებიც ქიმიური აგებულებით შუა რგოლებისაგან განსხვავდება, უგულვებელყოფილია.

ცელულოზის ელემენტარული რგოლი გლუკოზის ანჰიდრიდია, ამიტომ ცელულოზის ჯამურ ფორმულას იმავე დაშვებით გამოსახვენ, როგორც  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$ . ამ ფორმულაში ინდექსი  $n$ , მაკრომომოლეკულის შედგენილობაში შემავალი ელემენტარული რგოლების რიცხვის აღმნიშვნელია, ახასიათებს მაღალმომოლეკულური ნაერთების პოლიმერიზაციის ხარისხს  $P$ .

პოლიმერიზაციის ხარისხი დაკავშირებულია პოლიმერის მოლეკულურ წონასთან ( $M$ ) განტოლებით:

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

სადაც  $m$ —ელემენტარული რგოლის\* მოლეკულური წონაა.

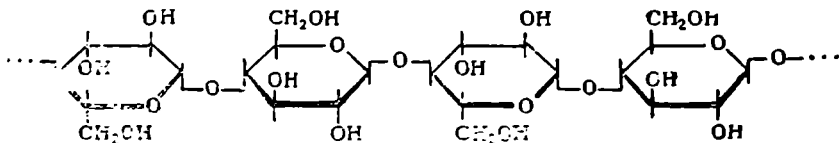
პოლიმერის მოლეკულური წონა ელემენტარული რგოლის მოლეკულური წონის პოლიმერიზაციის ხარისხზე ნამრავლის ტოლია:

$$M = mP.$$

\* საჭიროა აღინიშნოს „ელემენტარული რგოლის მოლეკულური წონის“ ცნების პირობითობა, რადგანაც აქ ლაპარაკია იმა მოლეკულაზე, არამედ მხოლოდ მოლეკულის ცალკეულ რგოლზე.



ზოგიერთ შემთხვევაში მაკრომოლეკულის ელემენტარულ რგოლებს გააჩნიათ რა ერთნაირი ქიმიური შედგენილობა, თავისი სივრცითი აგებულებით განსხვავდებიან. მაგალითად, ცელულოზის მაკრომოლეკულაში  $\beta$ -D-ანჰიდრო-გლუკოზის პირანოზული ციკლები ერთმანეთის მიმართ 180°-ითაა მობრუნებული:

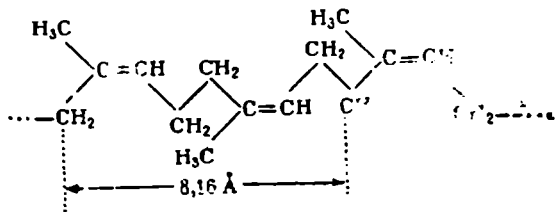


ცელულოზის მაკრომოლეკულის უმარტივესი სტრუქტურული ერთეული ორი ელემენტარული რგოლისაგან შედგება და იდენტურობის პერიოდს განსაზღვრავს.

იდენტურობის პერიოდს ცნება პოლიმერის კრისტალურ მდგომარეობასთანაა დაკავშირებული. იზოლირებულ მდგომარეობაში მაკრომოლეკულას შეუძლია შეიცვალოს თავისი ფორმა, ხოლო ცალკეული მისი რგოლი ერთმანეთის მიმართ სხვადასხვაგვარად განლაგდება. პოლიმერების კრისტალიზაციის დროს განსაზღვრულ უბნებზე მაკრომოლეკულის რგოლები ზუსტად ფიქსირებულ მდგომარეობაში განლაგდება. პოლიმერის მოლეკულური ჯაჭვი აგებული აღმოჩნდება ერთნაირი სივრცობრივი სტრუქტურის განმეორებადი უბნებისაგან. ჯ.ჭვის ასეთ უბანს უწოდებენ იდენტურობის პერიოდს.

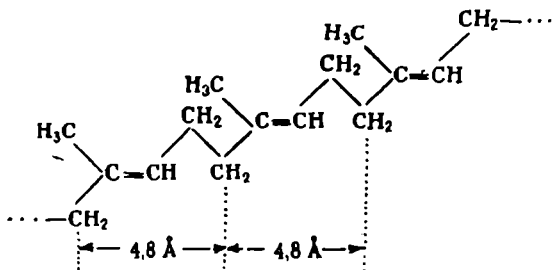
ნატურალური კაუჩუკი და გუტაპერჩა აგებულია ერთნაირი ელემენტარული რგოლებისაგან, მაგრამ მათი სივრცითი განლაგებით და შესაბამისად, იდენტურობის პერიოდითაც განსხვავდებიან.

კაუჩუკის ელემენტარული რგოლის პირველი და მეოთხე ნახშირბადის ატომისათვის ორმაგი ბმის მიმართ ცის-განლაგებაა დამახასიათებელი:



ცის-იზომერი (კაუჩუკი)

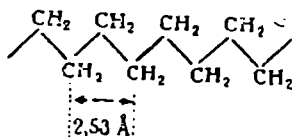
გუტაპერჩისთვის—ტ რ ა ნ ს-განლაგება



ტ რ ა ნ ს-მომერი (გუტაპერჩა)

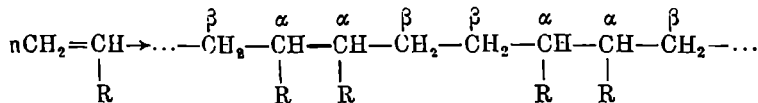
კრისტალურ კაუჩუკში იდენტურობის პერიოდის სიდიდე  $8,16 \text{ \AA}$ -ის ტოლია, გუტაპერჩაში— $4,8 \text{ \AA}$ . გუტაპერჩიდან კაუჩუკზე გადასვლისას იდენტურობის პერიოდი თითქმის ორჯერ უნდა გაზრდილიყო, მაგრამ სავალენტო კუთხეებისა და ატომთა შორის მანძილის შეცვლის შედეგად იდენტურობის პერიოდი იცვლება  $4,8 \text{ \AA}$ -დან— $8,16 \text{ \AA}$ -მდე.

კრისტალური პოლიეთილენის მაკრომოლეკულა წარმოადგენს ბრტყელ ზიგზაგისებურ ნახშირწყალბადის ჯაჭვს, რომლის იდენტურობის პერიოდი ამ ჯაჭვის ერთი ზიგზაგის სიდიდით განისაზღვრება:

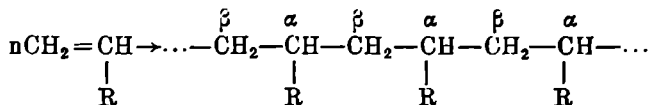


$(\text{CH}_2=\text{CHR})_n$  ტიპის ეთილენის  $\alpha$ -მონოჩანაცვლებულების პოლიმერებში რადიკალ-ჩამნაცვლებლებს (R) მოლეკულურ ჯაჭვში შეუძლიათ სხვადასხვაგვარად განლაგდნენ. ეს განსხვავება მიერთების რიგით და პოლიმერის მაკრომოლეკულაში მონომერული რგოლების კონფიგურაციით განისაზღვრება.

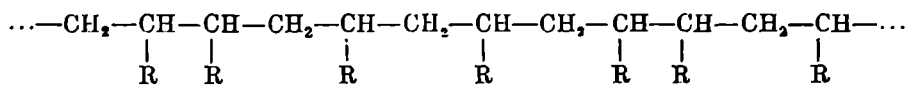
მონომერის მოლეკულებს ერთმანეთთან  $\alpha, \alpha$ - („თავი თავთან“) და  $\beta, \beta$ - („ბოლო ბოლოსთან“) ტიპის მიხედვით შეერთება შეუძლიათ:



ან  $\alpha, \beta$  ტიპის მიხედვით („თავი ბოლოსთან“)



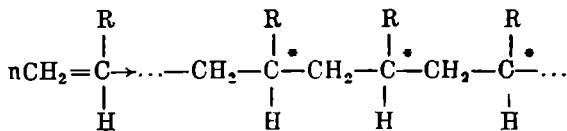
მონომერის მოლეკულის მიერთება შეიძლება შერჩევითი კი არ იყოს, არამედ როგორც ერთი  $\alpha, \alpha$ -ტიპით, ასევე მეორე— $\alpha, \beta$  ტიპით წავიდეს:



ეთილენის  $\alpha$ -ჩანაცვლებულების პოლიმერიზაციის დროს მონომერის ნახშირბადის მესამეული ატომები

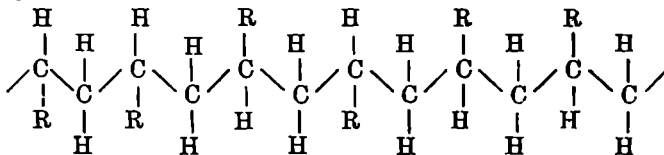


პოლიმერში ასიმეტრიული ხდებიან



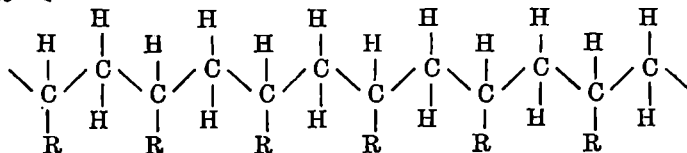
რადგანაც წყალბადის ატომისა და R რადიკალის გარდა თითოეული მათგანი სხვადასხვა სივრცის მოლეკულური ჯაჭვის უზნებთანაა დაკავშირებული. ამასთან, ვლინდება ელემენტარული რგოლების თპტიკური იზომერია, რომელთა კონფიგურაცია D ან L ფორმას შეესაბამება. მოლეკულურ ჯაჭვში R ჩანაცვლებული ჯგუფების სივრცითი განლაგება ამ ფორმების განაწილებაზეა დამოკიდებული.

პოლიმერებს, რომლებშიც უწყსრივად ენაცვლებიან ერთმანეთს D და L—კონფიგურაციის ასიმეტრიული ატომები, ატაკტიკურ პოლიმერებს უწოდებენ. ასეთი პოლიმერის აგებულება შეიძლება სიბრტყეში შემდეგნაირად იქნას წარმოდგენილი:

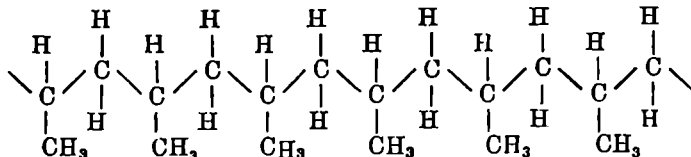


ატაკტიკური პოლიმერების უმრავლესობაში მონომერული ერთეულები შეერთებულია  $\alpha, \beta$ —(„თავი ბოლოს“) ტიპის მიხედვით, მაგრამ ამ წესიდან გადასრებსაც აქვს ადგილი.

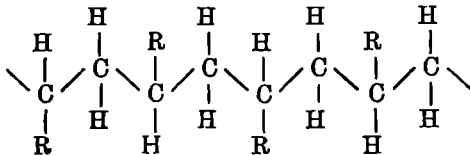
პოლიმერებს, რომლებშიც ნახშირბადის ასიმეტრულ ატომებს გააჩნიათ რომელიმე ერთი (*D* ან *L*) კონფიგურაცია, იზოტაქტიკური\* ეწოდებათ. ასეთი პოლიმერის აგებულება, გამოსახული სიბრტყეზე, შეიძლება შემდეგნაირად იქნეს წარმოდგენილი:



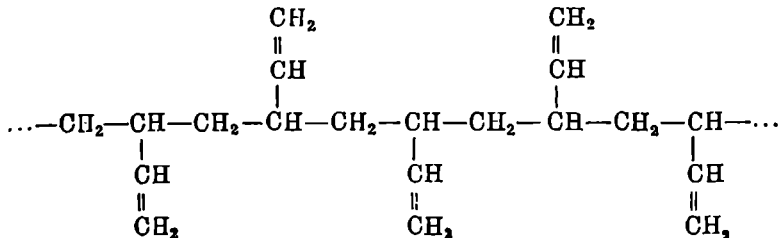
ასეთი პოლიმერის მაგალითად შეიძლება გამოვლენოთ პოლიპროპილენი:



პოლიმერებს, რომელთა მოლეკულურ ჯაჭვში რიგრიგობით ენაცვლება ერთმანეთს *D* და *L*-კონფიგურაციის ნახშირბადის ასიმეტრიული ატომები, სინდიო-ტაქტიკური ეწოდებათ. ამ შემთხვევაში ჩამნაცვლებლები ჯაჭვის ორივე მხარეზეა განლაგებული:



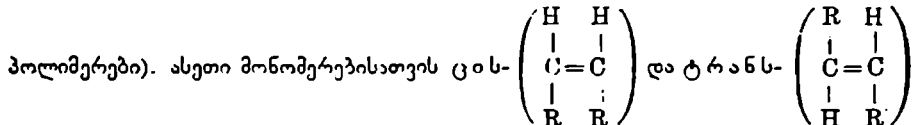
ასეთი პოლიმერის მაგალითს პოლიბუტადიენი-1,2 წარმოადგენს:



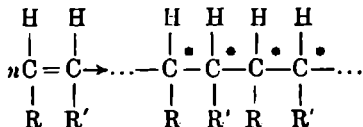
\* სახელწოდება „იზოტაქტიკური“ წარმოდგება ბერძნული სიტყვიდან იზოს — ერთნაირი, მსაკესა, და ტაქსის — მოწესრიგებულად განლაგება.

სინამდვილეში იზოტაქტიკური და სინდიოტაქტიკური პოლიმერების სივრცითი აგებულება რამდენადმე რთულია, რადგანაც მათი მოლეკულები სპირალის სახითაა დახვეული (იხ. გვ. 376). იზოტაქტიკური და სინდიოტაქტიკური პოლიმერები სტერეორეგულარული პოლიმერების საერთო სახელწოდებით არიან გაერთიანებული. სტერეორეგულარული პოლიმერები ყოველთვის α,β-ტიპის („თავი ბოლოსთან“) მიხედვითაა აგებული.

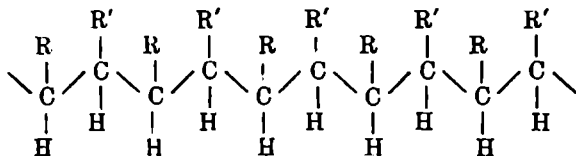
სტერეორეგულარული პოლიმერები შეიძლება  $R-CH=CH-R'$  ტიპის α,β-დიზინაცვლებული ეთილენისაგან იქნას მიღებული (დიიზოტაქტიკური



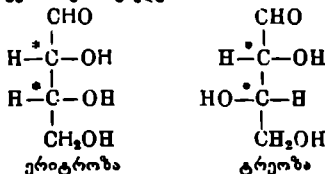
იზომერებია ცნობილი. მონომერები ნახშირბადის ორ მესამეულ ატომს შეიცავენ, რომლებიც პოლიმერში ხდებიან ასიმეტრიულები:



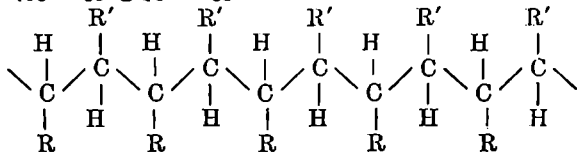
α,β დიზინაცვლებული ეთილენის პოლიმერების აგებულება არა მარტო D- და L-კონფიგურაციის ელემენტარული რგოლების მონაცვლეობის რიგზე, არამედ საწყისი მონომერის გეომეტრიულ (ცის- და ტრანს-) იზომერიაზეა დამოკიდებული. მონომერის ცის-იზომერისაგან ერიტრო\*-დიიზოტაქტიკური პოლიმერი წარმოიქმნება:



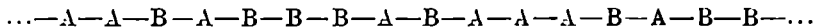
\* ტერმინები ერიტრო- და ტრო- წარმოქმნილია დიატერიომერული შაქრებს—ტეროზების სახელწოდებისაგან, რომლებიც ერთმანეთისაგან ნახშირბადის ასიმეტრიულ ატომთან ერთსახელიანი ჯგუფების განლაგებით განსხვავდებიან:



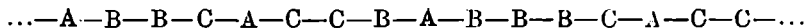
მონომერის ტრანს-იზომერისაგან მიიღება ტრეო-დიზოტაქტიკური პოლიმერი, რომელსაც შემდეგი აგებულება აქვს:



ყველა მაღალმოლეკულური ნაერთი ერთნაირი შედგენილობის მონაცვლე-ბული რგოლებისაგან არ არის აგებული. ზოგიერთი ნაერთის მოლეკულები განსხვავებული ქიმიური შედგენილობის რამდენიმე ელემენტარული რგოლისაგანაა აგებული. ამვე დროს ეს რგოლები, როგორც წესი, მოლეკულურ ჯაჭვში არა-რეგულარულადაა განლაგებული. მაგალითად:



ან

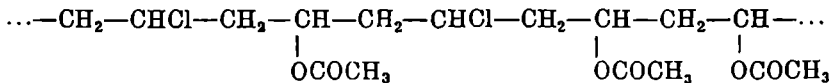


სადაც A, B და C—განსხვავებული ქიმიური შედგენილობის ელემენტარული რგოლებია. ასეთ ნაერთებს თანაპოლიმერებს უწოდებენ.

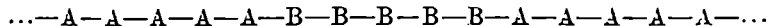
თანაპოლიმერებს ეკუთვნის, ალბათ, ბევრი ცილა, ლიგინი, ნუკლეინმჟავები, შერეული პოლისაქარიდები და აგრეთვე ბევრი სინთეზური მაღალმოლეკულური ნაერთი. მაგალითად, ვინილქლორიდის  $CH_2=CHCl$  და ვინილაცეტატის  $CH_2=CH$  თანაპოლიმერი შეიძლება სქემატურად შემდგენიარად იქნას გამოსა-



ხული



ზოგიერთ თანაპოლიმერში სხვადასხვა ელემენტარული რგოლი მოლეკულურ ჯაჭვში უწყსრიგოდ კი არ ენაცვლება ერთმანეთს, არამედ მაკრომოლეკულის შედგენილობაში ბლოკების სახით შედიან, როგორც ეს სქემიდან ჩანს:



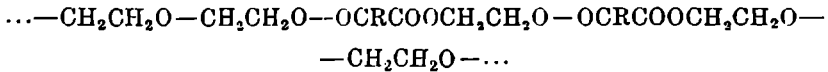
ასეთ თანაპოლიმერებს ბლოკთანაპოლიმერებს უწოდებენ.

ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზისათვის იყენებენ ოლიგომერებს\*—ნივთიერებებს, რომლებსაც მოლეკულური წონით და თვისებებით პოლიმერისა და მონო-

\* ოლიგომერად იგულისხმება დაბალი მოლეკულური წონის მოლეკულურად ერთგვაროვანი ნივთიერებები, რომლებიც პოლიმერების პოლიმერებს წარმოადგენენ და ფიზიკური თვისებებით ერთმანეთისაგან იმდენად განსხვავდებიან, რომ შეიძლება მათი ინდივიდუალურ ქიმიურ

მერებს შორის შუალედური მდგომარეობა უკავიათ. ეს ნივთიერებები, რომელთაც მოლეკულური წონა დაახლოებით 500-დან 5000-მდე აქვთ, როგორც წესი, მაღალ-მოლეკულური ნაერთების თვისებებით არ ხასიათდებიან, მაგრამ არც შეიძლება ისინი მივაკუთვნოთ დაბალმოლეკულურ ნაერთებს.

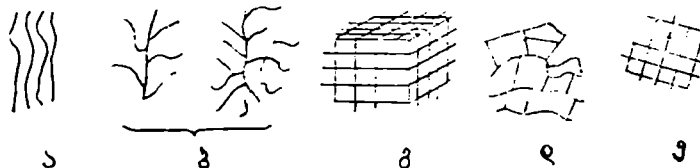
უქანასქნელ წლებში სინთეზური ბლოკთანაპოლიმერების დიდი რიცხვია მიღებული, მაგალითად, ეთილენის ქანგისა და ეთილენტერაფთალატის ბლოკთანაპოლიმერი:



სადაც R—ფენილენის რადიკალია.

ბლოკთანაპოლიმერების ტიპის მიხედვით აგებულია ზოგიერთი ბუნებრივი პოლიმერი.

პოლიმერის მაკრომოლეკულის აგებულების შესწავლისას, ელემენტარული რგოლების ქიმიური აგებულების, მათი მონაცვლეობის რივისა და სივრცითი განლაგების განსაზღვრასთან ერთად დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მაკრომოლეკულის გეომეტრიული ფორმის განსაზღვრას. მაკრომოლეკულის ფორმის მიხედვით არჩევენ ხაზოვან, განტოტილ და ბადისებურ მაღალმოლეკულურ ნაერთებს.



ნახ. 1. ხაზ-ვ-ნი (ა), განტ-ტილი (ბ) და ბადისებური (გ, დ, ე) პოლიმერების აგებულების სქემატური გამოსახვა

ნახ. 1-ზე სქემატურად ხაზოვანი (ა), განტოტილი (ბ) და ბადისებური (გ, დ, ე) პოლიმერების აგებულებაა გამოსახული.

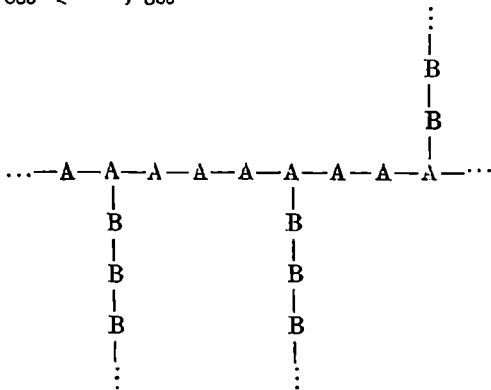
ხაზოვანი პოლიმერების მაკრომოლეკულები (ნახ. ა) წარმოადგენენ გრძელ ჯაჭვებს ასიმეტრიის ძალიან დიდი ხარისხით (გაჭიმულ მდგომარეობაში მათი განივი ზომა შეესაბამება მონომერის მოლეკულის განივ ზომას, ხოლო სიგრძე ამ სიდიდეს ასჯერ და ათასჯერ აღემატება).

ხაზობრივ პოლიმერებს მიეკუთვნება ცელულოზა, ნატურალური კაუჩუკი,

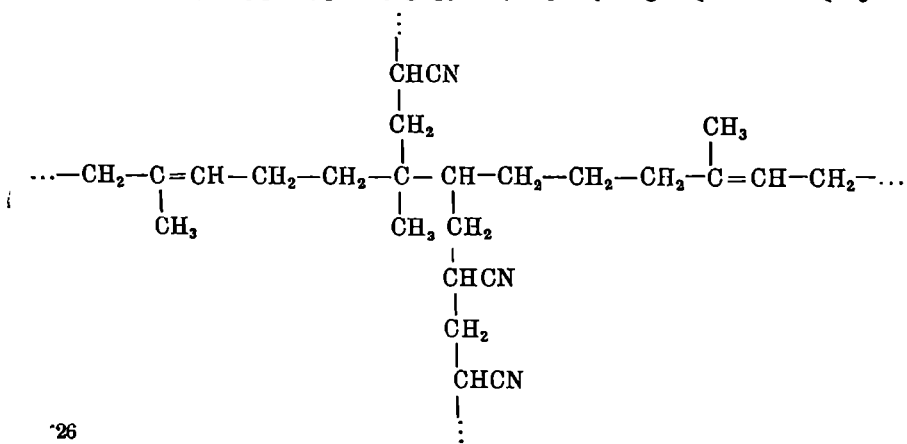
ნაერთად გაყოფა. ოლიგომერებს, უფრო მაღალი მოლეკულური წონით, რომლებიც თვისებებით უახლოვებიან პოლიმერებს და ფიზიკური თვისებების სიახლოვის გამო არ შეიძლება ინდივიდუალურ ნივთიერებად მათი გაყოფა, პლაინომერებს უწოდებენ. მაგრამ პრაქტიკულად ამ ორ ცნებას ოლიგომერების სახელწოდებით აერთიანებენ.

ზოგიერთი ცილა (კაზეინი, ზეინი), ამილოზა (სახამებლის შემადგენელი ნაწილი) და სინთეზური მაღალმოლეკულური ნაერთების ძალიან დიდი რიცხვი.

განტოტვილი პოლიმერების მაკრომოლეკულები (ნახ. 1, ბ) წარმოადგენენ ჭაჭვებს გვერდითი განტოტვებით. გვერდითი განტოტვების რიცხვი, აგრეთვე ძირითადი ჭაჭვის სიგრძის შეფარდება გვერდითი ჭაჭვების სიგრძესთან შეიძლება სხვადასხვა იყოს. განტოტვილ პოლიმერებს მიეკუთვნება ამილოპექტინი (სახამებლის სხვა შემადგენელი ნაწილი), გლიკოგენი და ალბათ, ზოგიერთი შერეული ბუნებრივი მაღალმოლეკულური ნაერთი. უკანასკნელ წლებში განტოტვილი პოლიმერების სინთეზი ფართოდ განვითარდა. სინთეზის პროცესში ერთი შედგენილობის ხაზოვან მაკრომოლეკულას შეიძლება შეუერთდეს („დაემყნოს“) სხვა შედგენილობის გვერდითი ჭაჭვები:



ასეთ განტოტვილ პოლიმერებს დამყნობილ თანაპოლიმერებს უწოდებენ, მაგალითად, ნატურალური კაუჩუკისა და აკრილონიტრილის თანაპოლიმერია





ბადისებური პოლიმერები (ნახ. 1, გ, დ, ე) აგებულია მაკრომოლეკულური ჯაჭვებით, რომლებიც ერთმანეთთან გარდღეარდმო ქიმიური ბმებითაა შეერთებული.

ბადისებურ სამგანზომილებიან პოლიმერებს სივრცით (ნახ. 1, დ) უწოდებენ. სივრცითი პოლიმერების კლასიკურ მაგალითს ალჰასი და კვარცი წარმოადგენს.

სივრცითი აგებულება, ალბათ, ბევრ სხვა არაორგანულ მაღალმოლეკულურ ნაერთსაც გააჩნია. ორგანული ბუნებრივი პოლიმერებიდან სივრცით მაღალმოლეკულურ ნაერთებს ეკუთვნის მატყლი. სინთეზური სივრცითი პოლიმერების დიდი რიცხვა ცნობილი.

სინთეზურ სივრცით პოლიმერებში დამაკავშირებელი (გამყარავი) ჯაჭვი ჩვეულებრივ მთავარ ჯაჭვზე ბევრჯერ უფრო მოკლეა და გრძელ ჯაჭვებს შორის თითქოსდა „ხიდებია“. ასეთ პოლიმერებს სივრცით-სტრუქტურული რეგულაციები უწოდებენ.

სინთეზურ სივრცით პოლიმერებს (ნახ. 1, დ) ხშირად მოუწესრიგებელი აგებულება გააჩნიათ.

ბადისებურ\* პოლიმერებს, რომლებსაც გააჩნიათ სიბრტყითი ორგანზომილებიანი აგებულება (ნახ. 1, დ) ფირფიტოვან პოლიმერებს უწოდებენ. ასეთი პოლიმერების მაგალითს გრაფიტი წარმოადგენს. ზოგიერთ სინთეზურ პოლიმერს აგრეთვე ფირფიტოვანი აგებულება აქვს.

ხაზოვანი პოლიმერების მაკრომოლეკულები შეიძლება იყოს ხისტი და მოქნილი, რომლებიც ციკლური ან ხაზოვანი რგოლებისაგანაა აგებული, მაგრამ პრინციპულად ყველა ხაზოვანი პოლიმერი, ისევე როგორც განტოტვილი, შეიძლება გადაყვანილ იქნას მოლეკულურ-დისპერსულ მდგომარეობაში (მაგალითად, ხსნარების საკმაოდ დიდი განზავებისას). ეს მოცემულ ნივთიერებაში სულ ცოტა ორი ტიპის ბმების არსებობის პირობებშია შესაძლებელი, რომლებიც ენერგეტიკულად ერთმანეთისაგან მკვეთრად განსხვავდება. ხაზოვანი და განტოტვილი პოლიმერები აგებულია მაკრომოლეკულებისაგან, რომლებიც ერთმანეთთან დაკავშირებულია მოლეკულათშორისი ძალებით, რომელთა ენერგია ქიმიური ბმის ენერგიაზე 10—50-ჯერ უფრო ნაკლებია, ამიტომ შეიძლება მათი ხსნარში ან გახურებისას ნაღობში გადაყვანა.

პრაქტიკულად გამხსნელების შერჩევა მაკრომოლეკულური ნივთიერებებისათვის ხშირად გაძნელებულია (მაგალითად, პოლიტეტრაფთორეთილენისათვის  $[C_2F_4]_n$ , ისინი ჯერ არ არის მოძებნილი). ზოგიერთი ხაზოვანი პოლიმერი არ

\* სივრცით პოლიმერებს ზოგჯერ აკუთნებენ ხაზოვან პოლიმერებს, რომელთა მაკრომოლეკულები აგებულია კონდენსირებული ციკლებიდან. ასეთი პოლიმერის თითოეულ მაკრომოლეკულას განიხილავენ ამ შეთხვევაში, როგორც ორ მილეკულას — შეერთებულს გარდღეარდმო ქიმიური ბმებით.

დნება დაუშლელად, მაგრამ ეს მათ თვისებათა საერთო კანონზომიერებას არ არღვევს.

ზადისებურ პოლიმერებში მაკრომოლეკულები ერთმანეთთან გარდიგარდმო ქიმიური ბმებითაა დაკავშირებული. ასეთი პოლიმერების ცალკეულ ნაწილაკებად გაყოფის ყოველი ცდა პოლიმერის სტრუქტურის დარღვევამდე მიგვიყვანს. ამიტომ სივრცითი პოლიმერები არ შეიძლება ხსნარში იქნეს გადაყვანილი ან გადნეს გახურებისას. ასეთი პოლიმერებისათვის ცნება „მოლეკულა“ პირობითი ხდება. ამ შემთხვევაში მაკრომოლეკულებს უწოდებენ ჩვეულებრივ მთავარი ვალენტობის ძირითად ხაზოვან ჯაჭვებს. ამ ცნებაში ჯაჭვების შემაერთებელი „გარდიგარდმო ბმები“ გამოირიცხულია. ასეთი ცნების პირობითობა და მისი შეუსაბამობა საყოველთაოდ მიღებულ „მოლეკულის“ ცნებასთან სავსებით ეხადია. ალბად, სივრცითი აგებულების პოლიმერებისათვის შემოტანილ უნდა იქნეს ახალი ცნებები და ტერმინები, მაგრამ ეს მხოლოდ სივრცითი პოლიმერების ქიმიური აგებულებისა და სტრუქტურის გულდასმით გამოკვლევის საფუძველზეა შესაძლებელი.

ამრიგად, ხაზობრივი და განტოტვილი პოლიმერებისათვის ცნება „მაკრომოლეკულა“ საყოველთაოდ მიღებული „მოლეკულის“ კლასიკური ცნებისაგან მხოლოდ იმით განსხვავდება, რომ მაკრომოლეკულაში ქიმიური ბმებით ასობით და ათასობით ატომია დაკავშირებული და არა ერთეული და ათეული ატომები. როგორც ამას დაბალმოლეკულურ ნაერთებში აქვს ადგილი. ცნება „მოლეკულა“ სივრცითი პოლიმერებისათვის პირობითი და განუსაზღვრელი ხდება.

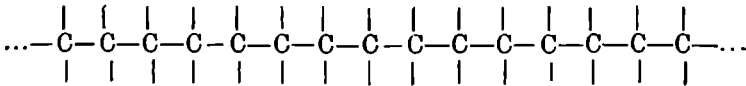
### მაღალმოლეკულური ნაერთების კლასიფიკაცია და ნომენკლატურა

ყველა მაღალმოლეკულური ნაერთი წარმოქმნის მიხედვით იყოფა სინთეზურ (დაბალმოლეკულური ნაერთებისაგან სინთეზით მიღებული), ბუნებრივ (ბუნებრივი მასალებიდან გამოყოფილი) და ხელოვნურ (ბუნებრივი პოლიმერების ქიმიური მოდიფიკაციით მიღებული) ნაერთებად.

უკანასკნელ წლებში ბუნებრივი პოლიმერები, რომელთაც ბიოლოგიური აქტივობა გააჩნიათ (ცილები, ნუკლეინმჟავები, ზოგიერთი პოლისაქარიდები და რიგი შერეული პოლიმერებისა) ბიოლოგიური პოლიმერების ანუ ბიოპოლიმერების ცალკე ჯგუფებადაა გამოყოფილი.

მაღალმოლეკულური ნაერთები მთავარი ჯაჭვის აგებულების მიხედვით სამ დიდ კლასად იყოფა:

1. მაღალმოლეკულური ნაერთები, რომელთა მთავარი ჯაჭვი აგებულია ერთნაირ ატომებისაგან, მაგალითად, ნახშირბადის ატომებისაგან (ქარბოჰაქტიური პოლიმერები):

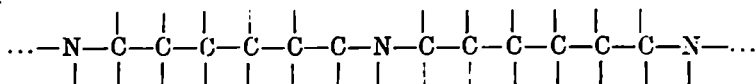


მთავარი ჯაჭვის ნახშირბადის ატომები შეიძლება დაკავშირებული იყოს წყალბადთან ან რომელიმე სხვა ატომთან ან ჯგუფებთან.

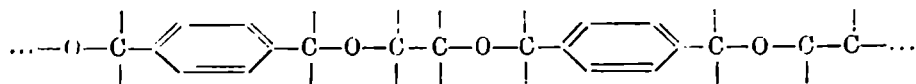
ბუნებრივი ორგანული პოლიმერებიდან კარბოჰაქველს ეკუთვნის ბუნებრივი კაუჩუკი, ხოლო არაორგანულიდან—ელემენტარული ნახშირბადის ყველა მოდიფიკაცია (ამორფული ნახშირბადი, გრაფიტი, ალმასი). სინთეზურ კარბოჰაქველ პოლიმერებს ყველა მაღალმოლეკულური ნაჭერი, უჭერი და არომატული ნახშირწყალბადი მიეკუთვნება.

2. მაღალმოლეკულური ნაერთები, რომელთა მთავარი ჯაჭვი აგებულია ორი ან მეტი სხვადასხვა ელემენტისაგან, მაგალითად, ნახშირბადისა და ჟანგბადისაგან, ნახშირბადისა და აზოტისაგან, ნახშირბადისა და გოგირდისაგან, სილიციუმისა და ჟანგბადისაგან, ჰეტეროჯაჭვური პოლიმერების კლასს წარმოქმნიან.

ასეთი პოლიმერების მთავარი ჯაჭვი შეიძლება შემდეგნაირად იქნეს წარმოდგენილი:



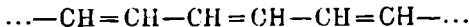
ან



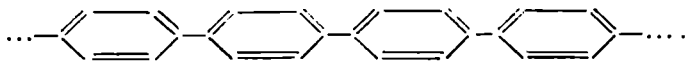
ჰეტეროჯაჭვერი პოლიმერები შეიძლება იყოს ორგანული და არაორგანული.

ჰეტეროჯაჭვერ ორგანულ პოლიმერებს მიეკუთვნება მნიშვნელოვანი ბუნებრივი მაღალმოლეკულური ნაერთები: ცალები, ნუკლეინმჟავები, პოლასაქარიდები, ლიგნინი და სხვა, ხოლო სინთეზურ ჰეტეროჯაჭვერ პოლიმერებს კი—პოლიამიდები, რთული და მარტივი პოლიეთერები, პოლიურეთანები, პოლიალკილენსულფიდები და სხვ.

3. მაღალმოლეკულური ნაერთები ბმების შეუღლებული სისტემით. მაგალითად:



ან



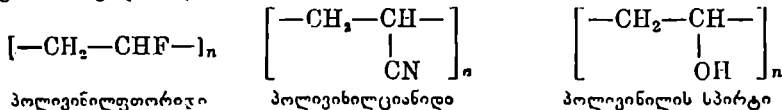
ბმების შეუღლებულობისტემიან პოლიმერებს, როგორც ზოგიერთი კარბოჰაქველური, ასევე ჰეტეროჯაჭვერი პოლიმერებიც მიეკუთვნება.

კარბოჰაქველური მაღალმოლეკულური ნაერთების კლასიფიკაცია კარბოჰაქველური პოლიმერების სახელწოდება შედგება ჩვეულებრივ პოლიმერის მარომოლეკულის შედგენილობაში ელემენტარული რგოლის სახით შექავალი საწყისი მონომერის სახელწოდებისაგან და თავსართი პოლიმერისაგან. აქ, მაგალითად, ვინილქლორიდისაგან  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$  მიღებულ პოლიმერს პოლივინილქლორიდს უწოდებენ;

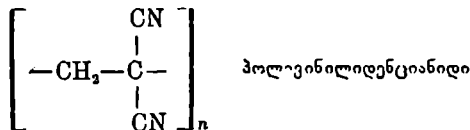
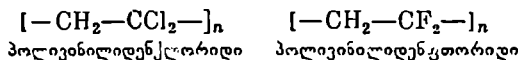
ეთილენისაგან  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  მიღებულ პოლიმერს პოლიეთილენს უწოდებენ; ქლოროპრენის  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$  პოლიმერს კი—პოლიქლოროპრენს და ა. შ.



ეთილენის მონოანაცვლებული წარმოებულებისაგან მიღებული პოლიმერები, რომლებიც ვინილის რადიკალს  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  შეიცავენ, ვინილის პოლიმერების საერთო სახელწოდებით არიან გაერთიანებული. ამ ჯგუფის პოლიმერებს ეკუთვნიან, მაგალითად:



1,1-დიანაცვლებული ეთილენისაგან მიღებულ პოლიმერებს, რომლებიც ვინილიდენის რადიკალს  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-$  შეიცავენ, ვინილიდენის პოლიმერები ეწოდებათ. პოლიმერების ამ ჯგუფს ეკუთვნიან შემდეგი პოლიმერები:



ყველა კარბოჰაქვერი პოლიმერი მაღალმოლეკულურ ნახშირწყალბადს ან მათ წარმოებულებს წარმოადგენს და ორგანული ქიმიის კლასიფიკაციისა და ნომენკლატურის შესაბამისად შეიძლება ნაერთთა შემდეგ კლასებად იქნენ დაყოფილი (ცხრილი 3):

ცხრილი 3

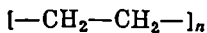
კარბოჰაქვერი მაღალმოლეკულური ნაერთების კლასიფიკაცია

დასახელება	ფორმულა
1	2

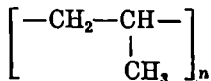
ნაჭერი ნახშირწყალბადები და მათი წარმოებულები

ნაჭერი ნახშირწყალბადები

პოლიეთილენი



პოლიპროპილენი



1	2
პოლიბუტილენი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
პოლიიზობუტილენი	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
პოლივინილბენზოლი (პოლისტიროლი)	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
ნაჯერი ნახშირწყალბადების კლოგენწარმოებულები პოლივინილქლორიდი პოლივინილიდექლორიდი პოლიტეტრაფთორეთილენი	$\begin{aligned} & [ -\text{CH}_2-\text{CHCl}- ]_n \\ & [ -\text{CH}_2-\text{CCl}_2- ]_n \\ & [ -\text{CF}_2-\text{CF}_2- ]_n \end{aligned}$
სპირტები, მათი მარტივი დართული ეთერები პოლივინილის სპირტი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$
პოლიალკოლის სპირტი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_n$
პოლივინილის სპირტის მარტივი ეთერები	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OR} \end{array} \right]_n$
პოლივინილაკეტატი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$
პოლივინილკარბონატი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{CO} \end{array} \right]_n$

1	2
ა ც ე ტ ა ლ ე ბ ი	
პოლიენინფორმალი	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \quad \text{CH}- \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$
პოლიენინლბუტირალი	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{CH}_2-\text{CH} \quad \text{CH}- \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_n$
ალდეჰიდები და კეტონები პოლიაკროლენი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CHO} \end{array} \right]_n$
პოლიმეთილაკროლენი	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CHO} \end{array} \right]_n$
პოლიენინლმეთილკეტონი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COCH}_3 \end{array} \right]_n$
ამინები და ნიტროსაერთები	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$
პოლიენინლამინი	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$
პოლიენინლმეთილამინი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right]_n$
პოლიენინილკარბაზოლი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right]_n$

1	2
პოლიენილპირაზოლიდონი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CO} \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right]_n$
პოლინიტროეთოლენი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]_n$
მეავეტი და მათი წარმოებულები პოლიაკრილმევა	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$
პოლიმეტაკრილმევა	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$
პოლიმეთილაკრალატი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
პოლიმეთილმეტაკრილატი	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
პოლიაკრილამიდი	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$
პოლიაკრილონიტრილი (პოლიენილციანიდი)	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$
პოლიენილივენციანიდი	$\left[ \begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$

1	2
<b>უჯერი ნახშირწყალბადები და მათი წარმოებულები</b>	
<p>უჯერი ნახშირწყალბადები პოლიბუტადენი</p>	$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$
<p>პოლიიზობარენი (ნატურალური კაუჩუკი, გუტაპერჩა)</p>	$\left[ \begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
<p>უჯერი ნახშირწყალბადების პოლიგენწარმოებულები</p>	
<p>პოლიქლოროპრენი</p>	$\left[ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$ <p style="text-align: center;">  Cl</p>
<p>არომატული ნახშირწყალბადები</p>	
<p>პოლიმეთილენოქსიფენილენები</p>	<p>იხ. გვ. 399</p>
<p>პოლიალკილენფენილენები</p>	$\left[ -\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle -\text{CH}_2- \right]_n$

ჰეტეროჯაქვეური მაღალმოლეკულური ნაერთების კლასიფიკაცია. ჰეტეროჯაქვეური მაღალმოლეკულური ნაერთები მთავარ ჯაჭვში შემაჯავლი ჰეტეროატომის მიხედვით უნაგბადშემცველ, აზოტშემცველ, გოგირდშემცველ და ელემენტორგანულ პოლიმერებად იყოფა. ორგანულ ქიმიის მიღებული კლასიფიკაციის შესაბამისად, პოლიმერების ეს დიდი ჯგუფები ქვეჯგუფებად იყოფა (ცხრ. 4).

ჰეტეროჯაქვეური პოლიმერების სახელწოდება წარმოსდგება ნაერთის კლასის დასახელებისაგან და თავსართისაგან—პოლი. მაგალითად: პოლიეთერები, პოლიამიდები, პოლიურთათნები და ა. შ.

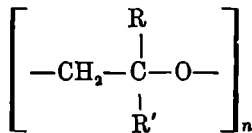
ცხრილი 4

ჰეტეროჯაქვეური მაღალმოლეკულური ნაერთების კლასიფიკაცია

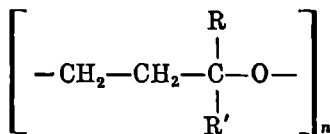
დასახელება	ფორმულა
1	2

უნაგბადშემცველი პოლიმერები

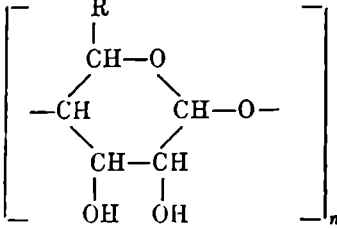
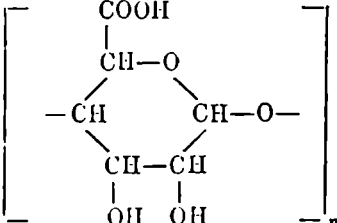
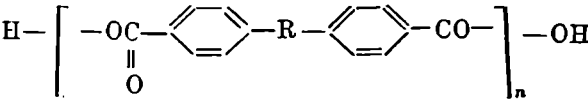
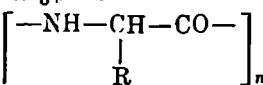
მარტივი პოლიეთერები (პოლიოქსინაერთები)  
პოლიეთილენოქსიდი და მისი წარმოებულები



პოლიპროპილენოქსიდი და მისი წარმოებულები


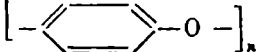
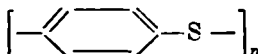
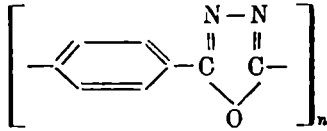
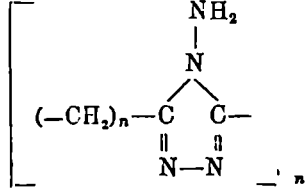
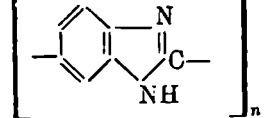
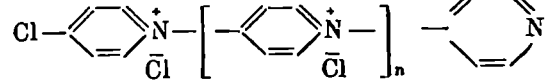




1	2
<p>პოლიციკტალები პოლიფორმალი (პოლიმეთი- ლენოქსილი) პოლიალკილ-ციკტალები</p>	<p><math>[-CH_2-O-]_n</math> <math>[-(CH_2)_x-O-CH_2-O-]_n</math></p>
<p>პოლისაქარიდები</p>	<p></p> <p>სადაც R=H ან CH<sub>2</sub>OH</p>
<p>პოლიურონმეცეები</p>	<p></p>
<p>რთული პოლიმეთე- რები</p>	<p><math>H-[-O-R-OOC-R'-CO-]_n-OH</math> სადაც R-გლიკოლის რადიკალია, R'-უჯერი ან არომატული ორჯუქიანი მევის რადიკალი. იხ. გვ. 421</p>
<p>ნუკლეინმეცეები პოლიანჰიდრიდები</p>	<p></p> <p>სადაც R-ორჯუქიანი რადიკალია --(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-- ან --O--(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>--</p>
<p>აღტყვევნილი პოლიმერები</p>	<p>იხ. გვ. 433</p> <p></p> <p><math>H-[-NH-(CH_2)_x-CO-]_n-OH</math> სადაც X&gt;1 ან <math>H-[-NH-R-NHCO-R'-CO-]_n-OH</math> სადაც R და R'-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> ან ბენზოლის ბირთვია</p>
<p>ციკტები პოლიმეცტოდები</p>	
<p>პოლიამიდები</p>	

1	2
პოლიჰიდრაზიდები	$\left[ \text{—} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{—} \begin{array}{c} \text{NH—NH} \\   \quad   \\ \text{C} \quad \text{C} \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
პოლიურეთანები	$\left[ \text{—} \begin{array}{c} \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \text{—NH—(CH}_2\text{)}_x\text{—NHCO—(CH}_2\text{)}_y\text{—O—} \right]_n$
პოლიშარდოვანები	$\left[ \text{—} \begin{array}{c} \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \text{—NH—(CH}_2\text{)}_x\text{—NHCNH—(CH}_2\text{)}_y\text{—NH—} \right]_n$
შარდოვან-ფორმლდეჰიდური პოლიმერები	<p>ობ. გვ. 453</p>
მელამინ-ფორმლდეჰიდური პოლიმერები	<p>ობ. გვ. 454</p>
გოგირდშემცველი პოლიმერები	
მარტივი პოლითიოეთერები (პოლიალკილენსულფიდები)	$\left[ \text{—(CH}_2\text{)}_x\text{—S—S—} \right]_n$
პოლიალკილენდისულფიდები	$\left[ \text{—(CH}_2\text{)}_x\text{—} \begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\    \quad    \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} \right]_n$
პოლისულფონები	$\left[ \text{—(CH}_2\text{)}_x\text{—} \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{S} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$

ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები, ბმათა შეუღლებულსისტემიან პოლიმერებს, როგორც ზოგიერთი კარბოჯაქეური, ასევე პეტეროჯაქეური პოლიმერი მიეკუთვნება. ცხრ. 5-ში ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები შესაბამის ქიმიურ ჯგუფებად დაყოფის გარეშეა მოცემული.

დასახელება	ფორმულა
პოლიაცეტილენები	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}=\text{C}- \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_n$
პოლიინები	<p>სადაც R=H, ფენილის ან ალკილის რადიკალია</p> $[-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$
პოლინიტრილები	$\left[ \begin{array}{c} -\text{C}=\text{N}- \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_n$
პოლიფენილენები	
პოლიფენოლენოქსიდები	
პოლიფენილენსულფიდები	
პოლიოქსადიაზოლები	
პოლიამინოტრაზოლები	
პოლიბენზიმიდაზოლები	
პოლიპირიდინქლორიდი	 <p>ობ. 33. 481</p>
ხელატური (მარწუხისეზური) ბმათა შეუღლებულსის-ტემიანი კომპლექსური პოლიმერები	

პოლიმერები მოლეკულების არაორგანული მთავარი ჯაჭვებით. პოლიმერები მოლეკულების არაორგანული მთავარი ჯაჭვებით იყოფა ელემენტორგანულ პოლიმერებად (რომლებიც გვერდით ჯაჭვში ორგანულ რადიკალებს შეიცავენ) და მთლიანად არაორგანულ პოლიმერებად (ცხრ. 6).

ცხრილი 6

პოლიმერები არაორგანული მთავარი ჯაჭვებით

დასახელება	ფორმულა
ელემენტორგანული პოლიმერები	
პოლისილოქსანები	$\left[ \begin{array}{c} R \\   \\ -Si-O- \\   \\ R \end{array} \right]_n$ <p>სადაც R—ილკილი, ფენილი, ნიტრილი, ჰალოგენალკილი, იხ. აგრეთვე გვ. 457</p>
პოლიალუმინოქსანები	$\left[ \begin{array}{c} -Al-O- \\   \\ R \end{array} \right]_n$
პოლიტიტანოქსანები	$\left[ \begin{array}{c} R \\   \\ -Ti-O- \\   \\ R \end{array} \right]_n$
არაორგანული პოლიმერები	
პოლიფოსფატები	$\left[ \begin{array}{c} O \\    \\ -P-O- \\   \\ OMe \end{array} \right]_n$
პოლიფოსფონიტრილქლორიდი	$\left[ \begin{array}{c} Cl \\   \\ -P=N- \\   \\ Cl \end{array} \right]_n$
პოლიარსენატები	$\left[ \begin{array}{c} O \\    \\ -As-O- \\   \\ OMe \end{array} \right]_n$

ლიტერატურა

1. Берлин А. А., Парини В. П., Усп. хим., 18. 546 (1949).
2. Коршак В. В. в сб. „Исследования в области высокомолекулярных соединений“. Изд. АН СССР, 1949, стр. 90.

## თ ა ვ ი III

### მაღალმოლეკულური ნაერთების ზოგადი თვისებები

მაღალმოლეკულური ნაერთებისათვის დამახასიათებელია ზოგიერთი ზოგადი თვისებები, რომლებიც საშუალებას გვაძლევს მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია დამოუკიდებელ მეცნიერებად გამოვყოთ. ეს თვისებები არ შეიძლება აღწერილ იქნას კლასიკური ქიმიის წარმოდგენების დახმარებით. მაღალმოლეკულურ ნაერთთა თვისებების განსახილველად საჭიროა შემოვიტანოთ ნაერთთა მთელი კლასისათვის საერთო, პრინციპულად ახალი ცნებები.

#### აკლიმერების მოლეკულური წონა

მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიის პირველ თავისებურებას მოლეკულური წონის სრულიად ახალი ცნება წარმოადგენს.

დაბალმოლეკულური ნაერთებისათვის მოლეკულური წონის სიდიდე არის კონსტანტა, რომელიც ქიმიური ნაერთის ინდივიდუალობას ახასიათებს. მოლეკულური წონის ცვლილება ყოველთვის მოასწავებს სხვა ნივთიერებაზე გადასვლას, რასაც თან ახლავს თვისებების თვალსაჩინო ცვლილება. ჰომოლოგიური რიგის ერთი წევრიდან მეორეზე გადასვლისას (ე. ი. მოლეკულური წონის სიდიდის ცვლილებით) ნივთიერებათა ფიზიკური თვისებები იმდენად იცვლება, რომ თუ ვისარგებლებთ ამ ცვლილებით, შეიძლება ჰომოლოგები ერთმანეთს დაეცილოთ.

მოცემული ჰომოლოგიური რიგის ზღვრებში ფიზიკური თვისებების ცვლილება ჰომოლოგიური სხვაობის ჰომოლოგის მოლეკულური წონის სიდიდესთან ფარდობას შეესაბამება.)

მე-7 ცხრილიდან, სადაც ზოგიერთი ნახშირწყალბადის დუილის ტემპერატურებია მოყვანილი, ჩანს, რომ მოლეკულური წონის ზრდასთან ერთად ამ შეფარდების სიდიდე განუწყვეტლივ მცირდება; მცირდება აგრეთვე სხვაობა დუილის ტემპერატურებშიც. ასე მაგალითად, მეთანისა და ეთანის დუილის ტემპერატურების სხვაობა 73°-ია, ხოლო ჰენტრიაკონტანისა და დოტრიაკონტანისა კი— მხოლოდ 8°-ია.

პოლიეთილენისათვის, რომლის მოლეკულური წონაა 1400. ჰომოლოგიური სხვაობა შეადგენს მოლეკულური წონის 1%-ზე ნაკლებს, ხოლო პოლიმერისათვის, რომლის მოლეკულური წონაა 14000, ჰომოლოგიური სხვაობა 0,1%-ზე ნაკლებია ცხადია, რომ ჰომოლოგიური სხვაობის აქეთი მცირე ფარდობითი მნიშვნელობისას ერთი ჰომოლოგიდან მეორეზე გადასვლისას ფიზიკური თვისებების ცვლილება ძალიან მცირე იქნება. |

ცხრილი 7

ნახშირწყალბადების დუღილის ტემპერატურა

ნახშირწყალბადი	ფორმულა	მოლეკულური წონა	ჰომოლოგიური სხვაობა მოლეკულური წონის %-თან	დუღილის ტემპერატურა, °C	დუღილის ტემპერატურის გაზაბა, °C
1	2	3	4	5	6
მეთანი	CH <sub>4</sub>	16	—	—161,6	—
ეთანი	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	~17	—88,6	7,5
პროპანი	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	~32	—42,1	46,5
ნ-ბუტანი	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	~24	—0,5	41,6
ნ-პენტანი	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72	~20	36	30,5
პენტრიაკონტანი	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>	436	—	302	—
დოკოკონტანი	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>	450	3,1	310	5
ჰენცადოკონტანი	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>	492	—	391	—
ჰექსადოკონტანი	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	506	2,7	—	—
პოლიეთილენი	C <sub>100</sub> H <sub>202</sub>	1402	—	—	—
—	C <sub>101</sub> H <sub>204</sub>	1416	~1	—	—
—	C <sub>1000</sub> H <sub>2002</sub>	14002	—	—	—
—	C <sub>1001</sub> H <sub>2004</sub>	14016	~0,1	—	—

ეს დებულება ნახ. 2-ზე მოყვანილი მრუდით მეტად თვალსაჩინოდაა ილუსტრირებული.

(ამრიგად, მოლეკულური წონის ზრდის შესაბამისად, ცალკეული ჰომოლოგების ფიზიკური თვისებებში განსხვავება მცირდება და საკმაოდ დიდი მოლეკულური წონისას ჰომოლოგები (მათ უწოდებენ პოლიმერპრომოლოგებს) თავის ჩნდივიდულობას კარგავენ.

ამყამად პოლიმერპრომოლოგების ნარევის ინდივიდუალურ, ჰიმიურად სუფთა ნივთიერებებად გაყოფის მეთოდები არ არის ცნობილი. პოლიმერპრომოლოგების ნარევი შეიძლება მხოლოდ ფრაქციებად დაეყოთ. თითოეულ მათგანში მოლეკულური წონით ერთმანეთთან ახლოს მყოფი პოლიმერპრომოლოგების ნარევი შედის.

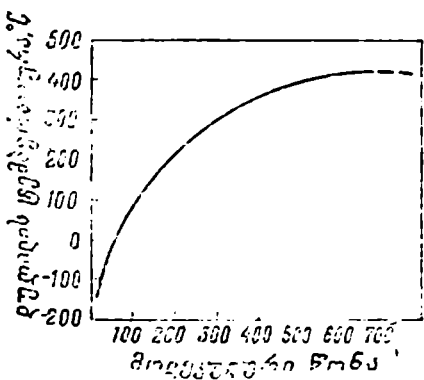
ამის გამო მაღალმოლეკულური ნაერთების მოლეკულური წონა მოცემული ნაერთის ინდივიდუალური თვისებების განმსაზღვრელ კონსტანტას კი არა, არამედ საშუალოსტატისტიკურ სიდიდეს წარმოადგენს. ამიტომ მაღალმოლეკულური ნაერთების ჰიმიში შეპოტანილია საშუალო მოლეკულური წონის ცნება. |

მოლეკულური წონის როგორც საშუალოსტატისტიკური სიდიდის ახალი გაგება გარკვეულად ამცირებს ამ სიდიდის მნიშვნელობას ჰიმიური ნაერთების

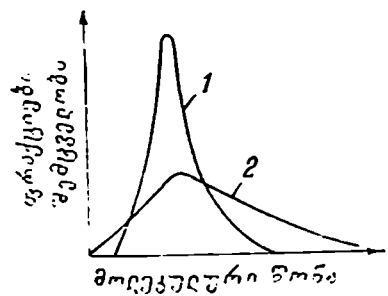
თვისებათა დასახასიათებლად. მას შემდეგ, რაც პოლიმერის მოლეკულური წონა აღწევს განსაზღვრულ სიდიდეს, იგი ნივთიერების წრავალი ფიზიკური თვისების განმსაზღვრელი უმნიშვნელოვანესი მაჩვენებლის მნიშვნელობას კარგავს.

პოლიმერის საშუალო მოლეკულური წონის სიდიდეს არ შეუძლია ერთ-მნიშვნელოვანად დაახასიათოს მისი თვისებები, რადგანაც ერთნაირი საშუალო მოლეკულური წონისას პოლიმერებს სხვადასხვა ნიმუშები ერთმანეთისაგან შეიძლება სხვადასხვა პოლიმერპრომოლოგების რაოდენობითი შეფარდებით განსხვავდებოდეს.)

პოლიმერში პოლიმერპრომოლოგების რაოდენობითი განაწილების აღწევისათ-



ნახ. 2. ნაზირწყალბაობის დონის მიხედვით ტურის დამოკიდებულება წარმოქმნილი პოლიმერის რაოდენობის მიხედვით.



ნახ. 3. მოლეკულური წონების მიხედვით განაწილების მრუდები.

ვის პოლიდისპერსიულობის ხარისხის ცნებაა შემოტანილი\*. პოლიმერის პოლიდისპერსიულობის ხარისხი დრაქციების საშუალო მოლეკულური წონების ზღვრული მნიშვნელობებით განისაზღვრება და მოლეკულური წონის მიხედვით პოლიმერის განაწილების მრუდებით გამოიხატება (ნახ. 3).

ნახ. 3-ზე ნაჩვენებია მოლეკულური წონის მიხედვით ორი პოლიმერის (პოლიმერისა და ერთნაირი საშუალო ხარისხით, მაგრამ სხვადასხვა პოლიდისპერსიულობით) განაწილების მრუდები. პოლიმერი, რომელიც მრუდით 1 ხასიათდება, მოლეკულური წონის მიხედვით უფრო ერთგვაროვანია, ვიდრე პოლიმერი — განაწილების მრუდით 2.

(პოლიმერის პოლიდისპერსიულობის ხარისხი არანაკლებ მნიშვნელოვანი მახასიათებელი სიდიდეა, ვიდრე საშუალო მოლეკულური წონა.

\* ზოგჯერ სარგებლობენ ტერმინით „პოლიმოლეკულურობა“.

მოლევულური წონის ზრდით გამოწვეული ფიზიკური თვისებების ცვლილებასთან უშუალოდ დაკავშირებულია მაღალმოლევულური ნაერთების კიდევ ერთი თავისებურება. მოლევულური წონის გადიდებით ქიმიური ნაერთების ორთქლის წნევა მცირდება და მაღალმოლევულური ნაერთებისათვის დამახასიათებელი მოლევულური წონის მნიშვნელობის მიღწევამდე რამდენადმე ადრე, პრაქტიკულად ნულამდე ეცემა. მაღალმოლევულური ნაერთების გახურებისას არ შეიმჩნევა აქროლადობა, ხოლო განსაზღვრულ ტემპერატურაზე იწყება ნივთიერების თერმული დაშლა, რომელიც ქიმიური ბმების გაწყვეტითა და ატომების გადაჯგუფებით მიმდინარეობს. მაღალმოლევულური ნაერთები პრაქტიკულად აქროლადი არ არიან და აირად მდგომარეობაში მათი გადაყვანა არ ხერხდება.

დაბალმოლევულური ნაერთებისაგან განსხვავებით, რომელთათვისაც სამი აგრეგატული მდგომარეობაა ცნობილი: მყარი სხეული, სითხე, აირი, მაღალმოლევულური ნაერთებისათვის ცნობილია მხოლოდ ორი აგრეგატული მდგომარეობა: მყარი სხეული, სითხე.!

## მეორე მოლევულების ფილადური ძვევა

მაღალმოლევულური ნაერთთა ქიმიის დამახასიათებელ თავისებურებად ითვლება ის, რომ რეაქციებში ან ფიზიკურ-ქიმიურ პროცესებში მონაწილე უმცირეს ნაწილას, როგორც ამას „კლასიკური“ ქიმიაში აქვს ადგილი, მოლევულა კი არ წარმოადგენს, არამედ ელემენტარული რგოლი (ქიმიური რეაქციების დროს) ან ჯაჭვის უბანი (ფიზიკურ-ქიმიური და ფიზიკურ-მექანიკური პროცესებისას).

(ფიზიკურ-ქიმიურ და ფიზიკურ-მექანიკურ პროცესებში მაღალმოლევულური ნაერთების მოლევულების ასეთი ქცევა დაკავშირებულია მაკრომოლევულების მოქნილობასთან. სხვადასხვა პოლიმერების მოლევულური ჯაჭვებს სხვადასხვა მოქნილობა გააჩნიათ, რომელიც ატომების ერთმანეთის მიმართ თავისუფალი ბრუნვის პოტენციალური ბარიერის სიდიდით განისაზღვრება. პოტენციალური ბარიერის სიდიდე თავის მხრივ პოლიმერის ქიმიურ აგებულებასა და ჯაჭვში მყოფი ფუნქციონალური ჯგუფების ხასიათზე დამოკიდებულია.)

(ხაზოვანი პოლიმერების მაკრომოლევულები ასიმეტრიის მაღალი ხარისხით ხასიათდება. ამიტომ გავიშლი მოლევულური ჯაჭვის ცალკეული უბნები იმდენად არიან ერთმანეთს დაცილებული, რომ მათი ურთიერთგავლენა ძალიან მცირეა. ამის გამო მოლევულური ჯაჭვის ცალკეული უბნები გახსნის დროს (როდესაც ჯაჭვის ძვრადობა და მოქნილობა იზრდება) და პოლიმერების დეფორმაციის პროცესებში იქცევიან როგორც კინეტიკურად დამოუკიდებელი ერთეულები. მოლევულური ჯაჭვის ასეთ უბნებს სეგმენტები ეწოდება. კინეტიკური დამოუკიდებლობის გამოხატველი მოლევულური ჯაჭვის უბნის (სეგმენტის) სიდიდე მუდ-



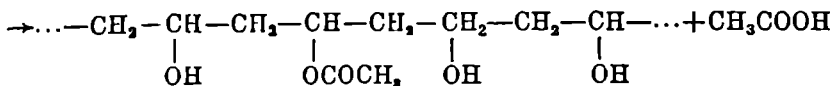
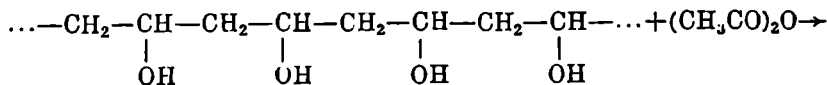
მივი არ არის და იმ პირობებზეა დამოკიდებული, რომელშიც იმყოფება პოლიმერი (ხსნარის ტემპერატურა და კონცენტრაცია, გამხსნელის ბუნება, დეფორმაციის დროს მიყენებული დატვირთვის სილიდე და სიჩქარე). ამს პოლიმერების ხსნარების თვისებებსა და დეფორმაციის პროცესებში ზოგიერთი თვისებებების გამოვლინებამდე მიყვება.

ქიმიურ რეაქციებში დამოუკიდებლად მონაწილე უმარტივეს „ნაწილაკს“ პოლიმერის მაკრომოლეკულის ელემენტარული რგოლი წარმოადგენს. აქედან გამომდინარე, პოლიმერების ფუნქციონალური ჯგუფების რეაქციები—ელემენტარული რგოლების ქიმიური რეაქციებია.

საჭიროა აღინიშნოს, რომ პოლიმერის ფუნქციონალურ ჯგუფად, ჩვეულებრივ, ჯაჭვის ელემენტარული რგოლების შემადგენლობაში შემავალი ფუნქციონალური ჯგუფები იგულისხმება. პოლიმერების მაკრომოლეკულების უმრავლესობას აგრეთვე ბოლო ფუნქციონალური ჯგუფები აქვთ, რომლებიც, როგორც წესი, ელემენტარული რგოლების ფუნქციონალური ჯგუფებისაგან განსხვავდება. მაგრამ პოლიმერის დიდი მოლეკულური წონისა და ბოლო ჯგუფების მცირე რიცხვის დროს პოლიმერების ქიმიური გარდაქმნების უმრავლეს შემთხვევაში ბოლო ჯგუფების რეაქციები შეიძლება უგულებელვყოთ.

„კლასიკურ“ ქიმიაში ქიმიური რეაქციის მიმდინარეობის სისრულე ჩვეულებრივ გარდაქმნილი ნივთიერების მოლეკულის რიცხვით ან რეაქციის პროდუქტების გამოსავლით განისაზღვრება. ამასთან, „მოლში“ გულისხმობენ ნივთიერების სახეებით განსაზღვრულ სიღრდეს—მოლეკულურ წონას, რომელიც კონკრეტულ წონით ერთეულებშია გამოსახული.

სულ სხვაგვარადაა საქმე მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიაში. ასე მაგალითად, პოლიენილის სპირტის ეთერიფიკაციისას



პოლიმერის ერთ ელემენტარულ რგოლზე ძმრის ანჰიდრიდის ერთი მოლი იხარჩება და ცნება „მოლი“ პირობითი ხდება. მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიაში მოლი\* ეწოდება პოლიმერის ელემენტარული რგოლის მოლეკულურ წონას, გამოსახულს კონკრეტულ წონით ერთეულებში.)

\* ხშირად ხმარობენ აგრეთვე ტერმინებს „ძირითადი მოლი“ და „გრუნდმოლი“

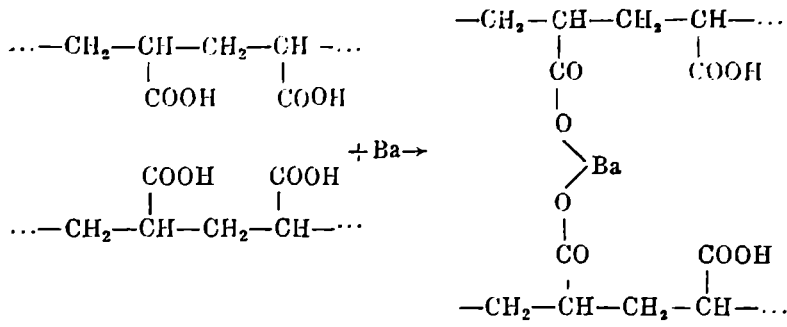
შესაბამისად, ქიმიური რეაქციების სისრულე რეაქციაში შესული ელემენტარული რგოლების რიცხვით ხასიათდება, რამდენადაც ეს რგოლები ერთ მოლეკულურ ჯაჭვში იმყოფება, რეაქციებში მონაწილე ელემენტარული რგოლების რიცხვი რეაქციის საბოლოო პროდუქტის გამოსავალს კი არა (როგორც დაბალმოლეკულური ნაერთების რეაქციებში), არამედ მაღალმოლეკულური ნაერთის ქიმიური გარდაქმნის ხარისხს გვიჩვენებს. ამავე დროს, რეაქციის სიწყისი და საბოლოო პროდუქტები ერთ მოლეკულურ ჯაჭვშია გაერთიანებული, რაც ქიმიურ ნივთიერებაზე „კლასიკური“ ქიმიის წარმოდგენებს ცვლის. ამიტომ მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიური გარდაქმნების შედეგების შეფასება სტატისტიკურად გვიხდება. |

იმ შემთხვევებში, როდესაც რეაქციის შედეგად ყველა ფუნქციონალური ჯგუფის გარდაქმნის სისრულეა მიღწეული, კლასიკური ქიმიის წარმოდგენების თანახმად, მიღებული პროდუქტი მოლეკულური წონის მიხედვით პოლიმერის ან ერთგვაროვნების გამო სუფთა ნივთიერება არ იქნება. ამრიგად, შემოტანილია ახალი ცნებები: მოლეკულური წონის მიხედვით ნივთიერების ერთგვაროვნება და ქიმიური შედგენილობის მიხედვით ნივთიერების ერთგვაროვნება.)

( ელემენტარული რგოლების რეაქციებთან ერთად ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვთ პოლიმერის მაკრომოლეკულურ რეაქციებს. ამ რეაქციებში მაკრომოლეკულა გამოდის როგორც ერთი მთელი და ამიტომ მორეაგირე ნივთიერებათა სტექიომეტრული ფარდობა პოლიმერების ელემენტარული რგოლების რეაქციებში ნივთიერებების სტექიომეტრული ფარდობისაგან მკვეთრად განსხვავდება.

პოლიმერების მაკრომოლეკულურ რეაქციებს მიეკუთვნება მოლეკულათშორისო რეაქციები, რომელთა შედეგად მაკრომოლეკულებს შორის ქიმიური ბმები წარმოიქმნება და ხაზოვანი პოლიმერები სივრცით პოლიმერებად გარდაიქმნება, აგრეთვე პოლიმერების ქიმიური დესტრუქციის რეაქციები, რომლებიც ქიმიური რეაგენტების ზემოქმედებით მიმდინარეობს.

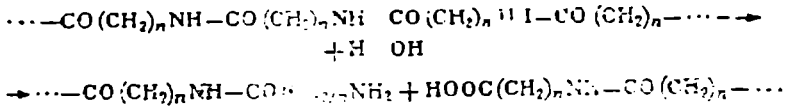
პოლიმერის ელემენტარული რგოლების რეაქციებში ელემენტარული რგოლისა და მასთან მორეაგირე დაბალმოლეკულური ნივთიერების მოლეკულური წონების თანახმადობის გამო ჩვეულებრივ პოლიმერისა და დაბალმოლეკულური ნაერთის თანახმადი რაოდენობები ღრწაწილივით. მოლეკულათშორისი ბმების წარმოქმნისას რეაქციებში მონაწილეობენ, ერთი მხრივ, პოლიმერის მაკრომოლეკულა, ხოლო მეორე მხრივ—დაბალმოლეკულური ნაერთის მოლეკულა, რომლის მოლეკულური წონა პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე ასჯერ ან ათასჯერ უფრო ნაკლებია. მაგალითად, პოლიაკრილმეაქსის ორ მაკრომოლეკულას შორის ქიმიური ბმის წარმოქმნისათვის ორვალენტიანი ლითონის ერთი ატომია საკმარისი:



ამ დროს პოლიაკრილმეფავს მაკრომოლეკულები კარგავენ თავის კინეტიკურ დამოუკიდებლობას. პოლიმერი სივრცით სტრუქტურას იძენს, რის შედეგად მკვეთრად იცვლება სასტუმრის ფიზიკური თვისებები.

მაკრომოლეკულურ რეაქციაში მონაწილე დაბალმოლეკულური ნივთიერების მოლეკულური წილი ძალიან მცირეა, რადგანაც იგი დაბალმოლეკულური ნაერთისა და პოლიმერის მოლეკულური წონების ფარდობით განისაზღვრება. მაღალმოლეკულური ნაერთების ერთ-ერთი ნაწილს თანამდებობით თავისებურება, ზოგჯერ ნივთიერების მცირე დანამატების გავლენით თვისებათა მკვეთრი ცვლილება, ამითაა გაპირობებული.

პოლიმერების ქიმიური დესტრუქციის რეაქციებს დროს პოლიმერში ერთი ბმის გაწყვეტაზე დაბალმოლეკულურ ნაერთების ერთი მოლეკულა იხარჯება. მაგალითად, პოლიამიდების ჰიდროლიზისას ერთი ამიდური ბმის გასაპნისათვის წყლის ერთი მოლეკულა საჭიროა.



პოლიმერის მაკრომოლეკულაში ყოველი ბმის გაწყვეტას მიეყვარება ორი კინეტიკურად დამოუკიდებელი მოლეკულის წარმოქმნამდე და მოლეკულური წონის საშუალო სიდიდის ორჯერ შემცირებამდე. ამ შემთხვევაში რეაქციაში მონაწილე დაბალმოლეკულური ნაერთის წონითი წილი ასევე ძალიან მცირეა. )

**მაკრომოლეკულების გეომეტრიული ფორმა**

მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიის შესახებ თვითგვერდებში—მაკრომოლეკულების გეომეტრიულ ფორმებზე პოლიმერების თვისებების მკვეთრი დამოკიდებულება. დაბალმოლეკულური ნაერთების ქიმიის მოლეკულის გეომეტრიაზე მათ-

ლად მისი ცალკეული ატომების თვისებებია დამოკიდებული. დაბალმოლეკულური ნაერთების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები, როგორც წესი, მოლეკულის ფორმასთან კავშირში არ განიხილება.

მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიაში მაკრომოლეკულის ფორმას დიდი მნიშვნელობა აქვს. ასე, მაგალითად, ხაზოვანი პოლიმერის მაკრომოლეკულას ელემენტარული რგოლების გეომეტრიისა და მათი მონაცვლეობის რიგის მიხედვით (თუ ისინი განსხვავდებიან ქიმიური შედგენილობით და სტერეომეტრიით) შეუძლია თავისი ფორმით მიუახლოვდეს ხისტ ჩხირს (პოლიფენილენები, პოლიაცეტილენები), დაეხვოს სპირალის სახით (ამილოზა, ნუკლეინმჟავები, პეპტიდები) ან მორგეში (გლობულარული ცილები). მაკრომოლეკულების ფორმის მიხედვით ხაზოვანი პოლიმერები თავისი თვისებებით შეიძლება ერთმანეთისაგან მნიშვნელოვნად განსხვავდებოდნენ. მაგრამ ამავე დროს მათ გააჩნიათ რიგი საერთო თვისებებისა, რომლებიც, სახელობრ, ხაზოვანი პოლიმერებისათვის არის დამახასიათებელი და მათ სხვა გეომეტრიული ფორმის მოლეკულების მქონე პოლიმერებისაგან განასხვავებენ.

ყველა ხაზოვანი პოლიმერი პრინციპულად შეიძლება გადაყვანილ იქნეს ხსნარში. ხაზოვანი პოლიმერების ხსნარებს შედარებით მცირე კონცენტრაციების დროსაც კი დიდი სიბლანტე გააჩნიათ, რომელიც დაბალმოლეკულური ნაერთების შესაბამისი ხსნარების სიბლანტეს ათჯერ და ასჯერ აღემატება. მრავალი ხაზოვანი პოლიმერი შეიძლება დაუშლელად გადნეს, ამავე დროს მათ ნაღძობებს აგრეთვე ძალიან დიდი სიბლანტე გააჩნია. ხაზოვანი პოლიმერები კარგი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებებით გამოირჩევა: მაღალი სიმტკიცით და ელასტიკურობით. ხაზოვანი პოლიმერების მოქნილობა ხელს უწყობს მათ ხსნადობასა და დნობას, ხოლო მოქნილი მაკრომოლეკულის უნარი, შეიცვალოს ფორმა გარეშე ძალების ზეგავლენით, მაღალ ელასტიკურ თვისებებს აპირობებს. ხაზოვანი პოლიმერების მნიშვნელოვანი სიმტკიცე გაწყვეტაზე უმთავრესად იმით აიხსნება, რომ ხაზოვან მაკრომოლეკულებს ერთმანეთის მიმართ ორიენტაციის მაღალი ხარისხის მიღწევა შეუძლიათ და წყობის დიდი სიმკვრივე ჰქონდეთ, რასაც მაღალი ჯამური ენერჯის მქონე მრავალრიცხოვანი მოლეკულათშორისი ბმების წარმოქმნაზე მივყვართ.

ხაზოვანი პოლიმერების თვისებების ეს თავისებურებანი მათი აგებულებიდან გამომდინარეობს. ენერგეტიკული მახასიათებლებით განსხვავებული ორი ტიპის ბმების (ქიმიური ვალენტური ბმებისა და ფიზიკური მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების) არსებობა ხაზოვანი პოლიმერების გახსნისა და დნობის შესაძლებლობას განსაზღვრავს. მაკრომოლეკულების ასიმეტრიის მაღალი ხარისხით გაპირობებულია ხაზოვანი პოლიმერების ხსნარებისა და ნაღძობების მაღალი სიბლანტე.

განტოტეილი პოლიმერები აგრეთვე შეიძლება გადაყვანილ იქნეს ხსნარში, აღსანიშნავია, რომ ერთნაირი ქიმიური შედგენილობისა და მოლეკულური წონის შემთხვევაში განტოტეილი პოლიმერების ხსნადობა ხაზოვანი პოლიმერების ხსნადობაზე მეტია.

განტოტვილი პოლიმერების სიმტკიცე და მათი ხსნარების სიბლანტე განტოტვის ხარისხსა და ტიპზეა დამოკიდებული. გვერდითი ჯაჭვების შედარებით მცირე რიცხვის მქონე პოლიმერები თავისი თვისებებით უახლოვდებიან ხაზოვან პოლიმერებს. ძლიერ განტოტვილი პოლიმერები, რომელთა მოლეკულები ასიმეტრიის მნიშვნელოვნად მცირე ხარისხით გამოირჩევა, დაბალი სიბლანტის ხსნარებს წარმოქმნიან. ამგვარი პოლიმერების სიმტკიცე იგივე ბუნების მქონე შესაბამისი ხაზოვანი პოლიმერების სიმტკიცეზე ნაკლებია.

ბადისებური პოლიმერები თვისებებით ხაზოვანი და განტოტვილი პოლიმერებისაგან მკვეთრად განსხვავდებიან, ისინი არ დნებიან დაუშლელად და ხსნარში მათი გადაყვანა არ შეიძლება. ეს დაკავშირებულია იმასთან, რომ ბადისებურ პოლიმერებში მაკრომოლეკულებს შორის მტკიცე ქიმიური ბმები ჭარბობს. ამ პოლიმერების ფიზიკური და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები მოლეკულათშორისი ქიმიური ბმების რიცხვზე და მათი განლაგების რეგულარობაზეა დამოკიდებული. მოლეკულათშორისი ბმების რიცხვის გადიდებით ნეეთიერების სიმაგრე მატულობს, იზრდება დრეკადობის მოდული და მცირდება ფარდობითი დეფორმაციის სიდიდე, ე. ი. ბადისებური (სივრცითი) პოლიმერის თვისებები უახლოვდება კრისტალის თვისებებს (სწორი სივრცითი მესრიანი კრისტალური პოლიმერის მაგალითია ალმასი).

#### ლიტერატურა

1. Браун, Химия и технология полимеров, № 5, 4 (1964).
2. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, Изд. АН СССР, 1965.

## გაღალმომოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის განვითარების მოკლე ისტორიული მიმოხილვა

ბუნებრივი მაღალმოლეკულური ნაერთები უძველესი დროიდანაა ცნობილი. ისეთი ბუნებრივი მასალები, როგორცაა სხედასხვა ბოჭკო, ტყავი და კაუჩუკი, ჭერ კიდევ უძველეს დროში იხმარებოდა. მაგრამ თვით ცნება „მაღალმოლეკულური ნაერთი“ შედარებით არც თუ ისე დიდი ხნის წინათ გაჩნდა, ხოლო მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმია, როგორც დამოუკიდებელმა მეცნიერებამ, განვითარება მხოლოდ ჩვენი საუკუნის ოციან წლებში დაიწყო. მაღალმოლეკულური ნაერთების შესახებ მეცნიერების (რომელსაც უდიდესი მნიშვნელობა აქვს) ასეთი გვიანი განვითარება, ერთი შეხედვით უცნაური გვეჩვენება. მაგრამ ეს წინააღმდეგობა მხოლოდ მოჩვენებითია. მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმია დამოუკიდებელ მეცნიერებად მხოლოდ იმის შემდეგ გამოიყო, რაც „კლასიკურმა“ ორგანულმა ქიმიამ მიაღწია განვითარების საკმაოდ მაღალ დონეს.

1861 წელს ა. მ. ბუტლეროვის მიერ შექმნილმა ქიმიური აგებულების თეორიამ უზრუნველყო ორგანული ქიმიის სწრაფი განვითარება. ამ თეორიის საფუძველზე შესაძლებელი გახდა რთული ორგანული ნაერთების აგებულების დადგენა და ამის შედეგად — უფრო რთული ნივთიერებების — მაღალმოლეკულური ნაერთების მიღება.

მაღალმოლეკულური ნაერთების აგებულების განსაზღვრა და მათი თვისებების აღწერა ხანგრძლივი დროის განმავლობაში ძნელდებოდა, რადგანაც კლასიკური ორგანული ქიმიის მეთოდებით მათი გამოყოფა ქიმიურად სუფთა მდგომარეობაში და მათი ზუსტი ფიზიკური კონსტანტების (დნობის ტემპერატურა, დუღილის ტემპერატურა, მოლეკულური წონა) განსაზღვრა შეუძლებელი იყო. ელემენტური ანალიზი მონაცემების საფუძველზე კი შეიძლებოდა მხოლოდ ნივთიერების შედგენილობის და არა მისი აგებულების განსაზღვრა. მაღალმოლეკულური ნაერთების აგებულებისა და თვისებების შესწავლა შესაძლებელი გახდა მხოლოდ ფიზიკური ქიმიის განვითარებასთან ერთად და კვლევის ისეთი მეთოდების საშუალებით, როგორცაა რენტგენიანრადიო, ელექტრონოგრაფია და სხვა ფიზიკური მე-

თოდები. შეიქმნა აგრეთვე კლასიკური ქიმიისათვის უცნობი გიგანტური მოლეკულების მოლეკულური წონის, ფორმისა და აგებულების განსაზღვრის სპეციალური მეთოდები.

პოლიმერების მნიშვნელოვანმა და მეტად მრავალფეროვანმა ფიზიკურ-მექანიკურმა თვისებებმა, მათი ტექნიკური გამოყენების განუსაზღვრელმა შესაძლებლობებმა და აგრეთვე განსაკუთრებით დიდმა როლმა, რომელსაც ისინი ბიოლოგიაში ასრულებენ, უზრუნველყვეს მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიის სწრაფი განვითარება.

კლასიკური ქიმიის წარმოდგენათა საფუძველზე მაღალმოლეკულური ნაერთების თვისებათა აღწერის პირველმა ცდებმა (20—30-იანი წლები) მკვლევარები მაღალმოლეკულური ნაერთების აგებულების კოლოიდურ თეორიამდე მიიყვანა, რადგანაც მაღალმოლეკულური ნაერთების ხსნარების ზოგიერთი თავისებურებები იმ დროს უკვე კარგად ცნობილი კოლოიდური სისტემების თვისებებთან ახლოს იდგა. ასე, მაგალითად, მაღალმოლეკულური ნაერთების ხსნარების სიბლანტე ათჯერ და ასჯერ აღემატება დაბალმოლეკულური ნაერთების ჰეჰმარიტი ხსნარების სიბლანტეს. მაღალი სიბლანტის მქონე ხსნარები მხოლოდ იმ დაბალმოლეკულური ნივთიერებებისათვის იყო ცნობილი, რომელთა მოლეკულები გახსნისას ასოცირდება მიცელებში—კოლოიდურ ნაწილაკებში (მაგალითად შეიძლება გამოდგეს სპინის კოლოიდური ხსნარი წყალში). მაღალმოლეკულური ნაერთები მოლეკულის სიდიდის მიხედვით ახლოს არიან აგრეთვე კოლოიდურ ნაწილაკებთან და ძალიან შორს—დაბალმოლეკულური ნაერთების მოლეკულებისაგან, რომლებიც ჰეჰმარიტ ხსნარებს ევალებენ (მაგ., სპინის ხსნარი სპირტში). ასეთმა ფორმალურმა ანალოგიამ იქამდე მიგვიყვანა, რომ ყველა მაღალმოლეკულური ნაერთი განიხილებოდა როგორც კოლოიდები.

ყველა მაღალმოლეკულური ორგანული ნაერთი თვისებათა განსაკუთრებულობის შექაბამისად (ხსნალობა ძლიერ ვაკუუუმში, მაღალი სიბლანტის მქონე ხსნარების წარმოქმნა და სხვა) გამოყოფულ იქნა ლიოფილური კოლოიდების ჯგუფად, დაბალმოლეკულური ნაერთებისაგან განსხვავებით, რომელთაც მხოლოდ ლიოფობური კოლოიდების წარმოქმნის უნარი გააჩნიათ.

მაღალმოლეკულური ნაერთების კოლოიდური ნაწილაკების აგებულების შესახებ სხვადასხვა შეხედულებები არსებობდა. მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიის შემდგომი განვითარებისათვის უდიდესი მნიშვნელობა ჰქონდა კ. მაიერს და პ. მარკის მიცელარულ თეორიასა და განსაკუთრებით პ. შტაუდინგერის მაკრომოლეკულურ თეორიას.

აგებულების მიცელარული თეორიის თანახმად, მისი თავდაპირველი სახით მაღალმოლეკულური ნაერთები ავტობელია მიცელებისაგან, რომლებიც ხისტი მაკრომოლეკულების კონებს (პოლიმერიზაციის ხარისხი ~100) წარმოადგენენ. თითოეულ მიცელაში, რომელიც ზედაპირულად შეზღუდულ სტრუქტურულ ერთეულს (აგურის მსგავსს) წარმოქმნის, შედის პარალელურად განლაგებული პო-

ლიმერის 40—50 მაკრომოლეკულა. მაღალმოლეკულური ნაერთების ყველა თვისება ამ სტრუქტურული ერთეულების ქცევით განისაზღვრება.

შტაუდინგერმა, რომელმაც შეამჩნია მაღალმოლეკულური ნაერთების დაბალკონცენტრირებული ხსნარების ძალიან მაღალი სიბლანტე, გამოთქვა აზრი ძალიან გრძელი, ერთმანეთთან არაასოცირებული მოლეკულების არსებობის შესახებ, რომელთა ზომები განაპირობებენ მაღალმოლეკულური ნაერთების ყველა თავისებურებას. თავისი თეორიის დასამტკიცებლად შტაუდინგერმა შესწავლა ბუნებრივი, ხოლო შემდეგ კი—სინთეზური პოლიმერების ქიმიური გარდაქმნა. მან შესძლო ეჩვენებინა, რომ პოლიმერების ქიმიური გარდაქმნებისას რბილ პირობებში პოლიმერიზაციის საწყისი ხარისხი იქნება შენარჩუნებული, რაც შეუძლებელია, თუ დავუშვებთ პოლიმერული ნაწილაკების წარმოქმნაში ასოციაციის ძალების მონაწილეობას. მის მიერ მიღებულ იქნა ცელულოზის და სხვა პოლისაქარიდების სხვადასხვა წარმოებულები (აცეტალები, ნიტრატები, მეთილის ეთერები), რომელთა პოლიმერიზაციის ხარისხი პრაქტიკულად საწყისი ნივთიერებების პოლიმერიზაციის ხარისხისაგან არ განსხვავდება. პოლისტიროლისა და ცელულოზის მაგალითზე შტაუდინგერმა უჩვენა, რომ პოლიმერპომოლოგიური რიცხვების მაღალი და დაბალი წევრები აგებულია ერთნაირად. მათი გაჯირჩევების, გახსნის განსხვავებული უნარი და სხვა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები განპირობებულია მოლეკულური წონების სხვადასხვაობით.

ამავე დროს შტაუდინგერმა უარყო მოლეკულების ასოციაციის შესაძლებლობა პოლიმერების არა მარტო განზავებულ, არამედ კონცენტრირებულ ხსნარებშიც. იგი ვარაუდობდა, რომ პოლიმერების მოლეკულები ხისტ ჩხირებს წარმოადგენდა, რომლებსაც არ შეუძლიათ შესამჩნევად შეიცვალონ თავისი ფორმა. ამ დებულების ერთ-ერთ დასაბუთებად შტაუდინგერი თვლიდა იმას, რომ პოლიმერები დესტრუქციას შეუძარებთ ადვილად განიცდიან მექანიკური ზემოქმედებისას, მაგალითად, ბურთულებიან წისქვილში დაფქვისას, წვრილ კაპილარში გამოდინებისას და ა. შ.

შტაუდინგერის თეორიას ბევრი ნაკლი ჰქონდა, უარყოფდა რა მაკრომოლეკულების ასოციაციის უნარს, შეუძლებელი იყო გახსნის პროცესის თავისებურებებისა და აგრეთვე მყარ მდგომარეობასა და ხსნარებში პოლიმერების თვისებების ასნა. წარმოდგენა მაკრომოლეკულების, როგორც ხისტი ჩხირების შესახებ, აგრეთვე უსაფუძვლო აღმოჩნდა. ამჟამად დამტკიცებულია ექსპერიმენტულად მაკრომოლეკულების მოქნილობა და მათი უნარი მნიშვნელოვნად შეიცვალონ თავისი ფორმა. ამის საფუძველზე შესაძლებელი გახდა დადგენილიყო პოლიმერების დეფორმაციის მექანიზმი და ჯაჭვის მოქნილობის გავლენა გახსნის, დნობისა და სხვა პროცესებზე.

მითითებული ნაკლოვანებების მიუხედავად, შტაუდინგერის თეორიის პროგრესული როლი მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიის განვითარებაში უდავოა. ამ თეორიამ პირველად მოგვცა წარმოდგენა პოლიმერებზე, როგორც ნივთიერებებზე, რომელთა მოლეკულების სიდიდე რამდენიმე რიგით განსხვავდება დაბალ-



მოლევულები ნაერთების მოლევულების სიდიდისაგან, რასაც ამ ორი კლასის ნაერთების თვისებების მკვეთრ თვისობრივ განსხვავებ-მდე მიყვარათ.

მაღალმოლევულები ნაერთების აგებულების თანამედროვე თეორიის შექმ-ნაში გადამწყვეტი მნიშვნელობა ჰქონდა მთელი რიგი პოლიმერების სინთეზს.

XIX საუკუნის ბოლოს დაწყებულმა ორგანული სინთეზის მძლავრმა განვი-თარებამ და სინთეზური პროდუქტების, მათ შორის მონომერების დიდი რაოდე-ნობით მიღებამ ბიძგი მისცა სხვადასხვა მაღალმოლევულები ნაერთების სინთეზს.

გამოკვლევათა ახალი მეთოდების, უმთავრესად რენტგენოგრაფიისა და აგრეთვე მოლევულები წონის განსაზღვრის ვისკოზომეტრიული, ოსმომეტრიული და ულტრაცენტრიფუგური მეთოდების გამოყენების წესდებით შესაძლებელი გახდა ბუნებრივი და სინთეზური მაღალმოლევულები ნაერთების აგებულებისა და თვისებების ერთობის დადგენა. ნაჩვენებია იყო, რომ ბუნებრივი და სინთეზური პოლიმერები გრძელი ძაფისებური მოლევულებისაგან შედგება, რომელთა მოლე-კულური წონა აღწევს ათეულ და ასეულ ათასს. ექსპერიმენტული მონაცემების დაგროვებამ აიძულა მეცნიერებმა, რომ გადაეფიქრებინათ მაღალმოლევულები ნაერთების აგებულების მიუცვარელი თეორია.

ოცდაათიან წლებში ა. ფრეი-ვისლინგმა და ზოგერტმა სხვა მკვლევარმა გამოთქვეს ახრი მიტელების წესსაზე, როგორც მთავარი ფუნქციონის ჯგუფების ადგილობრივი ორიენტაციის უზნებზე, როდესაც მაკრომოლეკულის სიგრძე მი-ცელის სიდიდით არ არის შესაძლებელი და ერთ მაკრომოლეკულას რამდენიმე მიტელის წარმოქმნაში შეუძლია მონაწილეობის მიღება. შედეგად რი, თავის მხრივ, იძულებული იყო ელიარებინა ასოციაციისა და სხვა პოლიმერული ნაერთ-მოლევულების ურთიერთორიენტაციის შესაძლებლობა.

მაღალმოლევულები ნაერთების სტრუქტურისა და ფიზიკური თვისებების შემდგომი გამოკვლევების შედეგების საფუძველზე (პ. მარკის, ე. ჰეტის, ე. კუნის, პ. პ. კობეკოს, ა. პ. ალქსანდროვის, ი. ა. ფრენკელის, ვ. ა. კარგინის, ს. ბ. ნია, ს. ნ. ყურკოვის, ი. ს. ლაზურკინის, გ. ლ. სლონისკისა და სხვა მკვლევარების ნამუშევრებში) ფორმირებულ იქნა თანამედროვე შესაძლებელი მდ. მოლევუ-ლები ნაერთების აგებულების შესახებ.

მაღალმოლევულები ნაერთები, თანამედროვე წარმოდგენებს თანახმად, გრძელი, მოქნილი ძაფისებური მოლევულებსაგანაა აგებული, რომელთაც თავიანთი ფორმის შეცვლის უნარი გააჩნიათ. მაკრომოლეკულებს შორის ზნა მოლე-კულათშორისი ურთიერთქმედების ფიზიკური ძალებით ზორცივდდება. როგორც სტრუქტურულმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, ყველა პოლიმერი ფიზიკური სტრუქ-ტურით არაერთგვაროვანია, რაც მაკრომოლეკულათა დიდი სიდიდით და მონი-ლობითაა განპირობებული. კრისტალიზაციის უნარის მქონე პოლიმერები ორფა ზიანია და კრისტალური და ამორფული უბნები აქვთ. ამორფული პოლიმერები ერთფაზიანია, მაგრამ ამ პოლიმერებშიც, ვ. ა. კარგინის წარმოდგენების თანახმად, არის მოწყვრივებული უბნები, რომლებსაც მან დასტები უწოდა. მაკრომოლეკუ-

ლების მოქნილობისა და თავისი ფორმის შეცვლის უნარის წყალობით პოლიმერებს გააჩნიათ მაღალი შექცევადი დეფორმაციები, რაც მათ დაბალმოლეკულური ნაერთებისაგან განასხვავებს.

პოლიმერების ხსნარების თვისებების თერმოდინამიკურმა გამოკვლევებმა, რომლებიც ჩატარებული იყო მ. ჰაგინსის, პ. ფლორის, ვ. ა. კარგინის, ს. მ. ლიპატოვისა და სხვა მეკვლევარების მიერ, გვიჩვენა, რომ მაღალმოლეკულურ ნაერთთა უმრავლესობა წარმოქმნის ქეშმარიტ ხსნარებს და მხოლოდ ზოგიერთ მათგანს კოლოიდური ხსნარების წარმოქმნაც შეუძლია.

ქიმიური რეაქციების კინეტიკისა და ქიმიური თერმოდინამიკის შესახებ მოძღვრების სწრაფი განვითარების შედეგად მცირე დროში შესაძლებელი გახდა შექმნილიყო მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის მეთოდების თეორიული საფუძვლები.

ნ. ნ. სემიონოვის მიერ ჯაპვეური რეაქციების ბრწყინვალედ განვითარებული თეორიის საფუძველზე დამუშავებულ იქნა მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მეთოდის—ჯაპვეური პოლიმერიზაციის თეორია. ჯაპვეური პოლიმერიზაციის თეორიის დამუშავებაში დიდი ღვაწლი მიუძღვით პ. შულეს, ს. ს. მედვედევს, რ. ნორიშს, ქ. ს. ბაღდასარიანს. პოლიმერიზაციის თეორიის საფუძვლების შექმნაში დიდი როლი შეასრულა ს. ვ. ლებედევის შრომებმა. პოლიმერიზაციის პროცესის გამოკვლევის კინეტიკური მეთოდის გამოყენებით მან პირველად დაამყარა დამოკიდებულება დაბალმოლეკულურ ნივთიერებათა ქიმიურ აგებულებასა და პოლიმერიზაციის სიჩქარეს შორის.

ს. ვ. ლებედევის შრომებს უდიდესი პრაქტიკული მნიშვნელობა ჰქონდა. მათი მეოხებით საბჭოთა კავშირში, პირველად მსოფლიოში, კაუჩუკის სამრეწველო სინთეზი იყო განხორციელებული.

მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის სხვა მნიშვნელოვანი მეთოდის—პოლიკონდენსაციის—თეორიის საფუძვლები დამუშავებულია უ. კაროზერსის მიერ. ამ დარგში გამოკვლევათა დიდი რიცხვი ეკუთვნის ვ. ვ. კორშაკს, გ. ს. პეტროვს და ა. ა. ვანშტიელტს.

მაღალპოლიმერების ქიმიის მნიშვნელოვანი მოვლენა იყო 1955 წელს კ. ციგლერისა და ჯ. ნატას მიერ მაღალმოლეკულური ნაერთების ახალი ტიპის—სტერეორეგულარული პოლიმერების სინთეზის მეთოდის აღმოჩენა. ეს პოლიმერები გამოირჩევიან სტრუქტურის რეგულარობითა და განსაკუთრებით მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური მაჩვენებლებით. უკანასკნელ წლებში დიდი წარმატებები მიღწეული მყარ ფაზაში პოლიმერების სინთეზის, აგრეთვე თერმოდინამიკური მასალებისა და ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერების მიღების დარგში. პოლიმერების სინთეზისათვის ოლიგომერების გამოყენებამ მნიშვნელოვნად გააფართოვა კარგი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების მქონე ახალი მასალების შექმნის შესაძლებლობა. რამდენადაც ოლიგომერებს გააჩნიათ სიბლანტე, რომელიც მათგან ნაკეთობის ფორმირებისათვისაა საკმარისი, ამიტომ შესაძლებელია პოლი-

მერიზაცია თვით ნაწარმში ჩავატროთ. ეს თავიდან გვაცილებს დიდ სიძველეებს, რომლებსაც მაღალმდნობი და ძნელადხსნადი პოლიმერებისაგან ნაყეთობების ფორმირებისას აქვს ადგილი.

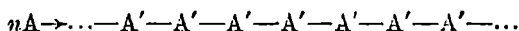
გარკვეული წარმატებებია მიღწეული აგრეთვე ელემენტორგანული და არაორგანული პოლიმერების სინთეზის დარგში.

უქანასქნელი წლები აღინიშნა დიდი წარმატებებით უნიშვნელოვანესი ბიოლოგიურად აქტიური პოლიმერების აგებულებისა და ფუნქციების შესწავლაში. ნიეთერებების დაყოფისა და გასუფთავების ახალი მეთოდების (ქრომატოგრაფიის, ელექტროფორეზის, მოლეკულური საცრების გამოყენებით ფრაქციონირების სხვადასხვა მეთოდები) განვითარების, რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდებისა და ორგანული ნაერთების კვლევის სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების შემდგომი განვითარების გამო შესაძლებელი გახდა ურთულესი ბუნებრივი მაღალმოლეკულური ნაერთების აგებულების შესწავლა. შესწავლილია ზოგიერთი ცილის აგებულება (ფიშერის, სენჯერის, სტეინისა და მურის შრომები). ნუკლეინმჟავების აგებულების პრინციპია დადგენილი (ლევისის, ტოდის, ჩარგაფის, დოტის, უოტსონის, კრაიკის, ბულოზერსკის შრომები) და ცილის სინთეზსა და ორგანიზმის შთამომავლობითი ნიშნების გადაცემაში მათი განმსაზღვრელი როლი ექსპერიმენტითაა დამტკიცებული. ფართო განვითარება ჰპოვეს შერეული ბიოპოლიმერების აგებულების შესწავლისადმი მიძღვნილმა შრომებმა. ასეთი პოლიმერები ერთდროულად პოლისაქარიდულ და ცილოვან ნაწილებს შეიცავენ და ორგანიზმში მნიშვნელოვან ფუნქციებს ასრულებენ.

საინტერესო შედეგებია მიღებული ბიოპოლიმერების სინთეზის დარგში. 1955 წ. სინთეზირებული იყო ციკლური დეკაპეპტიდი—ანტიბიოტიკი გრამიცოლინი, რომელიც ადრე *Bacillus brevis*-საგან იქნა გამოყოფილი. 1961 წ. სინთეზირებული იყო სინთეზური პეპტიდი, რომელიც თვისებებითა და აგებულებით ცილოვანი ჰორმონის ფრაგმენტს აღწარმოებს. პოლიუკოტიდების—ნუკლეინმჟავების უმარტივესი მოდულების სინთეზის მეთოდებია დამუშავებული. ბიოპოლიმერების აგებულების კვლევის, ფუნქციებისა და სინთეზის დარგში მიღწეულმა წარმატებებმა საშუალება მოგვცა სასიცოცხლო პროცესები სხვა ახალ—მოლეკულურ დონეზე შევისწავლოთ. უნდა ვიფიქროთ, რომ უახლოეს მომავალში ორგანიზმის ცხოველმყოფელობის ყველაზე რთული და ფაქიზი დარგების შემეცნების სამყაროში დიდი და საინტერესო აღმოჩენები გველის (შთამომავლობითი ნიშნების გადაცემა, ნერვული სისტემის მოქმედება, იმუნიტეტის მოვლენები და სხვ.).

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზისათვის საწყისი ნივთიერებებად ითვლება აბალმოლეკულური ნივთიერებები (მონომერები). ზოგიერთ შემთხვევაში მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზისათვის აგრეთვე ოლიგომერებს იყენებენ. მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზი შესაძლებელია იმ შემთხვევაში, თუ საწყისი ნივთიერების მოლეკულას შეუძლია ურთიერთქმედება ორ სხვა მოლეკულასთან მაინც, ე. ი. თუ საწყისი ნივთიერება სულ ცოტა ბიფუნქციონალურია.

თუ A-თი აღენიშნავეთ მონომერის მოლეკულას, მაშინ მაღალმოლეკულური ნაერთის სინთეზი მარტივად შეიძლება შემდეგი განტოლებით იქნას წარმოდგენილი:

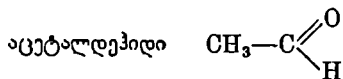
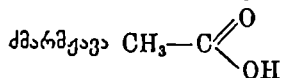
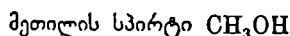


სადაც A' - პოლიმერის მაკრომოლეკულის ელემენტარული რგოლია.

ნივთიერების ფუნქციონალობა განისაზღვრება ფუნქციონალური ჯგუფების ( $-OH$ ,  $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$ ,  $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ ,  $-NH_2$ ,  $>NH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SH$  და ა. შ.)

რაცხვით, რომლებსაც შეიცავს ერთი მოლეკულა. ამიტომ ნაერთები შეიძლება იყოს მონოფუნქციონალური და პოლიფუნქციონალური (ბი-, ტრი-, ტეტრა- და ა. შ.), მაგალითად:

მონოფუნქციონალური ნაერთებია



ბიფუნქციონალური ნაერთებია

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

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

ქარვის მჟავას ალდეჰიდი  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$

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

ნ-ოქსივალერიანმჟავა  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

ტრიფუნქციონალური ნაერთებია

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

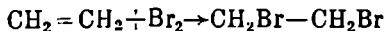
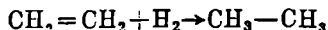


ტრიკარბალილმჟავა  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

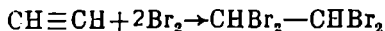
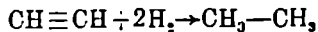


ნიეთიერების ფუნქციონალობა აგრეთვე შეიძლება განისაზღვროს მის მოლეკულაში ორმაგი ან სამმაგი ბმების ან მოძრავი წყალბადის ატომების არსებობით, მაგალითად, ბენზოლის წარმოებულების შემთხვევაში.

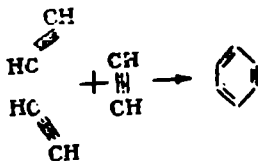
ეთილენი და მისი ჰომოლოგები ბიფუნქციონალურია. ეთილენს შეუძლია მიიერთოს, მაგალითად, წყალბადის ან ჰალოგენის ორი ატომი:



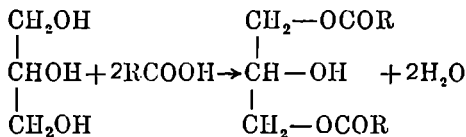
აცეტილენი ტეტრაფუნქციონალურია და ამის შესაბამისად შეუძლია მიიერთოს წყალბადის ან ჰალოგენის ოთხი ატომი:



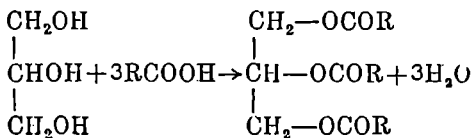
ქიმიურ ნაერთთა ფუნქციონალობა მუდმივ სდიდედ არ ითვლება და რეაქციის პირობების მიხედვით შეიძლება შეუცვალოს; ასე მაგალითად, აცეტილენი ბენზოლის წარმოქმნის რეაქციაში ტეტრაფუნქციონალური კი არ არის, არამედ ბიფუნქციონალურია.



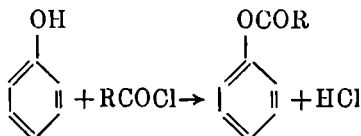
გლიცერინი მჟავებთან რბილ პირობებში და მჟავას ნაკლებობისას ურთი-  
ვერთქმედებისას ასევე ბიფუნქციონალურია



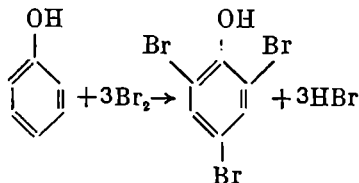
რადგანაც ამ დროს რეაქციაში მხოლოდ შედარებით რეაქციისუნარიანი პირველადი ჰიდროქსილის ჯგუფები შედიან. რეაქციის უფრო მკაცრ პირობებში და მჟავას სი-  
ჭარბისას, გლიცერინი ტრიფუნქციონალურია:



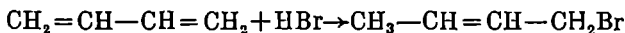
ფენოლი მარტივი და რთული ეთერების წარმოქმნის რეაქციებში, მაგა-  
ლითად, მჟავების ქლორანჰიდრიდებთან ურთიერთქმედებისას, მონოფუნქციონა-  
ლურია:



ჩანაცვლების რეაქციაში (პალოგენირება, სულფირება, ნიტრირება) და ალდე-  
ჰიდებთან კონდენსაციის რეაქციებში ფენოლი ტრიფუნქციონალურია:



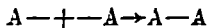
1,3-ბუტადიენი ბევრ რეაქციაში ბიფუნქციონალურია:



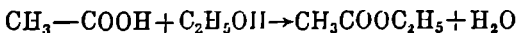
ხოლო ზოგიერთ შემთხვევაში—ტეტრაფუნქციონალურია (ქლორირების, ოზონი-  
რების რეაქციებში).

ამრიგად, ნაერთის ფუნქციონალობა აგრეთვე რეაქციის ხასიათზე და მისი  
ჩატარების პირობებზეა დამოკიდებული.

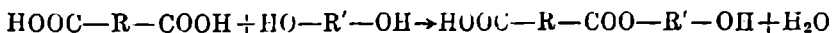
მონოფუნქციონალური ნაერთის ორი მოლეკულის ურთიერთქმედებისას



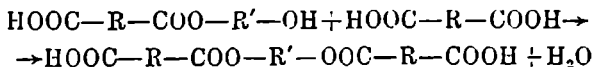
წარმოიქმნება ნაერთი, რომელსაც არ გააჩნია რეაქციის უნარიანი ჯგუფები და ამიტომ არ შეუძლია შემდგომი ურთიერთქმედება. მაგალითად, ეთილის სპირტის ძმარმჟავასთან ურთიერთქმედებით წარმოიქმნება ეთილაცეტატი, რომელსაც შემდგომი კონდენსაციის რეაქციის უნარი არ გააჩნია:



ბიფუნქციონალური ნაერთების ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება ნივთიერებები, რომელთაც საწყისი ნაერთების ფუნქციონალობა აქვთ. მაგალითად, დიკარბომჟავების გლიკოლებთან ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება ეთერი, რომელიც ორ ფუნქციონალურ ჯგუფს შეიცავს:



წარმოქმნილ ეთერს შეუძლია ხელახლა, როგორც მჟავასთან, ასევე გლიკოლთან, ურთიერთქმედება



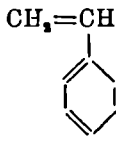
კომპონენტების ეკვიმომოლკულური ფარდობისას მოლეკულის ზრდა (თუკი იგი არ შეიზღუდებოდა წონასწორობის დაწყებებით) მოხდებოდა მანამდე, ვიდრე საწყისი კომპონენტები მთლიანად არ ამოიწურებოდა.

ბიფუნქციონალური ნაერთებისაგან სინთეზირებული პოლიმერების მოლეკულებს ხაზოვანი სტრუქტურა გააჩნიათ. თუ საწყისი ნაერთის ფუნქციონალობა ორზე მეტია, მაშინ განტოტვილი ან ბადისებური პოლიმერები მიიღება. ზოგიერთ შემთხვევაში წარმოიქმნება ხაზოვანი პოლიმერები ელემენტარული რგოლების ერთდროული ციკლიზაციით (იხ. გვ. 97, 93).

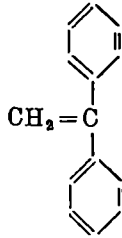
აქედან გამომდინარე, სინთეზური პოლიმერების აგებულება (მაკრომოლეკულის გეომეტრიული ფორმა) საწყისი მონომერების ფუნქციონალობაზეა დამოკიდებული.

მონომერის პოლიფუნქციონალობა პოლიმერების სინთეზის აუცილებელ, მაგრამ არასაკმარის პირობად ითვლება.

ზოგიერთ შემთხვევაში მალაქოლეკულური ნაერთების სინთეზისას სივრცით (სტერიულ) დაბრკოლებებს აქვს ადგილი. სივრცითი დაბრკოლებების გამოვლენება განსაკუთრებით დამახასიათებელია უჯერი ნაწიარწყალბადების წარმოებულების პოლიმერიზაციის რეაქციისათვის, რომლებიც ჩამნაცვლებლების სახით დიდი მოცულობის ატომებს ან ჯგუფებს შეიცავენ. ასე, მაგალითად, ვინილბენზოლი



ადგილად წარმოქმნის მაღალმოლეკულურ ნაერთს; ხოლო 1,1-დიფენილეთილენი



ისევე როგორც ტრი- და ტეტრაფენილჩანაცვლებული ეთილენი, ფენილის ჯგუფების დიდი მოცულობის გამო არ პოლიმერიზდება. სამჩანაცვლებული ეთილენის ჰალოგენწარმოებულებიდან მხოლოდ ტრიფთორეთილენი პოლიმერიზდება, რადგანაც ფთორის ატომი თავისი მოცულობით ყველაზე ახლოს დგას წყალბადის ატომთან. სივრცითი დაბრკოლებების შედეგად ეთილენის ბევრი 1,2-წარმოებული არ პოლიმერიზდება.

ზოგიერთი ბიფუნქციონალური ნაერთი პოლიმერების სინთეზისათვის მხოლოდ იმიტომ არ გამოიყენება, რომ მოცემული რეაქტივის კატალიზატორები ჭერ არ არის ნაპოვნი. ასე, მაგალითად, პროპილენისაგან და სხვა  $\alpha$ -ოლეფინებისაგან არ ხერხდებოდა მაღალმოლეკულურ პროდუქტის მიღება მანამდე, ვიდრე არ იქნა ნაპოვნი შესაბამისი კატალიზატორი. ვინილიდენციანიდისათვის  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$  აგრეთვე ახლახან იქნა მოძებნილი კატალიზატორები, რომელთა თანამყოფობისას იგი პოლიმერიზდება მაღალმოლეკულური პროდუქტის წარმოქმნათ. ამრიგად, სინთეზის ახალი მეთოდებისა და ახალი კატალიზატორების მონახვის შესაბამისად, დაბალმოლეკულური ნაერთების უფრო დიდ რიცხვს შეუქვია პოლიმერების სინთეზში მონაწილეობა.

უქანასკნელ წლებამდე მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიას გააჩნდა მხოლოდ ისეთი პოლიმერების სინთეზის მეთოდები, რომლებიც აგებულია ერთნაირი, მრავალჯერად განმეორებადი  $(-A-A-A-A-A-A-)$  ან სხვადასხვა, უწყსარიგოდ განლაგებული ელემენტარული რგოლებისაგან  $(-A-B-B-A-B-A-A-)$ . ისეთი მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის მეთოდები, რომლებიც სხვადასხვა ელემენტარული რგოლებისაგანაა აგებული მკაცრად განსაზღვრული განლაგებით, არ იყო ცნობილი. ამჟამად უკვე სინთეზირებულია ზოგიერთი მაღალმოლეკულური თანაპოლიმერები სხვადასხვა ელემენტარული რგოლების



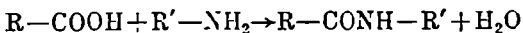
მკაცრად განსაზღვრული მონაცვლეობით, მაგალითად, პეპტიდები მოლეკულურ ჯაჭვში ამინომჟავების მოცემული განლაგებით.

პოლიმერების სინთეზისათვის ოლიგომერების გამოყენებამ მნიშვნელოვნად გააფართოვა მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზური ქიმიის შესაძლებლობანი. ოლიგომერების საფუძველზე ღებულობენ ბლოკთანაპოლიმერებს, რომლებშიც მოქნილი და ხისტი, ჰიდროფილური და ჰიდროფობური, კარბოჰაქტური და პეტეროჰაქტური პოლიმერების შეხამება შესაძლებელია. მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზური ქიმიის ძალიან მნიშვნელოვან მიმართულებად ითვლება ოლიგომერების საფუძველზე სივრცითი პოლიმერების სინთეზი.

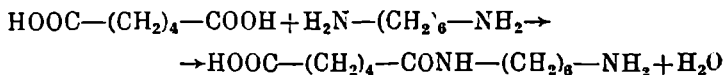
მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზის დამახასიათებელ თავისებურებად წარმოქმნილი პროდუქტის თვისებებზე სინთეზის პირობების გავლენა ითვლება. მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზი ამით განსხვავდება დაბალმოლეკულური ნაერთების სინთეზისაგან, სადაც რეაქციის პირობების შეცვლა გავლენას ახდენს მხოლოდ პროდუქტის გამოსავალზე.

დაბალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის დროს თითოეული სარეაქციო აქტის შედეგად წარმოიქმნება ახალი ნივთიერების ერთმანეთთან დაუკავშირებელი მოლეკულები, ამიტომ ელემენტარული რეაქციების რიცხვზე მხოლოდ ახლად-წარმოქმნილი მოლეკულების რიცხვია დამოკიდებული, ე. ი. სინთეზირებული ნივთიერების გამოსავალი. მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის დროს კი ელემენტარული რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი შეუალევი პროდუქტი რეაქციის შემდგომ აქტებში ღებულობს მონაწილეობას და ყველა ამ რეაქციის პროდუქტს ერთი საერთო მოლეკულური ჯაჭვი წარმოადგენს.

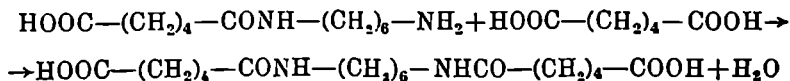
განვიხილოთ ეს ამიდეზის სინთეზის მაგალითზე. ელემენტარული რეაქცია ამინოჯუფის კარბოქსილის ჯგუფთან ურთიერთქმედებაში მდგომარეობს, რომლის შედეგად ამიდეზი ბმა წარმოიქმნება:



მონოფუნქციონალური მჟავას და ამინის ურთიერთქმედებისას რეაქციაში შესული მოლეკულების რიცხვი და შესაბამისად წარმოქმნილი ამიდეური ბმების რიცხვი წარმოქმნილი ამიდის მოლეკულათა რიცხვს, ე. ი. ნივთიერებას გამო-სავალს განსაზღვრავს: თუ რეაქცია მიმდინარეობს ბიფუნქციონალურ ნაერთებს შორის, მაგალითად, ჰექსამეთილენდიამინსა და აღიპინმჟავას შორის



წარმოქმნილი ამიდი ხელახლა შეღის ამინთან ან მჟავასთან ურთიერთქმედებაში:



ელემენტარული რეაქციების პროდუქტები ერთდებიან ერთ მოლეკულურ ჯაჭვში და წარმოქმნილი ამიდური ბმების რიცხვი მაკრომოლეკულის მოლეკულურ წონას განსაზღვრავს.

ანალოგიური სურათი შეიმჩნევა ოლეფინების პოლიმერიზაციის რეაქციებისას. ეთილენთან ბრომის მიერთებით წარმოიქმნება დიბრომეთილენი, რომლის გამო-სავალი დამოკიდებულია რეაქციაში მონაწილე ეთილენის მოლეკულების რიცხვზე. პოლიმერიზაციის დროს ეთილენის მოლეკულების დიდი რიცხვი ერთდება ერთ მოლეკულურ ჯაჭვში—პოლიმერის მაკრომოლეკულა ელემენტარული რეაქციების დიდი რიცხვის შედეგად წარმოიქმნება. ამ რეაქციების რიცხვი დამოკიდებულია სინთეზის პირობებზე და პოლიმერიზაციის ხარისხს ან პოლიმერის მოლეკულურ წონას განსაზღვრავს. სინთეზის პირობების შეცვლით იცვლება პოლიმერის მოლეკულური წონა და მოლეკულური წონის სიდიდესთან დაკავშირებული ყველა მისი თვისება.

სინთეზის შედეგად ყოველთვის მიიღება პოლიმერპროდუქტების ნარევი, რადგანაც თითოეული მაკრომოლეკულის წარმოქმნის სიჩქარე და სიდიდე არ არის ერთნაირი. ეს განპირობებულია იმით, რომ არასოდეს არ არის შესაძლებელი ისეთი სისტემის შექმნა, რომელშიც ყველა მოლეკულას ერთნაირი ენერგია ჰქონდეს. რეალური სისტემის მოლეკულების ნებისმიერი ენერგეტიკული დახასიათება საშუალო სტატისტიკურ სიდიდეს წარმოადგენს, ხოლო მოლეკულათა უმრავლესობისათვის ენერგიის დონე საშუალო სიდიდისაგან გადახრილია. ამიტომ ცალკეული მაკრომოლეკულების სინთეზის პირობები და ელემენტარული რეაქციების რიცხვი, რომელთა შედეგად ფორმირდება ეს მაკრომოლეკულები, ყოველთვის სხვადასხვაა.

აქედან გამომდინარე, პოლიმერის სინთეზის მეთოდისა და პირობებისაგან დამოკიდებულებით იცვლება მათი საშუალო მოლეკულური წონა, ხოლო ერთნაირი საშუალო მოლეკულური წონის დროს პოლიმერებს შეიძლება გააჩნდეთ სხვადასხვა პოლიდისპერსიულობა. საშუალო მოლეკულური წონის სიდიდე და პოლიდისპერსიულობის ხარისხი გავლენას ახდენს პოლიმერის ფიზიკურ-ქიმიურ და ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე. ამის შედეგად მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის კინეტიკას ენიჭება განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა.

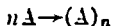
ამჟამად მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის ოთხი ძირითადი მეთო-ლია ცნობილი: 1) ჯაჭვური პოლიმერიზაცია, 2) პოლიკონდენსაცია, 3) საფეხუ-რებრივი პოლიმერიზაცია და 4) ციკლების გარდაქმნა ხაზოვან პოლიმერებად. ეს მეთოდები უჯერი ან ციკლური ნაერთების, ან რეაქციისუნარიანი ფუნქციონალური ჯგუფების შეძველი ნივთიერებების პოლიმერებად გარდაქმნაზეა დაფუძნებული.

## ჯ ა ჭ უ რ ი პ ო ლ ი მ ე რ ი ზ ა ც ი ა

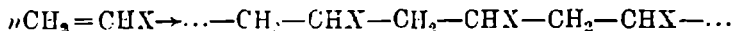
ჯაჭვეური პოლიმერიზაცია მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის ერთ-ერთი ყველაზე უფრო ფართოდ გავრცელებულ მეოთხედიან ითვლება. ტექნიკაში გამოყენებული თითქმის ყველა კარბოჯაჭვეური პოლიმერი—სინთეზური კაუჩუკები, პოლიმერები პლასტიკური მასელებისა და სინთეზური ბოქკოენისათვის, შესაბამისი მონომერების ჯაჭვეური პოლიმერიზაციით მიიღება.

პოლიმერიზაცია ეწოდება რამდენიმე მოლეკულის შეერთების რეაქციას, რომელსაც არ ახლავს თანამდე პროდუქტების გამოყოფა და ამის გამო მიჰდინარეობს მორეაგირე ნივთიერებათა ელენენტარული შედგენილობის შეუცვლელად.

პოლიმერიზაციის რეაქცია ზოგადი სახით შეიძლება გამოსახული იქნას განტოლებით:



პოლიმერიზაცია დამახასიათებელია ნაერთებისათვის ჯერადი ბმებით, რომელთა რიცხვი და ხასიათი მონომერის მოლეკულაში შეიძლება სხვადასხვა იყოს. ასეთი რეაქციის უმარტივეს მაგალითს ოლეფინების ან მათი წარმოებულების პოლიმერიზაცია წარმოადგენს. იგი მიჰდინარეობს ორმაგი ბმების გახსნას ხაოჯზე:

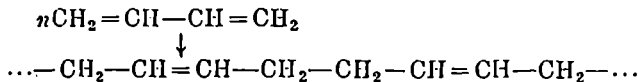


პოლიმერაზდებიან აგრეთვე პოლიენები, რომლებიც მოლეკულაში ორ ან მეტ ორმაგ ბმას შეიცავენ, აცეტილენი და მისი წარმოებულები, ორმაგი და სამმაგი ბმების ერთდროულად შემცველი ნაერთები.

პოლიმერიზაციას ყოველთვის თან ახლავს მორეაგირე ნივთიერებათა უჯვრობის ხარისხის შეკვირება, სისტემაში მოლეკულათა საერთო რიცხვის შემცირება და მათი საშუალო წონის გადიდება.

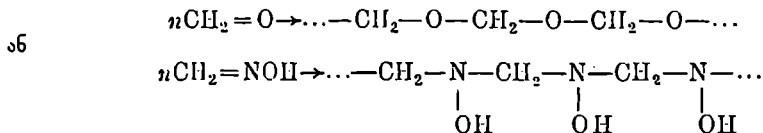
ერთი ორმაგი ბმის მქონე ნაერთის პოლიმერიზაციით მიღებული მაღალმოლეკულური ნაერთი სრულიად არ შეიცავს ორმაგ ბმებს და ნაჭერს წარმოადგენს. რამდენიმე ორმაგი ბმის შემცველი ნივთიერების პოლიმერიზაციისას (მაგ. ლთაღ, დიენებისა) მიიღება მაღალმოლეკულური ნაერთები, რომლებიც ორმაგ ბმებს შეი-

ცავენ. მაგრამ საწყის მონომერებთან შედარებით ნაკლები უჭერობა გააჩნიათ, მაგალითად:



უჯერი ნახშირწყალბადების პოლიმერიზაციის შედეგად კარბოჯაქვეური პოლიმერები წარმოიქმნებიან. მათგან ყველაზე მეტი სამრეწველო გამოყენება აქვთ ეთილენისა და დივინილის წარმოებულების პოლიმერიზაციის პროდუქტებს. სინთეზური ბოქვებისა და პლასტუური ძალების წარმოებისათვის ძირითადად ეთილენის წარმოებულების პოლიმერიზაციის პროდუქტები გამოიყენება. სინთეზური კაუჩუკების წარმოებისათვის უმთავრესად დივინილის წარმოებულებს იყენებენ.

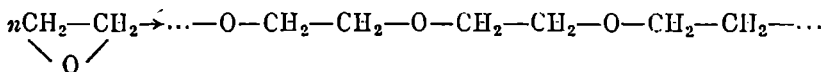
პოლიმერიზდება არა მარტო ნახშირბად-ნახშირბადის ჯერადი ბმების მქონე ნაერთები, არამედ ნახშირბადისა და სხვა რომელიმე ელემენტის (ყანგბადის, აზოტის, გოგირდის) ატომს შორის ჯერადი ბმის მქონე ნაერთებიც, მაგალითად, ფორმალდეჰიდი ან ფორმალოქსიმი:



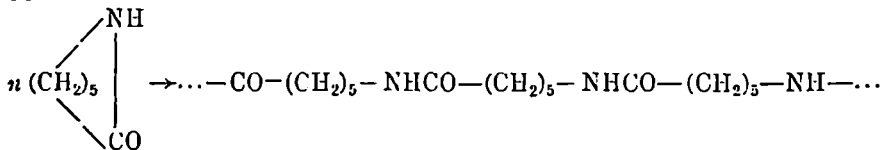
ასეთი მონომერების პოლიმერიზაციის შედეგად ჰეტეროჯაქვეური პოლიმერები მიიღება.

შესაძლებელია აგრეთვე ციკლური აგებულების ნაჯერი ნაერთების პოლიმერიზაცია, რომლებიც ციკლში ჰეტეროატომს შეიცავენ. ამ შემთხვევაში პოლიმერიზაციის დროს ციკლის გახსნას და ჰეტეროჯაქვეური ხაზოვანი პოლიმერის წარმოქმნას აქვს ადგილი.

ასეთი რეაქციების მაგალითებად ითვლება ეთილენის ყანგის პოლიმერიზაცია:



ან პოლიმერიზაცია შედარებით მრავალრგოლიანი ციკლებისა, როგორიც ე-კაპროლაქტამია:



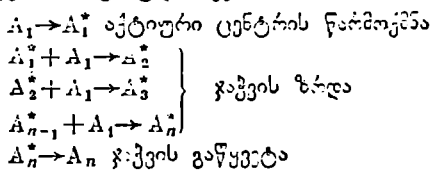
ციკლების ხაზოვან პოლიმერებად გარდაქმნის რეაქციებს მთელი რიგი თავისებურებები გააჩნიათ და ცალკე განიხილებიან (იხ. გვ. 172—195).

ჯაჭვური პოლიმერიზაციის რეაქციის მექანიზმი. ამჟამად ნაჩვენებია, რომ ჭიმიურ რეაქციითა უმრავლესობა ჯაჭვური მექანიზმით მიმდინარეობს. ამ რეაქციებს მიეკუთვნება წყალბადისა და ენგბადი<sup>1</sup> ან წყლის წარმოქმნა, მრავალი ორგანული ნაერთების დაენგვისა და ქლორიზების რეაქციები, ნათობის კრეკინგი და სხვა. ამასვე მიეკუთვნება ჯაჭვური პოლიმერიზაციაც. ჯაჭვური რეაქციის თეორიის საფუძვლები ერთ-ერთი მისი ავტორის—ნ. ნ. სემიონოვის მიერ ამომწურავადაა მოცემული.

ჯაჭვური პოლიმერიზაციისას მიღებული მაკრომოლეკულის სიგრძე ჩვეულებრივ ძალიან დიდია; ხშირად მათი მოლეკულური წონა რამდენიმე ასეულ ათასს და თითქმის მილიონსაც აღწევს. ჯაჭვური პოლიმერიზაციის შედეგად წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულური წონა, ანუ პოლიმერიზაციის საბოლოო ხარისხი რეაქციის მიმდინარეობის მიხედვით თანდათანობით კი არ მატულობს, არამედ თითქმის მყისვე ხდება მისი მიღწევა.

წარმოქმნილი პოლიმერ<sup>2</sup> მოლოგების ნაერვის საშუალო მოლეკულური წონა, პოლიდისპერსიულობის ხარისხი და ხასიათი დამოკიდებულია პოლიმერიზაციის რეაქციის კინეტიკაზე, რომელიც საბოლოო პროდუქტების თვისებებზე გადამწყვეტ გავლენას ახდენს.

როგორც ყველა ჯაჭვური რეაქცია, პოლიმერიზაცია შედგება არაუმეტეს სამი ელემენტარული რეაქციისაგან: აქტიური ცენტრის წარმოქმნა, ჯაჭვის ზრდა და ჯაჭვის გაწყვეტა. ეს რეაქციები შეიძლება განხორციელდეს სხვადასხვა ხერხით, მაგრამ ყველა შემთხვევაში დატულია პროცესის შედეგი პრინციპული სქემა:



სადაც  $A_1$ —მონომერის მოლეკულა

$A_1^*$ —აქტიური ცენტრი

$A_2^*, A_3^*, \dots, A_{n-1}^*, A_n^*$ —ნაზარი რადიკალი

$A_n$ —პოლიმერის მოლეკულა

დაბალმოლეკულური ნაერთების კიბიაში ცნობილი ჯაჭვური რეაქციებისაგან ჯაჭვური პოლიმერიზაციის არსებითი განსხვავება იმაში მდგომარეობს, რომ ჯაჭვის ზრდის თანმიმდევრულ ელემენტარულ აქტებში მონაწილე ყველა მოლეკულა ჭიმიური ბმების საშუალებით ერთ მაკრომოლეკულად ერთდება.

ამრიგად, რეაქციული ჯაჭვი გადაიქცევა პოლიმერის მატერიალურ (მოლეკულურ) ჯაჭვად, რომლის სიგრძეც (ე. ი. საბოლოო პროდუქტის პოლიმერიზაციის

ზარისხი) პოლიმერიზაციის უმარტივეს შემთხვევებში რეაქციული ჯაჭვის სიგრძეს (ე. ი. ჯაჭვის ზრდის თანმიმდევრული აქტების რიცხვს) შეესაბამება.

ჯაჭვური პოლიმერიზაციის ელემენტარული რეაქციების ზოგადი დახასიათება ჩვეულებრივი ჯაჭვური პროცესების იმავე სტადიების დახასიათებისაგან არ განსხვავდება. ასე, მაგალითად, აქტიური ცენტრების წარმოქმნის რეაქცია ყოველთვის საჭიროებს დიდი რაოდენობით ენერჯიის დახარჯვას და ეს რეაქცია ნელა მიმდინარეობს.

ჯაჭვის ზრდა აქტივაციის მცირე ენერჯიით გამოირჩევა და ამ რეაქციის სიჩქარე ძალიან დიდია. ჯაჭვის ზრდის რეაქციის სითბური ეფექტი ყოველთვის დადებითია.

ჯაჭვის გაწყვეტის რეაქცია, როგორც ჩანს, აგრეთვე ხასიათდება აქტივაციის მცირე ენერჯიით და საკმაოდ დიდი სიჩქარით მიმდინარეობს.

ცხადია, რომ, რაც უფრო დიდია ჯაჭვის ზრდის სიჩქარე მისი გაწყვეტის სიჩქარესთან შედარებით, მით უფრო მეტია რეაქციული ჯაჭვის სიგრძე და პოლიმერის მოლეკულური წონაც. ამრიგად: რეაქციული ჯაჭვის სიგრძე (და შესაბამისად პოლიმერის მოლეკულური წონაც) ჯაჭვური პოლიმერიზაციის პროცესის ელემენტარული რეაქციების სიჩქარეთა შეფარდებაზეა დამოკიდებული.

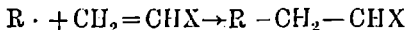
ჯაჭვური პოლიმერიზაციის რეაქციის აქტიურ ცენტრებად შეიძლება იყოს თავისუფალი რადიკალები (ელექტრონიტრალური ნაწილაკები, რომელთაც ერთი ან ორი გაუწყვილებელი ელექტრონი გააჩნიათ) ან იონები (დადებითად ან უარყოფითად დამუხტული ნაწილაკები).

აქტიური ცენტრების ხასიათის შესაბამისად განასხვავებენ რადიკალურ და იონურ პოლიმერიზაციას. ჯაჭვური პოლიმერიზაციის ამ ორი სახის აღზნების მეთოდები და მექანიზმი სხვადასხვაა.

ამჟამად დადგენილია, რომ თერმული პოლიმერიზაცია, ფოტოპოლიმერიზაცია და ზეე.ნგებით, აზო- და დიაზო- ნაერთებით ინიცირებული პოლიმერიზაცია თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნით მიმდინარეობს. იონური პოლიმერიზაცია კატალიზატორების ( $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $SnCl_4$ , ტუტე და ტუტემიწათა ლითონები, მჟავები და ლითონორგანული ნაერთები, კომპლექსური კატალიზატორები) მოქმედებით მიმდინარეობს და ამიტომ აგრეთვე კატალიზური პოლიმერიზაცია ეწოდება.

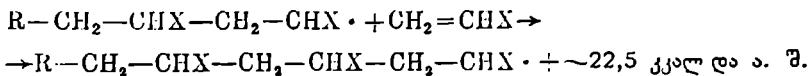
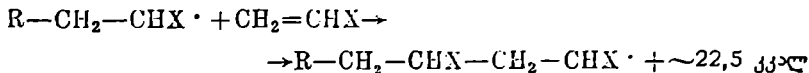
### რადიკალური პოლიმერიზაცია

რადიკალური პოლიმერიზაციისას აქტიურ ცენტრს თავისუფალი რადიკალი წარმოადგენს. გაუწყვილებელი ელექტრონის არსებობის გამო თავისუფალი რადიკალი ძალიან ადვილად შედის რეაქციაში სხვადასხვა მონომერებთან და მათ რიცხვში უჭერ ნაერთებთანაც:

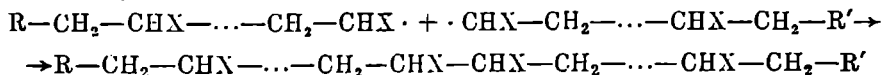


ჩაჭვის ზრდის რეაქცია შედეგადად თავისუფალი რადიკალის მონომერის მოლეკულასთან ურთიერთქმედების თანმიმდევრული რიგი ელემენტარული აქტებისაგან ისე, რომ მზარდი ჩაჭვი თვით წარმოადგენს თავისუფალ რადიკალს და რეაქციის პროცესში მისი მოლეკულური წონა მატულობს.

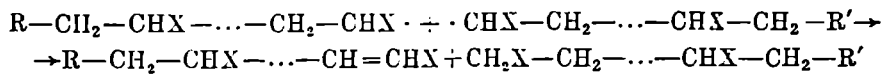
ჩაჭვის ზრდის რეაქციის შედეგად  $n$ -ზეა გარდაიქმნება  $\sigma$ -ბმად.  $n$ -და  $\sigma$ -ბმების ენერგიების სხვაობათა ხარჯზე ამ რეაქციის ყოველთვის თან ახლავს სითბოს გამოყოფა:



რეაქციული ჩაჭვის გაწყვეტა გაუწყვილებელი ელექტრონის მოსპობასთან უნდა იყოს დაკავშირებული. ამიტომ ჩაჭვის გაწყვეტა, როგორც წესი, ორი რადიკალის ურთიერთქმედების შედეგს წარმოადგენს. ასეთი პროცესის უპარტიკულ მგალითს წარმოადგენს თავისუფალი რადიკალების ერთმანეთთან შეერთების (რეკომბინაციის)



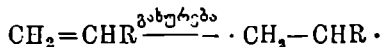
ან დისპროპორციონირების რეაქცია



პოლიმერიზაციის პროცესში დიჰ როლს ასრულებს ჩაჭვის გადაცემის რეაქციები, რომლებიც გვ. 70—72-ზე იწინება განხილული.

თავისუფალი რადიკალის წარმოქმნა ყოველთვის დაკავშირებულია ენერგიის მნიშვნელოვანი რაოდენობის ხარჯვასთან, რომელიც მონომერის მოლეკულას უნდა მიენიჭოს. თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნის ხერხის მიხედვით, რომლებიც რეაქციულ ჩაჭვს იწყებენ, განასხვავებენ თერმულ, ფოტოქიმიურ, რადიაციულ და ინიცირებულ პოლიმერიზაციას.

რადიკალური პოლიმერიზაციის ინიცირების მეთოდები. თერმული პოლიმერიზაციისას სითბოს მოქმედებით თავისუფალი რადიკალები წარმოიქმნება. თავისუფალი რადიკალის წარმოქმნა შეიძლება წარმოვიდგინოთ როგორც ორმაგი ბმის გახსნის პროცესი



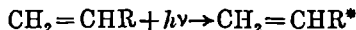
და ასეთი ბირადიკალის მონომერის მოლეკულასთან შემდგომი ურთიერთქმედება:

$$\cdot CH_2-CHR \cdot + CH_2=CHR \rightarrow \cdot CH_2-CHR-CH_2-CHR \cdot$$

ბირადიკალები შემდგომ პოლიმერულ მონორადიკალებად გარდაიქმნება. ამ გარდაქმნის მექანიზმი ჯერჯერობით არ არის დადგენილი.

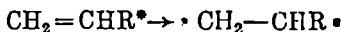
თერმული პოლიმერიზაცია მეტად ნელა მიმდინარეობს და მისი სიჩქარე დიდადა დამოკიდებული ტემპერატურაზე. ბევრი მონომერი პრაქტიკულად არ პოლიმერიზდება მინარევების თანდაუსწრებლად. ასე, მაგალითად, ვინილაცეტატი, აკრილონიტრილი, ვინილქლორიდი, ვინილიდენქლორიდი გახურებისას უნაგბადის გარეშე არ პოლიმერიზდებიან, სხვა მონომერები, მაგალითად, მეთილმეტაკრილატი, ძალიან ნელა პოლიმერიზდება. გამონაკლისად ითვლება სტიროლი, რომელიც გახურებისას საკმაოდ დიდი სიჩქარით პოლიმერიზდება.

ფოტოქიმიური პოლიმერიზაციისას მონომერის მოლეკულა შთანთქმავს სინათლის ენერგიის კვანტს და გადადის აგზნებულ მდგომარეობაში:



( $h\nu$ —სინათლის ენერგიის ერთი კვანტია, რომელიც პლანკის მუდმივას  $h$  რხევის სიხშირეზე  $\nu$  ნამრავლის ტოლია).

აგზნებული მოლეკულა მონომოლეკულური გარდაქმნის შედეგად წარმოქმნის ბირადიკალს:



დადგენილია, რომ ფოტოქიმიური, ისევე როგორც თერმული პოლიმერიზაციისას, ბირადიკალები შემდგომ პოლიმერულ მონორადიკალებად გარდაიქმნებიან.

ჯაჭვური რეაქციები სახელდობრ ფოტოქიმიური რეაქციების შესწავლისას იყო აღმოჩენილი. აღმოჩნდა, რომ არაჯაჭვური ფოტოქიმიური რეაქციებისათვის კვანტური გამოსავალი (რეაქციაში შესული მოლეკულების რიცხვი, რომელიც მოდის შთანთქმული ენერგიის ერთ კვანტზე) ერთზე ნაკლებია, მაშინ, როდესაც ჯაჭვური რეაქციების კვანტური გამოსავალი ყოველთვის ერთზე მეტია და ხშირად ძალიან დიდია ( $10^3$  რიგის).

რამდენადაც ფოტოპოლიმერიზაციისას აქტიური ცენტრების წარმოქმნა ენერგიის კვანტების პირდაპირი შთანთქმის შედეგად მიმდინარეობს, ფოტოპოლიმერიზაცია შეიძლება ჩატარდეს ტემპერატურებზე, რომლის დროს სხვა მეთოდებით ინიცირებული პოლიმერიზაცია არ მიმდინარეობს. ასე, მაგალითად, ვინილიდენქლორიდი პოლიმერიზდება ულტრაიისფერი სინათლის გავლენით— $35^\circ\text{C}$ -ზე, მაშინ, როდესაც რეაქციის მანიცირებელი შესაბამისი ნივთიერებების გარეშე გახურებისას იგი არ პოლიმერიზდება.

ფოტოქიმიური ინიცირებისას, სინათლით დასხივების შეწყვეტის შემდეგ (ე. წ. „ბნელი“ პერიოდი), პოლიმერიზაცია დასხივებისას წარმოქმნილი აქტიური ცენტრების ხარჯზე ზოგჯერ გარკვეული დროის განმავლობაში გრძელდება.



რადიაციული პოლიმერიზაციის დროს, ე. ი. მონომერზე მიონიზირებული გამოსხივების მოქმედების შედეგად (γ-სხივები, რენტგენის სხივები, აჩქარებული ელექტრონები), აგრეთვე მიმდინარეობს თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნა, რომლებიც პოლიმერიზაციის რეაქციის ინიცირებას ეწყვევენ.

რადიაციული პოლიმერიზაცია გარდაქმნის მცირე ხარისხის დროს ფოტოქიმიური პოლიმერიზაციის კანონზომიერებებს ექვემდებარება. რადიაციული პოლიმერიზაციის პროცესი გარდაქმნის უფრო ღრმა სტადიებზე ნიშნულდგება.

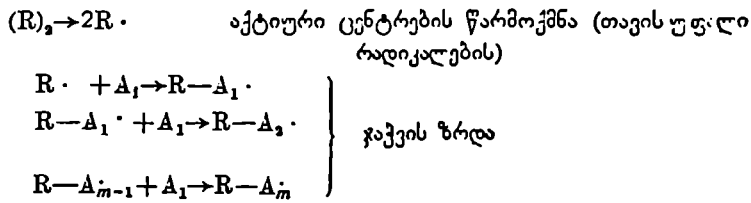
პოლიმერიზაციის ყველაზე უფრო გავრცელებულ მეთოდად ითვლება ინიცირებული პოლიმერიზაცია, რომლის დროსაც რეაქციის სიჩქარის მატება სისტემაში თავისუფალი რადიკალების გარედან შეყვანილ ხორციელდება. რადიკალები შეიძლება შეყვანილ იქნას თავისუფალ მდგომარეობაში ან ნაერთების სახით, რომლებიც რეაქციის პირობებში ადვილად იშლებიან თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნით (ასეთ ნივთიერებებს უწოდებენ ინიციატორებს).

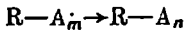
ინიციატორის მოლეკულის თავისუფალ რადიკალებად დაშლა საკმარის ბევრად მცირე ენერგიის ხარჯვას, ვიდრე თავისუფალი რადიკალის წარმოქმნა მონომერის მოლეკულის უშუალო აქტივაციის დროს. ამიტომ ინიციატორების შეყვანა მკვეთრად ადიდებს პოლიმერიზაციის პროცესის პირველი ელემენტარული რეაქციის სიჩქარეს—აქტიური ცენტრების წარმოქმნის რეაქციას—და შესაბამისად პოლიმერიზაციის ჯამურ სიჩქარეს.

ინიციატორის დაშლის დროს წარმოქმნილი ან გარედან შეტანილი თავისუფალი რადიკალების მონომერთან ურთიერთქმედება უკვე ჩაქვის ზრდის პირველ ელემენტარულ აქტს წარმოადგენს. ამრიგად, თავისუფალი რადიკალები ან ნაერთები, რომელთა დაშლისას ისინი წარმოიქმნებიან, შედიან პოლიმერის შედგენილობაში და რეაქციის პროცესში იხარჯება.

რეაქციულ სისტემაში თავისუფალი რადიკალების გარედან შეყვანისას პოლიმერიზაცია უშუალოდ ჩაქვის ზრდის სტადიიდან იწყება, აქტიური ცენტრების წარმოქმნის სტადიის გარეშე.

სისტემაში ნაერთების შეტანისას, რომლებიც მოცემულ პირობებში თავისუფალ რადიკალებად იშლებიან, პოლიმერიზაციის სამივე სტადია შენარჩუნებული, მაგრამ პროცესის პირველი სტადია—აქტიური ცენტრების წარმოქმნის რეაქცია—განსხვავდება შედარებით მცირე აქტივაციის ენერგიით. ეს პროცესი შეიძლება შემდეგი სქემით იქნას წარმოდგენილი:

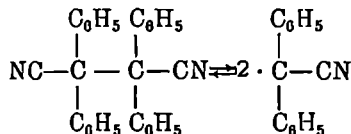




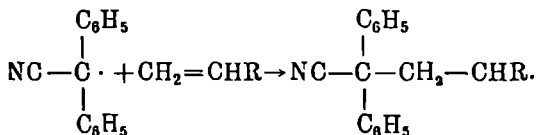
ჯაჭვის გაწყვეტა ( $m \leq n$ )

სადაც (R)<sub>2</sub>—ინიციატორია, რომელიც თავისუფალ რადიკალებად იშლება.

პოლიმერიზაცია, რომელიც თავისუფალი რადიკლების გარედან შეტანით მიმდინარეობს, იშვიათად გამოიყენება (მხოლოდ კელევიითი მიწნებისათვის). ასეთი პროცესის მაგალითად შეიძლება გამოდგეს სტიროლისა და მეთილმეტაკრილატის პოლიმერიზაცია ტეტრაფენილქარვამაჟის დინიტრილის თანამყოფობისას, რომელიც დიფენილციანმეთილისა და დინიტრილის წონასწორულ ნარევეს წარმოადგენს:



დიფენილციანმეთილი, უერთდება რა მონომერს, იწყებს რეაქციულ ჯაჭვს:



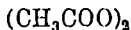
გაცილებით დიდი მნიშვნელობა აქვს პოლიმერიზაციას ინიციატორების გავლენით, რომლებიც იშლება თავისუფალ რადიკალებად სარეაქციო გარემოში. ასეთ ინიციატორებს ეკუთვნის ორგანული ზეჟანგები და ჰიდროზეჟანგები, არაორგანული ზეჟანგები, ოზონიდები, ზოგიერთი აზო-და დიაზონაერთი და სხვა. პოლიმერიზაციისას გამოყენებული ინიციატორის რაოდენობა ჩვეულებრივ მცირეა და მონომერის წონის 0,1—1%-ის ფარგლებში მერყეობს.

ქვევით ჩამოთვლილია ნივთიერებები, რომლებსაც ყველაზე უფრო ხშირად იყენებენ პოლიმერიზაციის პროცესის ინიციატორებად:

ბენზოილის ზეჟანგი



აცეტილის ზეჟანგი



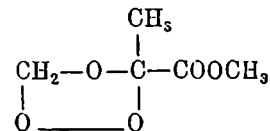
წყალბადის ზეჟანგი



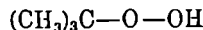
პერსულფატები



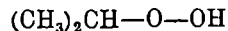
მეთილმეტაკრილატის ოზონიდი



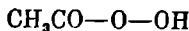
მესამეული ბუტილის ჰიდროზეჟანგი



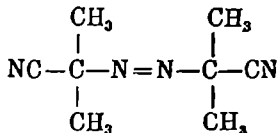
იზობროპილის ჰიდროზეჟანგი



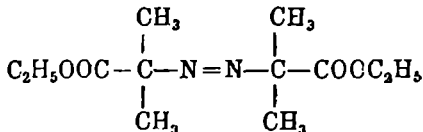
იეტელის პიდროზეენე



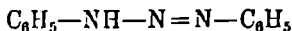
აზო-ბის-იზოერბომეეეას დინიტრილი



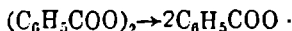
აზო-ბის-იზოერბომეეეას დიეთილის ეტერი



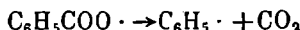
დიაზოამინობენზოლი



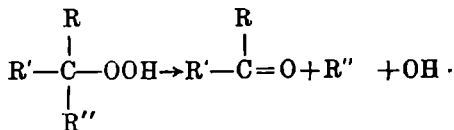
ინიციატორებად ეველაზე მეტად ზეეანებს იეენებენ. კონდენსირებულ ფა-ზაში ან ხსნარში (ორგანული გამხსნელების თანამეოფობისას) პოლიმერიზაციისას უმთავრესად ორგანულ ზეეანებს იეენებენ. ამ ტიპის უნიშვნელოეენეს ნაერთად ითელება ბენზოილის ზეეანეი, რომელიეც რეაქციის პირობებში შემდეგი განტოლუ-ბის მიხედვით იშლება:



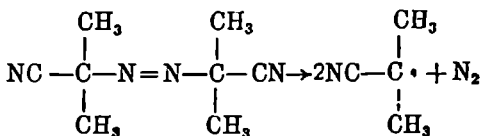
წარმოქმნილ თავისეფალ რადიკალებს შემდგომ შეეძლიათ ნაწილობრივ დაშ-ლა  $\text{CO}_2$ -ის მოხლეჩით:

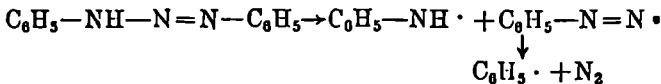


მესამეული პიდროზეეანებეი, რომლებსაც ხშირად იეენებენ ინიციატორებად, შემდეგი სქემის მიხედვით იშლებიან:



ეთილენის რიგის წარმეებულებისა და, განსაკუთრებით, დიოლეფინების პოლიმერიზაციის დროს, ინიციატორებად ხშირად აზო- და დიაზონაერთებს იეენებენ. ეველაზე უფრო გავრეელებულად ითელება აზო-ბის-იზოერბომეეეას დინიტრილი და დიაზოამინობენზოლი, რომლებიც შემდეგი სქემის მიხედვით იშლებიან რადიკალებად:



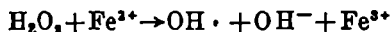


პოლიმერიზაციის დროს ხშირად ჟანგვა-აღდგენით ინიცირებას იყენებენ.

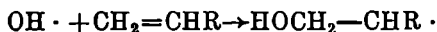
ამ შემთხვევაში სისტემაში ინიციატორთან ერთად აღმდგენელი—პრომოტორი შეჰყავთ. ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება თავისუფალი რადიკალები, რომლებიც პოლიმერიზაციას აინიცირებენ. ჟანგვა-აღდგენითი ინიცირების თავისებურებად ითვლება ძალიან დაბალი აქტივაციის ენერგია (12—20 კკალ/მოლი ნაცვლად—30 კკალ/მოლისა ინიციატორის თერმული დაშლისას). ეს საშუალებას იძლევა პოლიმერიზაცია ჩატარდეს უფრო დაბალ ტემპერატურებზე, რომლის დროსაც თანამდე პროცესების მიმდინარეობის შესაძლებლობა მცირდება, რასაც რეაქციის კინეტიკისა და მიღებული პოლიმერის თვისებების ცვლილებამდე მივყავართ.

აღმდგენლებად გამოიყენებიან ორვალენტიანი რკინისა და სხვა ლითონების მარილები, სულფიტები, თიოსულფატები, პიროგალოლი, ოქსიმჟავები, ოქსიალდეჰიდები.

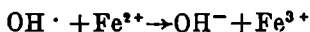
წყალბადის ზეჟანგსა და ორვალენტიანი რკინის მარილებს შორის ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციის დროს თავისუფალი ჰიდროქსილის რადიკალები შემდეგი სქემის მიხედვით წარმოიქმნებიან:



წარმოქმნილ თავისუფალ რადიკალს  $\text{OH} \cdot$  შეუძლია შემდგომ მონომერის მოლექულასთან ურთიერთქმედება რეაქციული ჯაჭვის დაწყებით

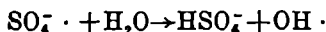
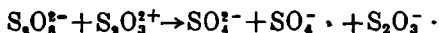


ან ორვალენტთან რკინასთან, იონში გადასვლით:



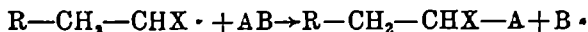
იმისათვის, რომ შემცირდეს თავისუფალი რადიკალის იონში გადასვლის ალბათობა, მისი  $\text{Fe}^{2+}$ -თან ურთიერთქმედებისას სარეაქციო არეში ძალიან მცირე რაოდენობით, მონომერის წონის დაახლოებით 0,001%  $\text{Fe}^{2+}$ -ის მარილები შეჰყავთ.

პერსულფატებსა და თიოსულფატებს შორის ჟანგვა-აღდგენით რეაქციას აგრეთვე ჰიდროქსილის რადიკალის წარმოქმნამდე მივყავართ:

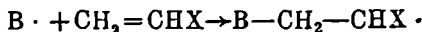


ჯაჭვის გადაცემის რეაქციები. ჯაჭვური პოლიმერიზაციის რეაქციებს ხშირად თან ახლავს ჯაჭვის გადაცემის რეაქციები. ჯაჭვის გადაცემა ჩვეულებრივ აქტიური ცენტრების ან მზარდი რადიკალების მინარევებთან ან გამხსნელთან ურთიერთქმედებისას მიმდინარეობს.

დავეშვათ, რომ გარემოში, სადაც პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს, იმყოფება ნაწერი მოლეკულა AB. თუ მზარდ ჯაჭვს (თავისუფალი პოლიმერული რადიკალი) A—B ბმის გახლეჩისათვის საკმარის ენერგია გააჩნია, მაშინ ასეთი რადიკალის AB მოლეკულასთან დაჯახებისას მიმდინარეობს მოლეკულური ჯაჭვის გახლეჩა ახალი თავისუფალი რადიკალის ერთდროული წარმოქმნით:



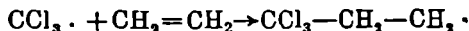
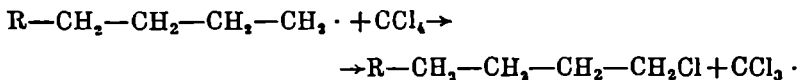
წარმოქმნილ ახალ რადიკალს, თუ ის საკმარის რეაქტიურობისაა, ახალი მოლეკულური ჯაჭვის წარმოქმნის ინიცირება შეუძლია:



ამ შემთხვევაში სარეაქციო ჯაჭვის სიგრძე და შესაბამისად პოლიმერიზაციის სიჩქარე არ მცირდება, მაგრამ სარეაქციო ჯაჭვი რამდენიმე მოლეკულურ ჯაჭვად იშლება, რასაც მოლეკულური წონის შემცირებადვე მივყავართ. ჯაჭვის გადაცემის რეაქციის ალბათობა პოლიმერიზაციის ტემპერატურის გადღებით იზრდება.

პოლიმერიზაციის დროს ჯაჭვის გადაცემა შეიძლება გამხსნელის მოლეკულების, საპოლიმერიზაციო სისტემაში სპეციალურად შეყვანილი სხვადასხვა ნივთიერებების, პოლიმერის მაკრომოლეკულების საშუალებით განხორციელდეს.

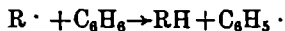
გამხსნელის საშუალებით ჯაჭვის გადაცემის რეაქციის სქემა ოთხკლორიანი ნახშირბადის თანამყოფობისას\* ეთილენის პოლიმერიზაციის მაგალითზე შეიძლება განვიხილოთ:



და ა. შ.

მონომერისა და ოთხკლორიანი ნახშირბადის შეფარდების შეცვლით შეიძლება სხვადასხვა მოლეკულური წონის პოლიმერები ან დაბალმოლეკულური ნაერთები მივიღოთ.

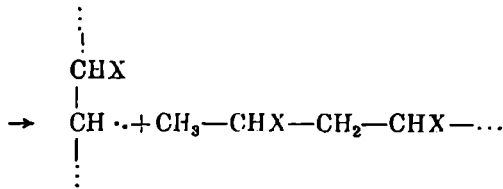
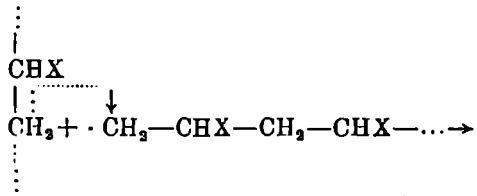
ჯაჭვის გადაცემის რეაქცია მიმდინარეობს აგრეთვე არაპოლარულ გამხსნელებში (ნახშირწყალბადებში) პოლიმერიზაციის დროს, მაგალითად, ბენზოლში, ფენილის რადიკალის წარმოქმნით:



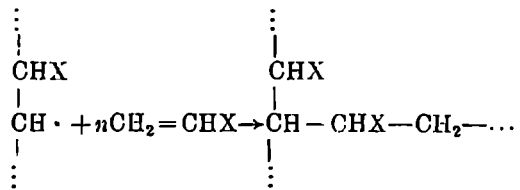
\* ეთილენისა და მისი წარმოებულების რეაქციას ოთხკლორიანი ნახშირბადისა და სხვა პალოგენნახშირწყალბადებს მონაწილეობისას ტელომერიზაციის რეაქცია ეწოდება და აგრეთვე დაბალმოლეკულური ქლორაქანების, ქლორჩანაცვლებული მეთაქანებისა და სხვა წარმოებულების სინთეზისათვის გამოიყენება.

რომელსაც მონომერთან დაჯახებისას შეუძლია ახალი მოლეკულური ჯაჭვი დაიწყოს.

მაკრომოლეკულის საშუალებით ჯაჭვის გადაცემისას უკანასკნელი მზარდ ჯაჭვთან დაჯახებისას კარგავს, მაგალითად, წყალბადის ატომს და გარდაიქმნება მაკრორადიკალად შემდეგი სქემით:



ამ მაკრორადიკალით ინიცირებული მონომერის შემდგომი პოლიმერიზაციისას განტოტევილი აგებულების პოლიმერები წარმოიქმნებიან:



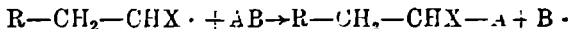
პოლიმერის საშუალებით ჯაჭვის გადაცემა განტოტევილი პოლიმერების წარმოქმნით მიმდინარეობს და ბევრი მონომერის პოლიმერიზაციის დროს შეიმჩნევა გარდაქმნის ღრმა სტადიებზე. ამ რეაქციას დამყნობილი თანაპოლიმერების მისაღებად იყენებენ (იხ. გვ. 202).

სარეაქციო გარემოში ნივთიერებათა შეყენის გზით, რომელთა საშუალებით ჯაჭვის გადაცემა ადვილად ხორციელდება, შეიძლება პოლიმერის საშუალო მოლეკულური წონის რეგულირება და მცირე ხარისხის პოლიდისპერსიულობისა და განტოტევის მქონე პოლიმერების მიღება. ასეთ ნივთიერებებს რეგულატორები ეწოდება. პოლიმერიზაციის რეგულატორებად ჩვეულებრივ ქლორირებულ ნახშირწყალბადებს (ოთხქლორიანი ნახშირბადი, ტეტრაქლორეთილენი, ჰექსაქლორეთანი), მერკაპტანებს (დოდეცილმერკაპტანი, ამილმერკაპტანი, მესამეული-ბუტილმერკაპტანი), თიოგლიკოლმეფეასა და სხვ. იყენებენ.

რეგულატორები ფართოდ გამოიყენებიან პოლიმერების სამრეწველო მასშტაბ-

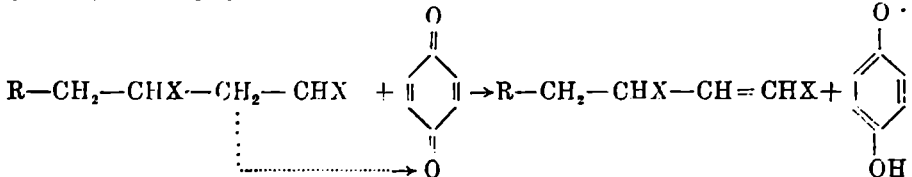
ბით სინთეზის დროს, განსაკუთრებით სინთეზური კაუჩუკების წარმოებაში. შეყვანილი რეგულატორის რაოდენობა მონომერის წონის 2—6%-ის ზღვრებში მერყეობს.

AB მოლეკულის საშუალებით ჯაჭვის გადაცემისას შეიძლება მცირე რეაქციისუნარიანი რადიკალი წარმოიქმნას



რომელსაც სარეაქციო ჯაჭვის გაგრძელება და პოლიმერულ რადიკალთან მიერთება არ შეუძლია. ამას სარეაქციო ჯაჭვის გახლეჩაზე და პოლიმერიზაციის რეაქციის შეწყვეტაზე ან სრულ შეწყვეტაზე მივყავართ. ამ შემთხვევაში ნივთიერება AB პოლიმერიზაციის პროცესის ინჰიბიტორია.

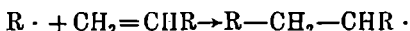
ძალიან მცირე (მონომერის მიმართ არასტეგიომეტრიული) რაოდენობით შეყვანილი ინჰიბიტორები პოლიმერიზაციის პროცესს წყვეტენ ან მკვეთრად ანელებენ. მაგალითად, ქინონი, ართმევს რა მზარდ ჯაჭვს წყალბადის ატომს, სემიქინონად გარდაიქმნება:



სემიქინონს შეუძლების ფუნქციის გამო გააჩნია მცირე რეაქციისუნარიანობა და, მიუერთდება რა მზარდ რადიკალს, სარეაქციო ჯაჭვს წყვეტს.

ინჰიბიტორებს შეუძლიათ მითითებული გზით ახლად წარმოქმნილი აქტიური ცენტრები ან მზარდი ჯაჭვები გააქსიფიკონ. ალბათ, რეაქციის ყველაზე უფრო დიდ შენელებას, მის შეწყვეტაზე, იწვევენ ნაერთები, რომლებიც სპობენ აქტიურ ცენტრებს და აბრკოლებენ ჯაჭვური რეაქციის განვითარებას. მზარდი ჯაჭვების გაწყვეტას პოლიმერიზაციის მხოლოდ რამდენიმე შენელებაზე და, ბუნებრივია მოლეკულური ჯაჭვის დამოკლებაზე, ე. ი. პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირებაზე მივყავართ. ალბათ, უმრავლეს შემთხვევაში, ინჰიბიტორები ორივე ფუნქციას აქტიური ცენტრების მოსპობასა და მზარდი ჯაჭვების გაწყვეტას შეათავსებენ. ინჰიბიტორის მოქმედების ჯამური ეფექტი იმაზეა დამოკიდებული, თუ ამ ფუნქციებიდან რომელი ქარბობს.

ამა თუ იმ რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი თავისუფალი რადიკალი შეიძლება შევიდეს მონომერის მოლეკულასთან ურთიერთქმედებაში



ან რეაგირებდეს ინჰიბიტორის მოლეკულასთან



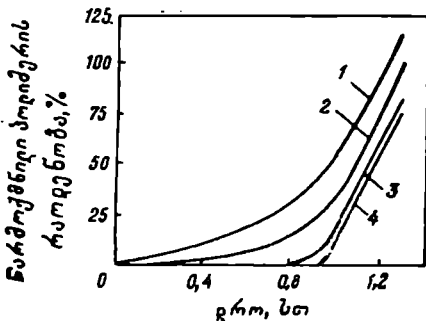
სადაც B · —არააქტიური რადიკალია.

პირველი რეაქციის სიჩქარე აღინიშნოთ  $x_{86}$  (ჯაჭვის ზრდის სიჩქარე), ხოლო მეორე რეაქციის სიჩქარე  $x_i$  (ინჰიბიტორების სიჩქარე). ცხადია, თუ  $x_i \gg x_{86}$ , მაშინ პოლიმერი არ წარმოიქმნება მანამდე, ვიდრე ინჰიბიტორი მთლიანად არ დაიხარჯება, ხოლო ინჰიბიტორის მთლიანი ამოწურვის შემდეგ დაიწყება დაუმუხრუჭებელი პოლიმერიზაციის ნორმალური პროცესი. თუ  $x_i \ll x_{86}$ , მაშინ ინჰიბიტორის როლი გამოიხატება უმთავრესად მზარდი ჯაჭვების გაწყვეტაში, რის შედეგადაც პოლიმერიზაციის სიჩქარე კლებულობს და პოლიმერის მოლეკულური წონა მცირდება. ყველა შუალედ შემთხვევაში ერთდროულად, ერთ-ერთის უპირატესობით, წარიმართება ჯაჭვის ზრდის, ინჰიბიტორით აქტიური ცენტრების შებოჭვისა და ინჰიბიტორით ჯაჭვების გაწყვეტის რეაქციები.

იმის მიხედვით, იწვევს თუ არა ნიეთიერება პოლიმერიზაციის მთლიან შეწყვეტას ან მის შენელებას, ნიეთიერებები, რომლებიც პოლიმერიზაციის დაუმუხრუჭებას იწვევენ, საკუთრივ ინჰიბიტორებად და შემენელებლებად იყოფიან. საკუთრივ ინჰიბიტორის ანალიზურად განსასაზღვრი რაოდენობისას სრულებით არ შეიძლება პოლიმერის წარმოქმნა. შემენელებლები მთლიანად არ წყვეტენ პოლიმერიზაციას, მაგრამ ამცირებენ მის სიჩქარეს და ერთდროულად იწვევენ პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირებას. ინჰიბიტორისა და შემენელებლის მოქმედება სქემატურად შედარებულია ნახ. 4-ზე.

საჭიროა აღინიშნოს, რომ საკუთრივ ინჰიბიტორების მოქმედების მექანიზმი არ განსხვავდება შემენელებლის მოქმედების მექანიზმიდან და ასეთი დაყოფა რამდენადმე პირობითია. გარდა ამისა, ერთი და იგივე ნაერთი შეიძლება იყოს ერთი მონომერის პოლიმერიზაციის ინჰიბიტორი, მეორისათვის კი — შემენელებელი.

ასე, მაგალითად, იოდი მეტილმეტაკრილატის პოლიმერიზაციას სრულიად წყვეტს და სტი-



ნახ. 4. პოლიმერიზაციის პროცესზე ინჰიბიტორისა და შემენელებლის გავლენა: 1—დაუმუხრუჭებელი პოლიმერიზაცია; 2—პოლიმერიზაცია შემენელებლის თანაობისას; 3, 4—პოლიმერიზაცია ინიციატორის თანაობისას

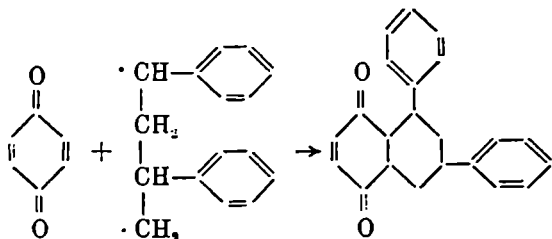
როლის პოლიმერიზაციას მხოლოდ ანელებს.

პოლიმერიზაციის პროცესის ინჰიბიტორებად ითვლება ნიეთიერებები, რომლებიც ორგანული და არაორგანული ნაერთების სხვადასხვა კლასს მიეკუთვნება. მათ რიცხვში შედიან მრავალატომიანი ფენოლები, განსაკუთრებით ჰიდროქინონი, პიროკატეჟინი, პიროგალრალი, არომატული ამინები, მაგალითად, N-ფენილ-2-ნაფთილამინი, 4-ამინო-1-ნაფთოლი, არომატული ნიტრონაერთები, ისეთები, რომ-



გორიცაა ტრინიტრობენზოლი, პიკრინმჟავა, 2,4-დინიტროანლინი, აგრეთვე გოგირდი, იოდი, ძმრის, სალიცილის, აკრილისა და მეტაკრილის მჟავათა სპილენძის, რკინისა და ქრომის მარილები.

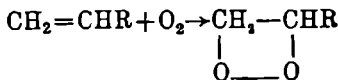
ჰიდროქინონი მაინჰიბირებელ მოქმედებას მხოლოდ ჟანგბადის ან ჰიდროჟანგების თანაობისას ახდენს. მისი დაჟანგვის შედეგად წარმოქმნილი ქინონი ურთიერთქმედებს თავისუფალ რადიკალებთან და მზარდ ჯაჭვებს წყვეტს. დადგენილია, მაგალითად, რომ ქინონი სტიროლის ბირადიკალთან წარმოქმნის ნაჯერ ნაერთს, რომლის გამოყოფა შეიძლება. ვარაუდობენ, რომ მას შემდეგი აგებულება აქვს:



ზოგიერთ შემთხვევაში ჟანგბადი ასევე აინჰიბირებს პოლიმერიზაციის პროცესს. იგი ანელებს ვინილაცეტატის, აკრილმჟავასა და მისი ეთერების ფოტოპოლიმერიზაციას. ერთი და იგივე მონომერისათვის ჟანგბადი ერთ პირობებში ინიციატორად ითვლება, მეორეში კი—ინჰიბიტორად. იგი სტიროლის ფოტოპოლიმერიზაციას აჩქარებს, ხოლო კალიუმის პერსულფატის თანაობისას სტიროლის პოლიმერიზაციის დროს ინჰიბიტორად გვევლინება.

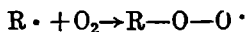
პოლიმერიზაციის პროცესში ჟანგბადის როლი დამოკიდებულია ნაერთის ხასიათზე, რომელსაც იგი მონომერთან ან თავისუფალ რადიკალთან წარმოქმნის.

ჟანგბადის მონომერთან ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება მონომერის ზეჟანგო



რომელსაც პოლიმერიზაციის პროცესში შეუძლია დაშლა ზეჟანგის რადიკალის წარმოქმნით. ზეჟანგების წარმოქმნა მონომერის ჟანგბადთან ურთიერთქმედებისას ექსპერიმენტით არაერთხელ იყო დამტკიცებული.

სისტემაში მყოფ რადიკალებთან ჟანგბადის ურთიერთქმედებისას ასევე წარმოიქმნება ზეჟანგის რადიკალები:



თუ ასეთი რადიკალები ნაკლებად რეაქციისუნარიანი არიან, მაშინ ჟანგბადი პოლიმერიზაციის პროცესს აინჰიბირებს. თუ ზეჟანგური რადიკალები რეაქციის-

უნარიანება და შეუძლიათ სარეაქციო ჯაჭვის დაწყება, მაშინ ეანგბადი პოლიმერიზაციის პროცესის ინიციატორის როლს ასრულებს.

მონომერების შენახვისას პოლიმერიზაციის თავიდან ასაცილებლად ინჰიბიტორებს ფართოდ იყენებენ.

ინჰიბიტორის რაოდენობა, რომელიც საკმარისია პოლიმერიზაციისაგან ხანგრძლივი დროის განმავლობაში მონომერის დასაცავად, მონომერის წონის 0,1—1% ზღვრებში მერყეობს. †

რადიკალური პოლიმერიზაციის კინეტიკა განეხილოთ ჯაჭვური პოლიმერიზაციის საწყისი სტადია, ე. ი. სტადია, როდესაც მონომერის პოლიმერად გარდაქმნის ხარისხი დიდი არ არის. ექსპერიმენტული მონაცემების თანახმად, პროცესის ადრეულ სტადიებზე წარმოქმნილი პოლიმერის პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხი შედმივი რჩება, ხოლო მზარდი რადიკალების არსებობის დრო ძალიან მცირეა. პოლიმერიზაციის ამ სტადიაზე შეიძლება უგულვებლევყოთ ჯაჭვის გადაცემის რეაქცია, რამდენადაც იგი შესამჩნევი სიჩქარით მხოლოდ გარდაქმნების საკმაოდ მაღალი ხარისხის შემთხვევაში მიმდინარეობს, ამიტომ კინეტიკური განტოლების გამოყვანისათვის შეიძლება ბოდენშტაინის სტაციონარული მდგომარეობის პრინციპით ვისარგებლოთ. ამ პრინციპის არსი მდგომარეობს შემდეგში. სისტემაში დროის ზოგიერთ მომენტში აქტიური ცენტრები  $x$  სიჩქარით იწყებენ გენერირებას, რომელთა კონცენტრაცია  $[n]$  განუწყვეტლივ იზრდება. ერთდროულად, ჯაჭვის გაწყვეტის შედეგად აქტიური ცენტრები იკარგება  $v_{გაფ}$ . სიჩქარით ისე, რომ აქტიური ცენტრების კონცენტრაციის გადიდებით ჯაჭვის გაწყვეტის რეაქციის სიჩქარე იზრდება. ამის შედეგად რამდენიმე ხნის შემდეგ მყარდება აქტიური ცენტრების სტაციონარული კონცენტრაცია (წარმოქმნილი აქტიური ცენტრების რიცხვი ტოლია დაკარგული აქტიური ცენტრების რიცხვისა), ე. ი. აქტიური ცენტრების წარმოქმნის სიჩქარე ჯაჭვის გაწყვეტის სიჩქარის ტოლია:

$$v_{გაფ} = v_{გაფ} \quad (1)$$

სტაციონარული მდგომარეობის პრინციპის გამოყენებით (ე. ი. აქტიური ცენტრების წარმოქმნისა და ჯაჭვის გაწყვეტის რეაქციათა სიჩქარეების გატოლებით) შეიძლება გამოვითვალოთ აქტიური ცენტრების სტაციონარული კონცენტრაცია და მოინახოს დამოკიდებულება პოლიმერიზაციის სიჩქარის, პოლიმერიზაციის ხარისხსა და ჯაჭვური პოლიმერიზაციის პროცესის სხვა მაჩვენებლებს შორის.

ჯაჭვის გაწყვეტის ყველაზე უფრო სააღბათო ხერხს ორი მზარდი ჯაჭვის ურთიერთქმედების შედეგად მისი გაწყვეტა წარმოადგენს. ამიტომ ჯაჭვის გაწყვეტის რეაქციის სიჩქარე შეიძლება განტოლებით იქნას გამოსახული:

$$v_{გაფ} = k_1 [n]^2 \quad (2)$$

სადაც  $[n]$ —აქტიური ცენტრების სტაციონარული კონცენტრაცია;

$k_1$  — ჯაჭვის გაწყვეტის სიჩქარის კონსტანტა.

მაშინ პროცესის სტაციონარული მიმდინარეობისას

$$r_a = k_1 [n]^2 \quad (3)$$

ჯაჭვის ზრდის რეაქცია აქტიური ცენტრის მონომერის მოლეკულასთან ურთიერთქმედების გზით ხორციელდება და ამიტომ ამ რეაქციის სიჩქარე შეიძლება მოძებნილ იქნეს შემდეგი განტოლებიდან:

$$v_{\text{ზგ.}} = k_2 [n] [m] \quad (4)$$

სადაც  $[m]$ —მონომერის კონცენტრაცია;

$k_2$ —ჯაჭვის ზრდის სიჩქარის კონსტანტა

პოლიმერიზაციის ჯამური სიჩქარე  $v$ , პროცესის სტაციონარული მიმდინარეობის პირობებში ჯაჭვის ზრდის სიჩქარის ტოლია:

$$v = v_{\text{ზგ.}} = k_2 [n] [m] \quad (5)$$

ამ განტოლებაში (3) განტოლებიდან  $[n]$ -ის მნიშვნელობის ჩასმით მივიღებთ:

$$v = \frac{k_2}{\sqrt{k_1}} [m] \sqrt{v_a} \quad (6)$$

წარმოქმნილი პოლიმერის პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხი განისაზღვრება ჯაჭვის ზრდისა და გაწვევების ორეაქციებს სიჩქარეთა შეფარდებით:

$$\bar{p} = \frac{v_{\text{ზგ.}}}{v_{\text{გაწ.}}} \quad (7)$$

ან (4) და (2) განტოლებიდან

$$\bar{p} = \frac{k_2 [n] [m]}{k_1 [n]^2} = \frac{k_2 [m]}{k_1 [n]}$$

(3) განტოლებიდან  $[n]$ -ის მნიშვნელობის ჩასმით მივიღებთ:

$$\bar{p} = \frac{k_2}{\sqrt{k_1}} \cdot \frac{[m]}{\sqrt{v_a}} \quad (8)$$

ინიცირებული პოლიმერიზაციისას უნარტივეს შემთხვევად ვიღებთ, რომ აქტიური ცენტრების წარმოქმნის რეაქციის სიჩქარე ენიციატორის კონცენტრაციის პროპორციულია, მაშინ შეიძლება მოძებნილ იქნას პოლიმერიზაციის ჯამურ სიჩქარესა და წარმოქმნილი პოლიმერის პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხის დამოკიდებულება ენიციატორის  $[i]$  კონცენტრაციისაგან. (6) განტოლებაში აქტიური ცენტრების წარმოქმნის სიჩქარის გამოსახულებების ჩასმით

$$v_a = k_3 [i] \quad (9)$$

(სადაც  $k_3$ —აქტიური ცენტრების წარმოქმნის რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა), ვპოულობთ

$$v = \frac{k_2 \sqrt{k_3}}{\sqrt{k_1}} [m] \sqrt{[i]}$$

[m]-ის მუდმივად მიღებით და ყველა მუდმივი სიდიდეების ერთი  $k$  კონსტანტით შეცვლით პოლიმერიზაციის ჯამურ სიჩქარეს ვსაზღვრავთ:

$$v = k \sqrt{[i]} \quad (10)$$

ამრიგად, პოლიმერიზაციის ჯამური სიჩქარე ინიციატორის კონცენტრაციისაგან კვადრატული ფესვის პროპორციულად იზრდება.

(8) განტოლებაში (9) გამოსახულებიდან  $v_a$  წნიშვნელობის ჩასმით მივიღებთ.

$$\bar{p} = \frac{k_2}{\sqrt{k_1}} \cdot \frac{[m]}{k_3 \cdot \sqrt{[i]}}$$

თუ [m] სიდიდეს მუდმივად ჩავთვლით და ყველა მუდმივი სიდიდეს  $k'$  კონსტანტით გამოვსახავთ, წივილებთ:

$$\bar{p} = k' \frac{1}{\sqrt{[i]}} \quad (11)$$

აქედან გამომდინარე, პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხი ინიციატორის კონცენტრაციისაგან კვადრატული ფესვის უკუპროპორციულად იცვლება.

მოყვანილი გაანგარიშებები ჯაჭვური პოლიმერიზაციის პროცესებისადმი უმარტივესი კინეტიკური ანალიზის გამოყენების ილუსტრაციას წარმოადგენს.

ცალკეული შემთხვევისათვის შესაბამისი გაანგარიშებების შესრულება მოითხოვს ელემენტარული რეაქციების მექანიზმის ცოდნას.

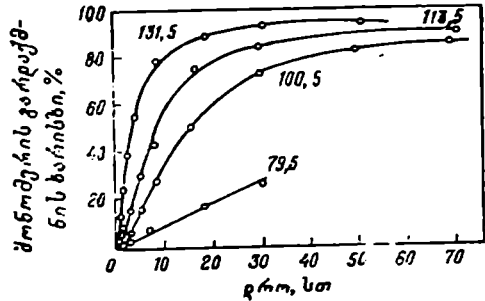
რადიკალური პოლიმერიზაციის პროცესზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა და მიღებული პოლიმერის თვისებები. ჯაჭვური პოლიმერიზაციის უმრავლესი რეაქციების მექანიზმი გაცილებით უფრო რთულია განხილულ უმარტივეს სისტემასთან შედარებით. მაგრამ პროცესის საერთო კანონზომიერების ცოდნით ადვილი გასაგებია ჯაჭვური პოლიმერიზაციის კონკრეტული რეაქციების მიმდინარეობასა და შედეგებზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა.

ტემპერატურის გავლენა. ტემპერატურის გადიდებით ყველა ქიმიური რეაქციების სიჩქარე და მათ შორის პოლიმერიზაციის პროცესის ელემენტარული რეაქციების სიჩქარე იზრდება. აქტიური ცენტრების წარმოქმნისა და ჯაჭვის ზრდის რეაქციის სიჩქარის გადიდება მონომერის პოლიმერად გარდაქმნის პროცესის ჯამური სიჩქარის ზრდას იწვევს მაშინ, როდესაც ჯაჭვის გაწვევების რეაქციის სიჩქარის მომატება, პირიქით, ამ პროცესს ანელებს, ამოკლებს სარეაქციო ჯაჭვს და წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულურ წონას ამცირებს. ჯაჭვის ზრდის სიჩქარის მომატებას სარეაქციო ჯაჭვის ვაგრძელებამდე და პოლიმერის მოლეკულური წონის გადიდებამდე მივყავართ.

აქტიური ცენტრების წარმოქმნის რეაქცია მიმდინარეობს აქტივაციის მაღალი

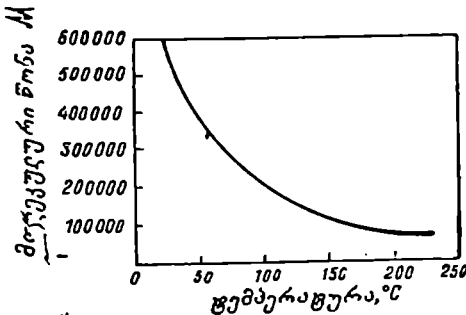
ენერგიით; ჯაჭვის ზრდისა და გაწყვეტის აქტივაციის ენერგიის სიდიდეები მნიშვნელოვნად მცირეა და ერთმანეთის მიმართ თანაზომადია.

ნახ. 5. სხვადასხვა ტემპერატურაზე სტიროლის პოლიმერიზაციის კინეტიკა (მრუდებზე ცფრები—ტემპერატურაა °C)



ტემპერატურის გადიდებისას ელემენტარული რეაქციების სიჩქარის ზრდა მით უფრო მეტია, რაც უფრო მაღალია მოცემული რეაქციის აქტივაციის ენერგია. ამიტომ აქტიური ცენტრების წარმოქმნის ფარდობითი სიჩქარის მომატება ტემპერატურის გადიდებისას მნიშვნელოვნად აჭარბებს ჯაჭვის ზრდისა და გაწყვეტის რეაქციების სიჩქარეთა ფარდობით ცვლილებას.

(6) განტოლებაში  $v_p$  ზრდა პოლიმერიზაციის ჯამური სიჩქარის მომატებას იწვევს.



ნახ. 6. პოლიმეტილმეტაკრილატის მოლეკულური წონის დამოკიდებულება პოლიმერიზაციის ტემპერატურაზე ბიდან ჩანს, უფრო მეტად იზრდება, ვიდრე ჯაჭვის ზრდის სიჩქარე, რადგანაც  $v_{გან}$  განტოლებაში  $[n]$  სიდიდე კვადრატში შედის. ამის შესაბამისად წარმოქმნილი პოლიმერის პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხი  $\bar{p}$  მცირდება, რომელიც ამ რეაქციებში სიჩქარეთა ფარდობით

$\frac{v_{გან}}{v_{გაფ}}$  განისაზღვრება.

მე-5 და მე-6 ნახ-ზე მოყვანილია პოლიმერიზაციის ჯამური სიჩქარისა და წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულური წონის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულება.

აქტიური ცენტრების წარმოქმნის სიჩქარის გაზრდით მათი კონცენტრაცია მატულობს, რასაც ჯაჭვის ზრდის რეაქციის სიჩქარისა და ჯაჭვის გაწყვეტის სიჩქარის მომატებამდე მივყავართ:

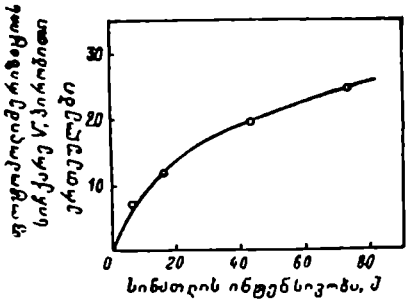
$$v_{გან} = k_2 [m] [n]$$

$$v_{გაფ} = k_1 [n]^2$$

მაგრამ ჯაჭვის გაწყვეტის სიჩქარე,

როგორც ეს განტოლებათა შედარებით ჩანს, უფრო მეტად იზრდება,

საკირთა აღინიშნოს, რომ პოლიმერიზაციის ფოტოქიმიური და რადიაციული ინიცირებისას პოლიმერიზაციის სიჩქარე ძალიან მცირედაა ტემპერატურაზე დამოკიდებული და ძირითადად განისაზღვრება შემოსხივების ინტენსივობით  $J$ :



$$v = k\sqrt{J}$$

ეს დამოკიდებულება გრაფიკულად ნახ. 7-ზეა მოცემული.

ინიციატორის კონცენტრაციის გავლენა. ინიციატორის კონცენტრაციის გადიდებით მისი დაშლისას წარმოქმნილი თავისუფალი რადიკალების რიცხვი იზრდება, რასაც აქტიური ცენტრების რიცხვის გადიდებაზე და აქედან გამომდინარე, პოლიმერიზაციის ჯამური სიჩქარის გაზრდამდე მიყვავართ.

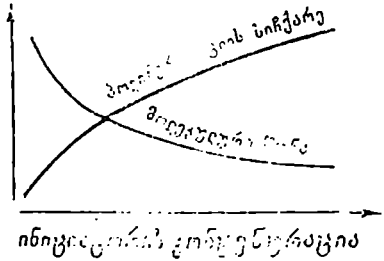
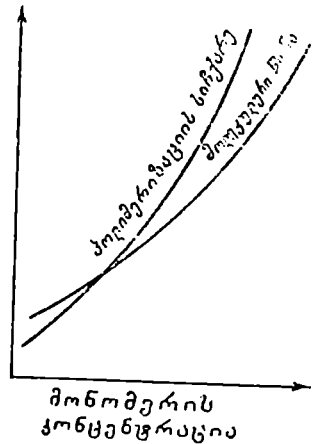
ნახ. 7. ფოტოქიმიური პოლიმერიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება სინათლის ინტენსივობაზე

წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულური წონა ტემპერატურის გადიდებისას მცირდება (ნახ. 8).

მონომერის კონცენტრაციის გავლენა. გამხსნელის გარემოში პოლიმერიზაციის ჩატარებისას პოლიმერიზაციის ჯამური სიჩქარე და წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულური წონა მონომერის კონცენტრაციის გადიდებასთან ერთად იზრდება. ინერტულ გამხსნელში პოლიმერიზაციისას, რომელიც არ მონაწილეობს რეაქციაში, პოლიმერიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება გამოისახება ემპირიული განტოლებით:

$$v = km^x$$

სადაც  $x$  ერთზე მეტია და ხშირად  $\approx 1,5$  სიდიდეს შეადგენს.



ნახ. 9. მონომერის კონცენტრაციაზე პოლიმერის პოლიმერიზაციის სიჩქარისა და მოლეკულური წონის დამოკიდებულება

ნახ. 8. ინიციატორის კონცენტრაციაზე პოლიმერის პოლიმერიზაციის სიჩქარისა და მოლეკულური წონის დამოკიდებულება

ნივთიერებათა უმრავლესობა, რომლებსაც პოლიმერიზაციისას გამხსნელებად იყენებენ, მონაწილეობს ჯაჭვის გადაცემის რეაქციაში, რასაც მონომერის კონცენტრაციისაგან რეაქციის სიჩქარისა და პოლიმერის მოლეკულური წონის უფრო რთულ დამოკიდებულებამდე მიყვავართ.

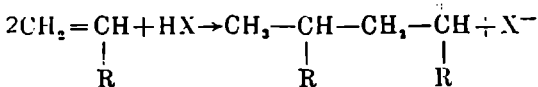
წნევის გავლენა. რამდენიმე ათეული ატმოსფერული წნევა პოლიმერიზაციის პროცესზე პრაქტიკულად არ ახდენს გავლენას. მაღალი და ზემოდალი წნევა (3000—5000 და უფრო მეტი ატმ) პოლიმერიზაციას მნიშვნელოვნად აჩქარებს. მეთილმეტაკრილატის პოლიმერიზაციის პროცესი ჰაერის ენაგზადის თანამყოფობისას 100°C და ატმოსფერულ წნევაზე დაახლოებით 6 საათს გრძელდება, ხოლო 3000 ატმ წნევის ქვეშ—დაახლოებით 1 საათს, ე. ი. პოლიმერიზაციის ჯამური სიჩქარე დაახლოებით 6-ჯერ იზრდება. მაღალი წნევის გავლენით პოლიმერიზაციის სიჩქარის მომატება აგრეთვე სტიროლის, ვინილაცეტატის, იზოპრენისა და სხვა ნაერთების პოლიმერიზაციისას არის შემჩნეული.

წნევის ქვეშ პოლიმერიზაციის თავისებურებად ითვლება ის, რომ რეაქციის სიჩქარის გადიდებას არ ახლავს წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირება.

### იონური (კატალიზური) პოლიმერიზაცია

იონური პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს კატალიზატორების თანამყოფობისას, რომლებიც ინიციატორებისაგან განსხვავებით პოლიმერიზაციის პროცესში არ იხარჯებიან და არ შედიან პოლიმერის შედგენილობაში. რადიკალური პოლიმერიზაციისაგან განსხვავებით, რომელიც გაუწყვილებელი ელექტრონის ჯაჭვის გასწვრივ გადაცემის გზით მიმდინარეობს, იონური პოლიმერიზაცია ან კარბონიუმის იონის, ანდა კარბანიონის წარმოქმნით და ჯაჭვის გასწვრივ დადებითი ან უარყოფითი მუხტის შემდგომი გადაცემა მიმდინარეობს. კატალიზატორის ბასათისა და წარმოქმნილი იონის მუხტის შესაბამისად არჩევენ კატიონურ და ანიონურ პოლიმერიზაციას.

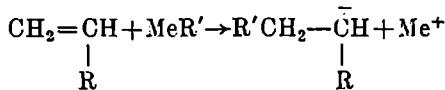
კატიონური პოლიმერიზაცია მკვებისა და ფრიდელ-კრაფტის კატალიზატორების (AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> და სხვ.) თანამყოფობისას მიმდინარეობს. ეს კატალიზატორები ელექტრონაკეცატორულია და მიიერთებენ რა მონომერს, წარმოქმნიან კარბონიუმის იონს. სქემატურად ეს პროცესი შეიძლება შემდეგნაირად გამოვსახოთ:



წარმოქმნილი კარბონიუმის იონის შემდგომი ზრთიერტქივება მონომერის მოლეკულებთან წარმოადგენს ჯაჭვის ზრდის რეაქციას ისე, რომ მზარდი ჯაჭვი თვითონ ითვლება კატიონად, რომლის მოლეკულური წონაც რეაქციის პროცესში მატუ-

ლობს. ჭაჭვის ზრდის რეაქციას თან ახლავს დადებითი მუხტის გადაცემა ჭაჭვის გასწვრივ. ჭაჭვის გაწყვეტა, ალბათ, პროტონის მოწყვეტასთანაა დაკავშირებული.

ანიონური პოლიმერიზაციის კატალიზატორებს ტუტე ლითონები, ლითონორგანული ნაერთები, პოლივალენტური ლითონების ქანგეულები, ე. ი. ელექტრონდონორული რეაგენტები წარმოადგენენ. კატალიზატორის მონომერთან ურთიერთქმედების შედეგად კარბანიონი წარმოიქმნება. კარბანიონის წარმოქმნა ლითონორგანულ ნაერთებთან ურთიერთქმედებისას შეიძლება შემდეგნაირად წარმოვიდგინოთ:



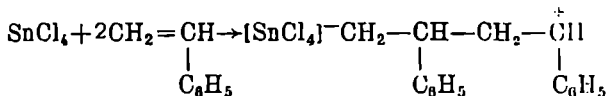
ჭაჭვის ზრდის პროცესში ჭაჭვის გასწვრივ უარყოფითი მუხტის გადაცემა მიმდინარეობს. ჭაჭვის გაწყვეტა, ალბათ, პროტონის მიერთებასთანაა დაკავშირებული.

იონური პოლიმერიზაციის თავისებურებად ითვლება დაბალ ტემპერატურებზე რეაქციის დიდი სიჩქარე, რაც განპირობებულია აქტიური ცენტრების წარმოქმნის პროცესის დაბალი აქტივაციის ენერგიით. იონურ პოლიმერიზაციას ზოგიერთ შემთხვევებში  $-50^{\circ}$ -დან  $-130^{\circ}\text{C}$ -მდე ტემპერატურისას ატარებენ.

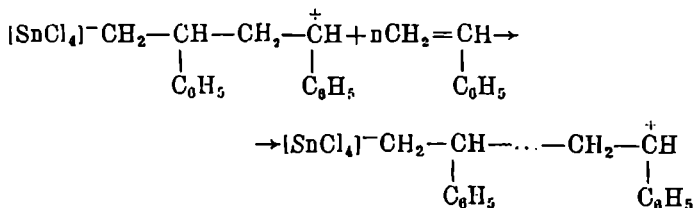
კაციონური პოლიმერიზაცია. კაციონური პოლიმერიზაციის დროს აქტიური ცენტრის წარმოქმნა დაკავშირებულია ნახშირბადის ერთი ატომის მიერ ელექტრონის დაკარგვასთან და კარბონიუმის იონის წარმოქმნასთან.

ლითონთა პალოგენიდების გავლენით ოლეფინების პოლიმერიზაციის რეაქციის მექანიზმი ოთხქლორიანი კალას თანაობისას შეიძლება იყოს განხილული სტიროლის პოლიმერიზაციის მაგალითზე.

ოთხქლორიან კალასთან სტიროლის ურთიერთქმედებისას პირველად წარმოიქმნება კომპლექსი, რომლის ურთიერთქმედებით სტიროლის შემდეგ მოლეკულასთან, აქტიური ცენტრი—კარბონიუმის იონი წარმოიქმნება:

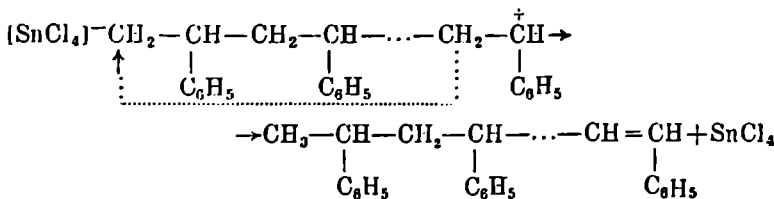


ჭაჭვის ზრდის რეაქციისას ადგილი აქვს მონომერის მოლეკულების მიერთებასა და ჭაჭვის ბოლოზე კარბონიუმის იონის რეგენერაციას:



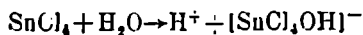


აღბათ, ამ შემთხვევაში მზარდი იონის ურთიერთსაწინააღმდეგო ბოლოების დაჯახების შედეგად მიმდინარეობს ჯაჭვის მონომოლეკულური გაწყვეტა კატალიზატორის მოხლეჩით და მკარომოლეკულის ერთ-ერთ ბოლო რგოლზე ორპაგიბმის წარმოქმნით:

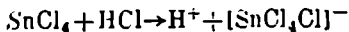


ზოგიერთ შემთხვევაში პოლიმერიზაციის დაწყებისათვის კატალიზატორის შეყვანა არ არის საკმარისი. მაგალითად, ტენის გარეშე ოთხქლორიანი ტიტანის გაგლენით იზობუტილენი დაბალ ტემპერატურაზე არ პოლიმერიზდება. სისტემის ტენიან ჰაერთან შეხება პოლიმერიზაციას იწვევს. წყალი ამ რეაქციაში თანაკატალიზატორის როლს ასრულებს. კატიონური პოლიმერიზაციის თანაკატალიზატორს მკაევებიც წარმოადგენენ.

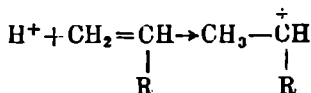
თანაკატალიზატორის კატალიზატორის მოლეკულასთან ურთიერთქმედებასა პრატონის მოხლეჩას აქვს ადგილი



ა5

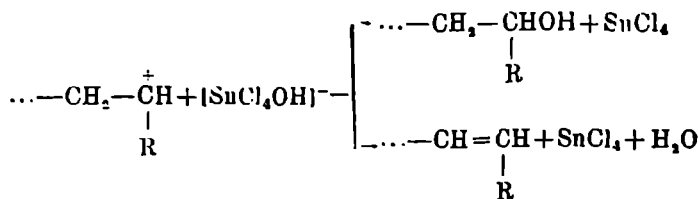


რომელიც შემდგომ ურთიერთქმედებს მონომერის მოლეკულასთან აქტიური ცენტრის—კარბონიუმის იონის წარმოქმნით:

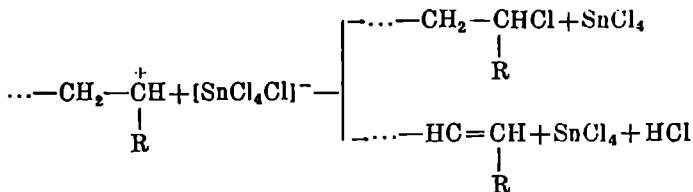


ამ შემთხვევაში ჯაჭვის გაწყვეტა მზარდი ჯაჭვის კარბონიუმის იონის ანიონთან დაჯახების შედეგად იწვება.

კატალიზატორი რეგენერირდება ერთ-ერთი მოყვანილი სქემის მიხედვით:



ან თანაკატალიზატორად HCl-ის გამოყენების შემთხვევაში:



თანაკატალიზატორის ისეთი რაოდენობით დამატება, რომელიც კატალიზატორის სტექიომეტრულ რაოდენობას არ აღემატება, პოლიმერიზაციის სიჩქარეს აღიღებს და პოლიმერის მოლეკულურ წონას ამცირებს. თანაკატალიზატორის რაოდენობის გადიდება სტექიომეტრულთან შედარებით პოლიმერიზაციის სიჩქარეზე არ ახდენს გავლენას. ეს იმას ნიშნავს, რომ რეაქციაში მონაწილეობენ მხოლოდ თანაკატალიზატორის ის მოლეკულები, რომლებიც კატალიზატორს უკავშირდებიან.

თანაკატალიზატორის როლი გარემოს ხასიათზეა დამოკიდებული. პოლარულ გამხსნელში ქლორწყალბადი აჩქარებს პოლიმერიზაციის პროცესს, რადგან კატალიზატორთან წარმოქმნილი კომპლექსი დისოცირდება პოლიმერიზაციის პროცესის აღმზღვებ  $\text{H}^+$ -ის გაზოფრით. არაპოლარულ გამხსნელში, მაგალითად, ოთხქლორიან ნახშირბადში (დიპოლური მომენტი ნულს უდრის) კომპლექსის დისოციაცია ძლიან მცირეა და ქლორწყალბადი მხოლოდ ბოჭავს კატალიზატორს, რითაც პოლიმერიზაციის სიჩქარე მცირდება.

კატიონური პოლიმერიზაციის ჯაჭვის გაწყვეტის მონომოლეკულური მექანიზმი საკმარის დამაჯერებლად დამტკიცებული. ექსპერიმენტით დამტკიცებულია, რომ პოლიმერიზაციის სიჩქარე (მაგალითად, სტიროლის პოლიმერიზაცია  $\text{SnCl}_4$ -ის თანაობისას) პირდაპირპროპორციულია კატალიზატორის კონცენტრაციისა, ხოლო პოლიმერის პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხი კატალიზატორის კონცენტრაციაზე არ არის დამოკიდებული და მონომერის კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია.

ჯაჭვის გაწყვეტის მონომოლეკულური მექანიზმისას კატიონური პოლიმერიზაციის ელემენტარული რეაქციების სიჩქარე შეიძლება შემდეგი განტოლებებით იქნას გამოსახული:

$$v_a = k_3 [m] [b] \quad v_{\text{გ}} = k_2 [m] [n] \quad v_{\text{გაფ}} = k_1 [n] \quad (12)$$

სადაც  $[b]$  — კატალიზატორის კონცენტრაციაა.

თუ ვისარგებლებთ სტაციონარული მდგომარეობის პრინციპით, შეიძლება მონახულ იქნას  $\nu$  პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხისა და რეაქციის ჯამური სიჩქარის  $\nu$  დამოკიდებულება კატალიზატორის კონცენტრაციისაგან. პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხი განისაზღვრება განტოლებით:

$$\bar{p} = \frac{v_{ab}}{v_{a\bar{b}}} = \frac{k_2 [m] [n]}{k_1 [n]} \quad (13)$$

$$\bar{p} = k' [m]$$

ე. ი. პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხი მონომერის კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია და კატალიზატორის კონცენტრაციაზე არ არის დამოკიდებული.

პოლიმერიზაციის გამური სიჩქარე შეიძლება განისაზღვროს განტოლებიდან:

$$v = v_a \bar{p} = k_2 [m] [b] k' [m]$$

იმ პირობით, თუ  $[m]$  მონომერის კონცენტრაცია მუდმივად სიდავად, მაშინ ეს განტოლება შემდეგ სახეს ზიილებს:

$$v = kb \quad (14)$$

ე. ი. კატონური პოლიმერიზაციის გამური სიჩქარე კატალიზატორის კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია. ეს დასკვნა მთლიანად შეესაბამება ექსპერიმენტულ მონაცემებს და ჯაქვის გაწყვეტის რეაქციის მონომოლეკულურ მექანიზმს ამტკიცებს.

კატონური პოლიმერიზაციის დადენილი კანონზომიერებანი ყველა შემთხვევისათვის, ბუნებრივია, არ შეიძლება ზუსტად იქნას დაცული.

იონური პოლიმერიზაცია, რადიკალურთან შედარებით, უფრო მეტად მგრძობიარეა რეაქციის პირობების შეცვლისადმი, გარემოს ხასიათისადმი, მინარეგების გავლენისადმი. ამიტომ ხშირად რეაქცია მოყვანილ სქემებზე უფრო რთულად მიმდინარეობს.

კატონური პოლიმერიზაციის სიჩქარე (როგორც ნებისმიერ იონური რეაქციის სიჩქარე) გარემოს პოლარობაზეა დამოკიდებული. გარემოს პოლარობის გადიდებით პოლიმერიზაციის სიჩქარე და პოლიმერის მოლეკულური წონა იზრდება, რაც მე-8 ცხრილის მონაცემებით მტკიცდება.

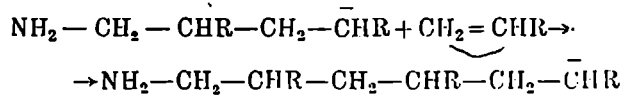
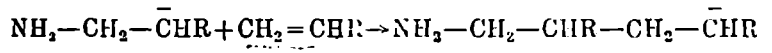
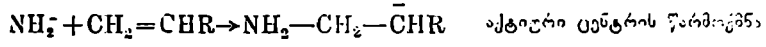
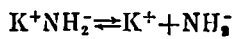
### ცხრილი 8

გამხსნელის დიელექტრული შეღწევადობის  $\epsilon$  გავლენა მეთილტიროლის პოლიმერიზაციის სიჩქარეზე და პოლარობის მოლეკულურ წონაზე

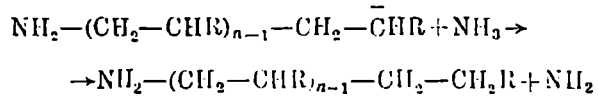
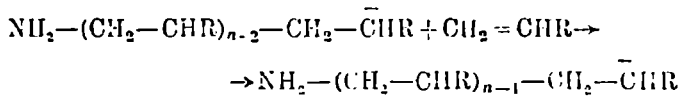
გამხსნელი	$\epsilon$	მეთილტიროლის პოლიმერიზაციის სიჩქარე მოლი/წუთ.	პოლისტიროლის მოლეკულური წონა
ციკლოქსანი	1,9	1,25	2040
ბენზოლი	2,3	—	2190
ბრომბენზოლი	5	1,45	—
დიქლორეთანი	10	3,3	4200
ნიტროეთანი	28	20,4	4450
ნიტრობენზოლი	36	150	8500

ანიონური პოლიმერიზაცია. ანიონური პოლიმერიზაციის დროს აქტიური ცენტრის წარმოქმნა კარბანიონის წარმოქმნასთანაა დაკავშირებული. ანიონურ პოლიმერიზაციას ხშირად ყოფენ საკუთრივ ანიონურ და ანიონურ-კოორდინაციულად. უკანასკნელს მიეკუთვნება პოლიმერიზაცია ლითონორგანული ნაერთების თანობისას, რომელიც კატალიზატორ-მონომერის შუალედური კომპლექსის წარმოქმნის სტადიის გავლით მიმდინარეობს, და, რომელშიც კატალიზატორი მონომერთან კოორდინაციული ბმებითაა დაკავშირებული. საჭიროა აღინიშნოს, რომ ასეთი დაყოფა პირობითია. რადგან მონომერ-კატალიზატორის ერთი და იმავე წყვილისათვის გარეუბის პოლარობისა და რეაქციის სხვა პირობების გამო პოლიმერიზაციის მექანიზმი შეიძლება შეიცვალოს წმინდა იონურიდან იონურ-კოორდინაციულამდე და პირიქით.

თხევადი ამიაკის გარემოში კალიუმის ამიდის (KNH<sub>2</sub>) თანამყოფობისას უჯერი ნაერთების პოლიმერიზაციის მაგალითზე შეიძლება განხილულ იქნას იონური პოლიმერიზაციის მექანიზმი:



ჯაქვის  
ზრდა



ჯაქვის ზრდის  
შეწყვეტა

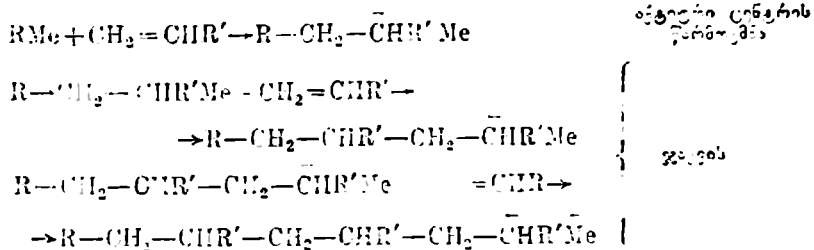
დადგენილია, რომ თხევად ამიაკში კალიუმის ამიდის თანამყოფობისას სტიროლის პოლიმერიზაციისას პოლისტიროლის ყოველი წარმოქმნილი მაკრომოლეკულა NH<sub>2</sub> ჯგუფს შეიცავს. ამავე დროს პოლიმერის მოლეკულური წონა კატალიზატორის კონცენტრაციაზე არ აისის დამოკიდებული და მონომერის კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია. პოლიმერიზაციის ტემპერატურის გაღვივებით პოლიმერის მოლეკულური წონა მცირდება.

პოლიმერიზაციის სიჩქარე მონომერის კონცენტრაციას კვადრატისა და კატალიზატორის კონცენტრაციისაგან კვადრატული ფესვის პროპორციულია. ჯაქვის

გაწყვეტა მიმდინარეობს კარბანიონის ამიაკთან ურთიერთქმედებისას ამიაკის პროტონის მიერთების შედეგად ამიდის  $\bar{N}H_2$  იონის რეგენერაციით.

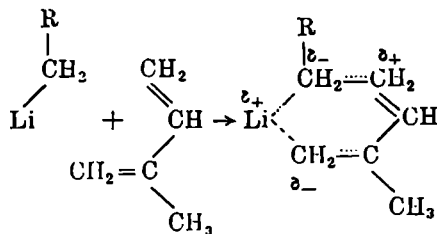
ტუტე ლითონების ამიდებით პოლიმერიზლებიან აგრეთვე აკრილმჟავას წარმოებულები—მეთილმეტაკრილატი, აკრილონიტრილი, მეტაკრილონიტრილი. აღნიშნული მონომერები ელექტროუარყოფით ხანაა ცვლებლებს შეიცავენ, ე. ი. ითვლებიან ელექტრონების აქცეპტორებად და ამის გამო ანიონურ პოლიმერიზაციაში ძალიან აქტიურბენ.

ტუტე ლითონების ლითონორგანული ნაერთების  $RMe$  თანაობისას პოლიმერიზაცია რამდენადმე სხვანაირად მიმდინარეობს (ტრიფენილმეთილკალიუმი, ბუტილითიუმი, ფლუორენილალიუმი, ეთილნატრიუმი, ბუტილნატრიუმი და სხვ.). ამ შემთხვევაში აქტიური ცენტრის წარმოქმნა და ჯაჭვის შემდგომი ზრდა მიმდინარეობს მონომერის დანერგვით ლითონ ნახშირბადის პოლარიზებულ მმსთან, ამ დროს ჯაჭვი ზრდა თვისფფალი ანიონის წარმოქმნის გზით ხორციელდება (როგორც კალიუმი ამიაკის თანამყოფობისას პოლიმერიზაციის შემთხვევაში). ეს პროცესი შეიძლება წარმოვადგინო იქნას შემდეგი სქემით:



ასეთი პოლიმერიზაციის თავიანთობას, რომელიც მას განასხვავებს რადიკალური და იონურიდან, წარმოადგენს მონომერის ბიფუნქციონალური მიერთება. მაშინ როდესაც ლითონთან ამიაკთან კატალიზირებული ანიონური პოლიმერიზაციას კი ბიფუნქციონალური მონომერი ერთი ფუნქციით მონერტდება. ლითონორგანული ნაერთებით კატალიზირებული პოლიმერიზაციის დროს ჯაჭვის ზრდის რეაქციაში კატალიზატორის ორი ცენტრი—ლითონი და ალკილი (პოლიმერიზაციის ორცენტრული მექანიზმი) მონაწილეობს.

ლითონორგანულ მილექულაში მონომერის ჩანერგვის მექანიზმი ძალიან რთულია და ნაკლებად შესწავლილი. ვარაუდობენ, რომ მონომერის მოლეკულის მიერთებას წინ უსწრებს კატალიზატორთან კომპლექსის წარმოქმნა. მაგალითად, იზობარენის პოლიმერიზაციასას ლითონორგანული ნაერთის თანაობისას კომპლექსის წარმოქმნა შემდგენარად წარმოგვიდგება:



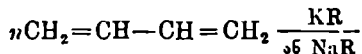
ასეთ კომპლექსებში ლითონი მონომერთან კოორდინაციული ბმითა დაკავშირებული, ამიტომ ამგვარი კომპლექსების წარმოქმნით მიმდინარე პოლიმერიზაციას ანიონურ-კოორდინაციული პოლიმერიზაცია ეწოდება.

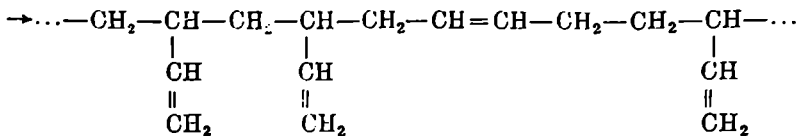
მონომერ-კატალიზატორის შუალედურ კომპლექსში მონომერის მოლეკულის გარკვეული სივრცითი განლაგება შეიმჩნევა, რასაც ზოგიერთ შემთხვევაში შემდგომ სტერეორეგულარული პოლიმერების წარმოქმნამდე მიყვავართ. შუალედური კომპლექსის აგებულება და მასში მონომერის მოლეკულის სივრცითი განლაგება (და შესაბამისად პოლიმერის მაკრომოლეკულაში) დამოკიდებულია კატალიზატორში ლითონ-ნახშირბადის ბმის პოლარობასა და გარემოზე, რომელშიც მიმდინარეობს პოლიმერიზაცია. ტუტე ლითონების ორგანულ ნაერთებში ბმის პოლარობის ხარისხი იზრდება რიგში:



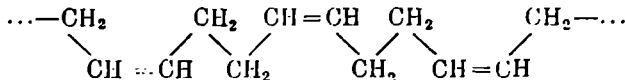
რაც უფრო მეტია კატალიზატორში ლითონ-ნახშირბადის ბმის პოლარობა, პოლიმერიზაციის რეაქციის მექანიზმი ანიონურს მით უფრო უახლოვდება (თავისუფალი იონების წარმოქმნის ხარჯზე). R—Me ბმის შედარებით მცირე პოლარობისას პოლიმერიზაცია, ცხადია, ბიცენტრული ანიონურ-კოორდინაციული მექანიზმით მიმდინარეობს, რამაც პოლიმერიზაციის კინეტიკაზე და პოლიმერის მოლეკულური წაკვის აგებულებაზე გავლენა უნდა მოახდინოს, ეს ექსპერიმენტივად დამტკიცებული.

ტუტე ლითონების ორგანული ნაერთების რიგში ყველაზე მცირე პოლარობა ლითიუმ-ნახშირბადის ბმას გააჩნია. ლითიუმორგანული ნაერთების თანაობისას პოლიმერიზაცია ინერტული გამხსნელების (ნახშირწყალბადების) გარემოში ანიონურ-კოორდინაციული მექანიზმით მიმდინარეობს, რომლის შედეგად სტერეორეგულარული პოლიმერები წარმოიქმნებიან. ასე, მაგალითად, ბუტადიენის პოლიმერიზაციის დროს ნატრიუმის ან კალიუმის ორგანული ნაერთების თანაობისას მიიღება პოლიმერი, რომელშიც 1,2-სტრუქტურა კარბობს.





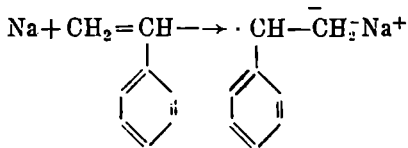
მაშინ, როდესაც ლითიუმორგანული ნაერთების თანაობისას გამსხნელად ნახშირწყალბადების გამოყენებისას, 90%-ით ჭარბობს 1,4-სტრუქტურა და სტერეორეგულარული ცის-1,4-პოლიბუტადიენი მიიღება:

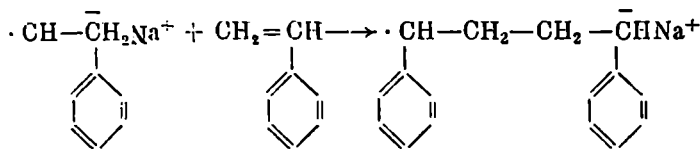


პოლარული გამსხნელების გარემოში ამ პოლიმერიზაციისას კატალიზატორის—ლითონის გავლენა პოლიმერიზაციაზე მნიშვნელოვნად სუსტდება, რადგან წარმოიქმნება კომპლექსი ლითონი—გამსხნელი და მცირდება ლითონის ატომის მონომერთან კომპლექსის წარმოქმნის უნარი. ამ დროს პოლიმერიზაცია ანიონურს უახლოვდება. მართლაც, ნახშირწყალბადის ეთერთ, დიოქსანით შეცვლისას ან ნახშირწყალბადზე სპირტების ან ფენოლების მცირე რაოდენობით დამატებისას ბუტადიენის პოლიმერიზაციის შედეგად მიიღება პოლიბუტადიენი, რომელშიც 1,2-სტრუქტურა ჭარბობს (როგორც ნატრიუმისა და კალიუმის ორგანული ნაერთებით პოლიმერიზაციის შემთხვევაში). ლითუმის ლითონორგანულ ნაერთებთან სხვა სტერეორეგულარული პოლიმერებიცაა მიღებული. ყველა შემთხვევაში პოლიმერიზაცია ხსნარში მიმდინარეობდა. მეთილ-, იზოპროპილ- და ციკლოპექსილმეტაკრილატების პოლიმერიზაციის დროს ლითიუმის ორგანული ნაერთების თანამყოფობისას ტოლუოლში (დაბალ ტემპერატურებზე), მიღებული იყო იზოტაქტიკური პოლიმეთილმეტაკრილატი, პოლიიზოპროპილმეტაკრილატი და პოლიმეთილციკლოპექსილმეტაკრილატი. ანალოგიურ პირობებში, მაგრამ პოლარული გამსხნელის თანაობისას, სინდიოტაქტიკური პოლიმეთილმეტაკრილატია მიღებული.

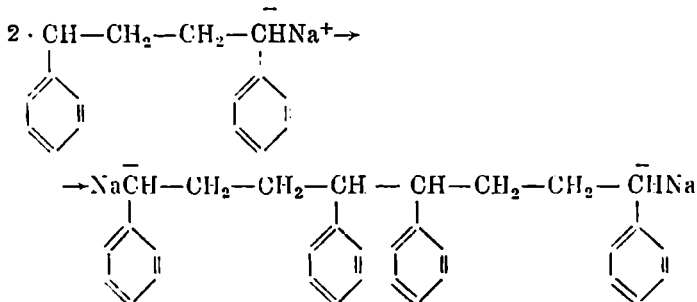
წარმოქმნილი პოლიმერების სტრუქტურაზე გარკვეულ გავლენას ახდენს, ალბათ, კატალიზატორის ალკილის ჯგუფის აგებულებაც. სტერეორეგულარული პოლიმერები არ წარმოიქმნება, თუ ლითიუმორგანული ნაერთის ალკილის ჯგუფი ნახშირბადის ოთხ ატომზე ნაკლებს შეიცავს.

ტუტე ლითონების თანაობისას ანიონური პოლიმერიზაციის მექანიზმი ძალაანახლოსაა ლითონორგანული ნაერთების თანაობისას პოლიმერიზაციის მექანიზმთან. განსხვავება იმაში მდგომარეობს, რომ ტუტე ლითონებით პოლიმერიზაციის შუალედ სტადიად ითვლება იონ-რადიკალის წარმოქმნა:





დიმერული იონ-რადიკალი ერთდროულად კარბანიონს და რადიკალს წარმოადგენს და როგორც ანიონურ, ისე რადიკალურ პოლიმერიზაციაში შეუძლია მიიწვილებოდა. იონ-რადიკალების რეკომბინაციის შედეგად დიანიონები წარმოიქმნებიან



და ნეგდგომი პოლიმერიზაცია ანიონური მექანიზმით მიდის. ანალოგიურად მიმდინარეობს პოლიმერიზაცია ნაფთილნატრიუმის (იონ-რადიკალი) თანაობისას.

ამ შემთხვევაში წარმოქმნილი არასტაბილური იონ-რადიკალი მაშინვე გარდაიქმნება დიანიონად, რომელიც ანიონური პოლიმერიზაციის აქტიურ ცენტრს წარმოადგენს.

ტუქუე ლითონებისა და მათი ორგანული ნაერთების თანაობისა მიმდინარე იონური პოლიმერიზაციის პროცესის აღწერისას ჩვენ პოლიმერიზაციის მხოლოდ ორ სტადიას—ინიცირებასა და ჯაჭვის ზრდას განვიხილავდით ისე, რომ ჯაჭვის გაწყვეტის რეაქციას არ შევხებივართ.

რადიკალური პოლიმერიზაციის დროს გაწყვეტის რეაქცია ორი რადიკალის ურთიერთქმედებისას შედეგში რეკომბინაციით ან დიპროპორციონირებით დიდი სიჩქარით მიმდინარეობს. კატიონური პოლიმერიზაციისას მზარდი ჯაჭვის პოლომერის ორ სეფადსესასხილიან დანეკტულ პოლუსს წარმოადგენს. ასეთი ლაბილური სისტემა ისწრაფვის სტაბილიზაციისაკენ. თავ პროტონის შეგამოლეკულური გადაცემით ჯაჭვის გაწყვეტი მიიწვევა (იხ. გვ. 83).

ანიონური პოლიმერიზაციის დროს ჯაჭვის ზრდა კარბანიონის ან იონური წყვილის მონაწილეობით ხორციელდება. ამ დროს მზარდი მაკრომოლეკულის სოლო ჯგუფი, რომელსაც მაღალი აქტიურობა გააჩნია, ამავე დროს საკმაოდ სტაბილურია. ამიტომ ანიონური პოლიმერიზაცია მინარევების გარეშე, რომლებსაც ჯაჭვის გაწყვეტის უნარი აქვთ, ბევრ შემთხვევაში შეიძლება წარამართოს მონომერის სრულ ამოქრევამდე ჯაჭვის გაწყვეტის გარეშე. ასეთი პოლიმერიზა-



ციის შედეგად წარმოიქმნება პოლიმერები, რომელთა მაკრომოლეკულები შეიცავენ აქტიურ ცენტრებს და პოლიმერზაციის ინიცირების უნარი გააჩნიათ. ასეთ პოლიმერებს უწოდებენ „ცოცხალ“ პოლიმერებს. მონომერის შემდგომი ღამატებისას მათი მოლეკულური წონა იზრდება.

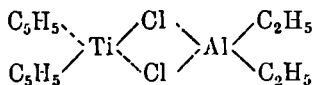
„ცოცხალ“ პოლიმერებზე ან ოლიგომერებზე სხვა მონომერის დამატებისას შეიძლება ბლოკთანაპოლიმერები მივიღოთ (იხ. გვ. 198). ამ მეთოდით სარგებლობენ აგრეთვე პოლიმერში „ცოცხალი“ მაკრომოლეკულების წილის განსაზღვრისათვის. ასე, მაგალითად, ნაფთოქატიონის თანაობისას იონური პოლიმერზაციის მეთოდით მიღებულ პოლისტიროლს იზობრენს უმატებდნენ. პოლიმერზაციის შედეგად მხოლოდ სტიროლისა და იზობრენის ბლოკთანაპოლიმერი იყო მიღებული. ეს იმას გვიჩვენებს, რომ პოლისტიროლს ავლეა მაკრომოლეკულა „ცოცხალი“ იყო.

ლითონორგანული ნერთებით და ტერცელითონებით (რომლებიც ჯაკუის გაწყვეტის განომწყვე მინარეებს არ შეიცავენ) პოლიმერზაციისას შეიძლება ძალიან მაღალი მოლეკულური წონის პოლიმერები მივიღოთ. იტალიურ შემთხვევაში პრაციუსის ასეთ პირობებში ჩატარებისას მოლეკულური წონა მონომერი : კატალიზატორის ფარდობით უნდა განისაზღვროს. რადგანაც ანიონური პოლიმერზაციისას ჯაკუის თავისთავად გაწყვეტა არ ხდება, ამიტომ შეიძლება მივიღოთ მოლეკულური წონის მიხედვით მონოფუნქციონალური პოლიმერები. ამისათვის, გარეშე მინარეების სრული არარსებობის გარდა, აუცილებელია, რომ აქტიური ცენტრებს წარმოქმნის სიჩქარე ძალიან დაბალი იყოს და პოლიმერზაციის პირობები საბუქციო სისტემის ყველა წარტლივი ერთნაირი იყოს (კარგი მორეცე). მიუხედავად პოლიმერზაციის მითითებული პირობების დაცვის მნიშვნელოვანი პრაქტიკული სიძველენებისა, ასეთი მეთოდით მიღებული იყო პოლიმერები, რომლებიც მოლეკულური წონის ერთგვაროვნობით აღიზნებოდნენ სხვა მეთოდებით სინთეზირებულ შესაბამისი პოლიმერების ფრაქციონირებასა მიღებულ ნივთიერებასთან შედარებით.

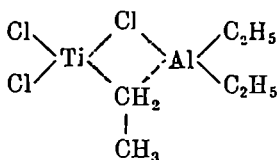
საკითხი აღინიშნოს გაწყვეტის გარეშე პოლიმერზაციის კიდევ ერთი ხანტერება თავისებურება. „ცოცხალი“ პოლიმერში ჯაკუის გაწყვეტისათვის შეიძლება სხვადასხვა ნაერების შეყვანა და მათი სახედასხევათა ბლოკ ფუნქციონალურ-გვეფებიანი პოლიმერების ან ოლიგომერების. რაც პეტეროჯაქვეთი ოლიგომერების ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზის დად შეიძლება მიღებულ იქნეს.

უქანასნელ წლებში ფაროო ვაკრელებს პოლიმერ-კოპოლიმერული პოლიმერზაციის ციკლიზაციის კომპლექსური კატალიზატორების თანაობისას (ამ მეთოდს სტერეორეგულარული პოლიმერების სინთეზის სინთეზში იყენებენ). ციფლიზაციის კატალიზატორების შედგენილობაში შედგან I—III ჯგუფის ლითონების ლითონორგანული ნაერთები და IV—VI ჯგუფის ტელადი ვალენტობის ლითონების ქლორიდები. ყველაზე უფრო ხშირად აღენიშნება ლითონორგანული ნაერთისა და ტიტანის ქლორიდების იყენებენ. რადგანაც აღენიშნება აქტიური პოლიმერების ელექტრონაქტივობის თვისებები გააჩნიათ (აღენიშნება

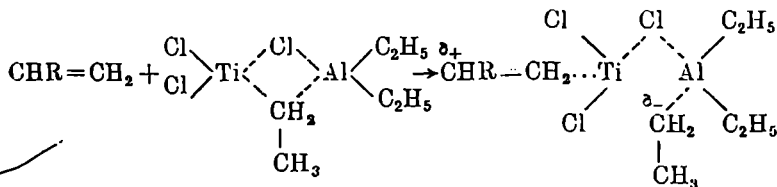
ოთხ სავალენტო ორბიტაზე გააჩნია სამი ელექტრონი), ხოლო ცვლადი ვალენტობის ლითონები ითვლებიან ელექტრონდონორებად (გააჩნიათ *d*-ორბიტებზე გაუწყვილებელი ელექტრონი), ისინი კოორდინაციულ ბმებს ადვილად წარმოქმნიან. ასეთი კომპლექსური კატალიზატორები უხსნადია და მათი აგებულება არ არის დადგენილი. მაგრამ ხსნადი კომპლექსური კატალიზატორების აგებულების შესწავლისას მიღებული მონაცემების საფუძველზე ვარაუდობენ, რომ ისინი წარმოადგენენ ბილითონურ კომპლექსს კოორდინაციული ბმებით, ტიტანის დიციკლოპენტადიენილქლორიდისა და დიეთილალუმინქლორიდისაგან მიღებული ხსნადი კომპლექსური კატალიზატორის სტრუქტურის რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით შესწავლისას დადგენილი იყო, რომ იგი შემდეგი აგებულებისაა:

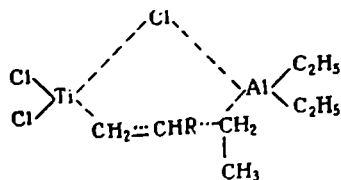


ამ კომპლექსს საკმაო კატალიზური აქტივობა არ გააჩნია. ვარაუდობენ, რომ აქტიური კატალიზატორის კოორდინაციულ ბმაში ალკილის ჯგუფი უნდა იყოს ჩართული. ამ ვარაუდის შესაბამისად  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  და  $\text{TiCl}_3$ -გან შემდგარ კატალიზატორს, რომელსაც პოლიპროპილენის სამრეწველო წარმოებისათვის იყენებენ, ალბათ, შემდეგი აგებულება აქვს:

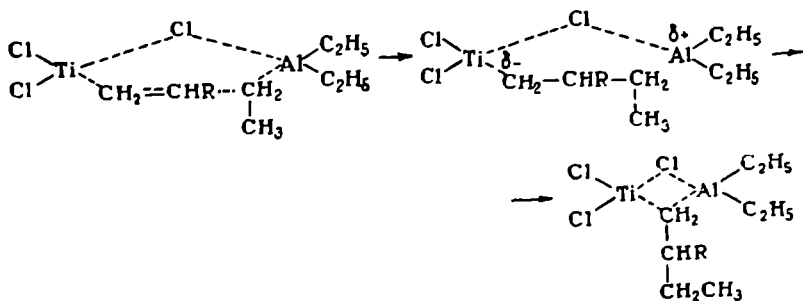


ვარაუდობენ, რომ აქტიური ცენტრის წარმოქმნა (ისევე როგორც ლითონორგანული ნაერთების თანაობისას მიმდინარე პოლიმერიზაციის შემთხვევაში) ლითონ-ნახშირბადის ბმაში მონომერის ჩანერგვით მიმდინარეობს, მოცემულ შემთხვევაში, ტიტან-ნახშირბადის ბმაში, შემდეგი გზით: მონომერის  $\pi$ -ელექტრონის ტიტანის  $3d$ -ელექტრონთან ურთიერთქმედებისას იხილება ეთილის ჯგუფის ტიტან-ნახშირბადის ბმა და მონომერის მეთილენის ჯგუფის ტიტან-ნახშირბადის კოორდინაციული ბმა წარმოიქმნება

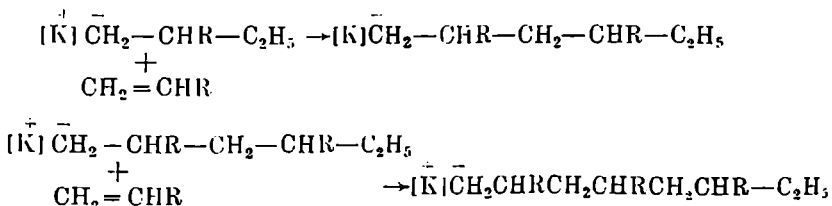




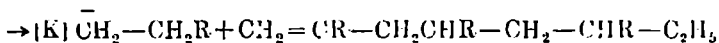
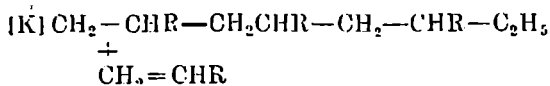
1 მონომერის  $\pi$ -ბმის გახსნით და კატალიზატორის ეთილის ჯგუფის ნახშირბადალ-თან  $\sigma$ -ბმის წარმოქმნით გაწყდება ეთილის ჯგუფის ნახშირბადალუმინის კოორდი-ნაციული ბმა და ალუმინის მონომერის ნახშირბადალთან ბმა წარმოიქმნება:



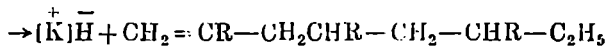
წარმოქმნილი კომპლექსი პოლიმერისა ციკლის აქტიურ ცენტრს წარმოადგენს. მონომერი აქ აგრეთვე თავისი ორი ფუნქციით მიუერთდება და ამ დროს მისი მოლეკულა განსაზღვრულ სიგრძით განლაგებას ღებულობს, რომელიც შეი-ნარჩუნება ჯაჭვის ზრდის პროცესში, ამის შედეგით მიიღება სტერეორეგულა-რული პოლიმერები. გამარტივებულად ჯაჭვის ზრდას, რომელიც ტიტან-ნახშირ-ბადის ბმის ხარჯზე მონომერის მოლეკულის ჩანერგვით ხორციელდება, შემდეგი სქემით გამოსახავთ:



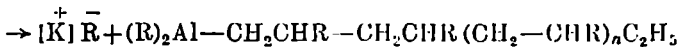
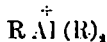
სადაც [K]—მონომერთან კოორდინაციულად დაკავშირებული კატალიზატორია. მონომერის მოლეკულაზე ან კატალიზურ კომპლექსზე წყალბადის იონის გადაცემის შედეგად შეიძლება მოხდეს ჯაჭვის გაწყვეტა:



56



ვრატულოვნ აგრეავე, რომ მზარდ პოლიმერულ ჯაქესა და ლითონალკილ ზორის გაცვლით რუქციის შედეგად შესაძლებელია ჯაქვის გაწყვეტა:



კომპლექსუ კატალიზატორებზე პოლიმერიზაცია (მინარეების გარეშე და საკმაოდ დაბალ ტემპერატურაზე) შეიძლება წარიმართოს ჯაქვის გაწყვეტის გარეშე „კოცხალი“ პოლიმერების წარმოქმნით. რადგანაც ციგლერ-ნატას კატალიზატორები უხსნადა, ამიტომ პოლიმერიზაციის პეტეროგენული კატალიზი მიმდინარეობს. ერთხანს თვლიდნენ, რომ თითქოს პეტეროგენულობა სტერეოსპეციფიკური პოლიმერიზაციის კატალიზის აუცილებელი პირობაა. მოგვიანებით ნაჩვენები იყო, რომ სტერეორეგულარული პოლიმერები შეიძლება მიღებულ იქნას ჰომოგენური კატალიზის დროსაც, მაგრამ პეტეროგენული ითვლება უფრო ეფექტურად და უფრო სტერეოსპეციფიკურად. ალბათ, კატალიზატორის ზედაპირს განსაზღვრული მნიშვნელობა ენიჭება მონომერის მოლეკულის განსაზღვრულ ორიენტაციაში. მაგალითად, ოლეფინების სტერეოსპეციფიკური პოლიმერიზაცია მხოლოდ პეტეროგენული კატალიზის დროს არის შესაძლებელი.

პოლიმერების სტერეორეგულარობაზე დიდ გავლენას ახდენს კატალიზატორის ქიმიური აგებულება. ასე, მაგალითად, ციგლერის კატალიზატორით  $[\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  ეთილენის პოლიმერიზაციისას მიიღება ხაზოვანი კრისტალური პოლიეთილენი, მაგრამ ამ კატალიზატორით ოლეფინების პოლიმერიზაციისას მიიღება პოლიმერები ატაქტიკური სტრუქტურების მაღალი შემცველობით. კატალიზატორებად  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$  ან  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{TiCl}_3$  გამოყენებას მიეყვართ 96%-მდე სტერეორეგულარული სტრუქტურის შემცველი პოლიმერების წარმოქმნა. სარეაქციო გარემოში მინარეების თანაობისას და აგრეთვე პოლიმერიზაციის ტემპერატურის გადიდებით პოლიმერის სტერეორეგულარობა მკვეთრად მცირდება.

ტრიეთილალუმინისა და სამეჭლორანი ტიტანისაგან მიღებულ კატალიზატორზე პროპილენის პოლიმერიზაციის მაგალითზე ანიონურ-კოორდინაციული პოლიმერიზაციის კინეტიკის შესწავლისას ნაჩვენებია იყო, რომ წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულური წონა ტემპერატურაზე პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული და  $TiCl_3$ -ის მულშივე კონცენტრაციისას  $Al(C_2H_5)_3$ -ის კონცენტრაციის ფუნქციას წარმოადგენს. ეს დამოკიდებულება შემდეგი განტოლებით გამოისახება:

$$\frac{1}{P} = A \frac{k_1 \sqrt{C_{Al}}}{k_2 m}$$

სადაც  $P$ —პოლიმერიზაციის ხარისხია.

$A$ —ჩაქვის გაწყვეტის რეაქციის მუდმივაა, რომელიც  $Al(C_2H_5)_3$  კონცენტრაციაზე არ არის დამოკიდებული.

$k_1$ —გაწყვეტის სიჩქარის კონსტანტა, რომელიც  $Al(C_2H_5)_3$  კონცენტრაციაზეა დამოკიდებული.

$k_2$ —ჩაქვის ზრდის სიჩქარის კონსტანტა.

$m$ —მონომერის კონცენტრაცია.

$TiCl_3$  კონცენტრაციის ზრდით (სხვა მანბარ პირობებში) პოლიმერის მოლეკულური წონა მცირდება.

საკვირა შევნიშნათ, რომ ანიონურ-კოორდინაციული პოლიმერიზაციის მექანიზმი და კინეტიკა ჯერ კიდევ მცირედაა შესწავლილი და პოლიმერიზაციის მოყვანილი სქემები პიპოთეზურია.

ქუანასკნელ წლებში სულ უფრო ხშირია ცდები პოლიმერიზაციის სტერეოსპეციფიკურობა დაუკავშირონ წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულური ჩაქვის კონფორმაციას. იზოტაქტიკური პოლიმერების მაკრომოლეკულებს ხსნარში სპირალის ან უწყსრიგო მორგვის სახით შეუძლიათ არსებობა. სპირალის წარმოქმნის უფრო ხელსაყრელ პირობად ითვლება დაბალი ტემპერატურა და ცვდი გამსხნელი. გამსხნელების მაღალი სოლვატაციის უნარი და მაღალ ტემპერატურაზე სპირალის წარმოქმნა გაძნელებულია. ცნობილია, რომ ბუნებრივი პოლიმერების მოლეკულური ჩაქვის კონფორმაცია (მაგალიად, ნუკლეინმჟავების, იხ. გვ. 419) განმსაზღვრელ როლს ასრულებს მათი ბიოსინთეზის სტერეომომარტულებაში. მაკრომოლეკულას სპირალად დახვევა მხოლოდ მასში ელემენტარული რგოლების მკაცრი განსაზღვრული განლაგებისას შეუძლია. იმის შემდეგ, რაც ჩაქვის რომელიმე უბანში სპირალი წარმოიქმნება, მას შეუძლია შედგომი ელემენტარული რგოლების მიერთების რიგზე მიმმართველი გაუღენა მოახდინოს.

სინთეზური პოლიმერების მოლეკულური ჩაქვის კონფორმაციისაგან პოლიმერიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება პირველად პოლიბექტიდების წარმოქმნით მიმდინარე ამინომჟავების N-კარბოქსიანჰიდრიდების პოლიმერიზაციის მაგალითზე იყო ნაჩვენები (იხ. გვ. 432). ამავე დროს ექსპერიმენტით იყო დადგენილი, რომ რეაქცია განსხვავებული სიჩქარეებით ორ სტადიად მიმდინარეობს. პირველი სტა-

დღია შედარებით ნელა მანამდე მიმდინარეობს, ვიდრე არ წარმოიქმნება ოლიგომერი, რომელსაც სპირალში დახვევის უნარი აქვს. შემდეგ რეაქცია მილის მალალი სიჩქარით, რომლის შედეგად მალალმოლეკულური პოლიაპეტატილი წარმოიქმნება. სარეაქციო ნარევიში იზომერული ამინომჟაყვების არსებობა პოლიმერიზაციის სიჩქარეს მკვეთრად ანელებს.

შემდეგ პოლიმერიზაციის პროცესში წარმოქმნილი მოლეკულური ჯაჭვის კონფორმაციის მიმართველი როლის შესახებ წარმოდგენები ვინილის მონომერებზე იყო გაუაბანილი. ამ პოზიციიდან განიხილება ვინილური ნაერთების პოლიმერიზაციის სტერეოსპეციფიკურობაზე გამხსნელის ბუნებისა და ტემპერატურის გავლენა. ასე, მაგალითად, ნაჩვენებია იყო, რომ სტიროლის პოლიმერიზაციას ტრინფენილმეთილკალიუმის თანაობისას ბენზოლში ატაქტიკური პოლისტიროლის წარმოქმნამდე მიყვავარა, ხოლო იმავე კატალიზატორთან ჰექსანში მიიღება სტერეორეგულარული პოლიმერი. ე. წ. სპირალური პოლიმერიზაციის პოზიციიდან ეს აიხსნება პოლისტიროლის მზარდი მოლეკულების სპირალური კონფორმაციის დიდი მდგრადობით ბენზოლთან შედარებით ცუდ გამხსნელში—ჰექსანში. ანალოგიურად აიხსნება სტერეორეგულარული პოლისტიროლის წარმოქმნა ბუტილითიუმის თანაობისას— $30^{\circ}\text{C}$  პოლიმერიზაციისას ნახშირწყალბადების გარემოში და სტიროლის პოლიმერიზაციის დროს იმავე კატალიზატორზე უფრო მალალი ტემპერატურის პირობებში არა აქვს ადგილი სტერეოსპეციფიკურობას. სტერეოსპეციფიკური პოლიმერიზაციის მექანიზმის შესწავლის ასეთი ახალი მიმართულება მეტად საინტერესოა, თუმცა ჩამოყალიბებული კონცეფციის შესაქმნელად ჭერ კიდევ მცირედ მოგვეპოვება ექსპერიმენტული მონაცემები.

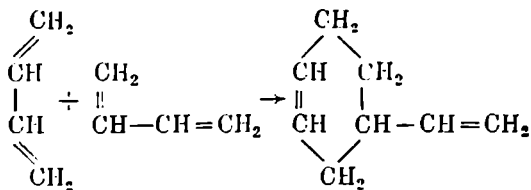
## პოლიენური ნაერთების პოლიმერიზაცია

რადიკალური ჯაჭვური პოლიმერიზაციის ძირითადი კანონზომიერებები, რომლებსაც მიყვავართ ხაზოვანი პოლიმერების წარმოქმნამდე, ბიფუნქციონალური ნაერთების პოლიმერიზაციის უმარტივეს მაგალითებზე განვიხილეთ. საკმარის რა ულად მიმდინარეობს რამდენიმე ორმაგი ბმის შემცველი პოლიენური ნაერთების პოლიმერიზაცია. ამ შემთხვევაში ან სივრცითი პოლიმერები წარმოიქმნება, ან მიმდინარეობს ციკლოპოლიმერიზაცია, რის შედეგადაც ციკლური რგოლებიანი პოლიმერები მიიღება.

ბუტადიენის, ქლოროპრენის, 2,3-დიმეთილბუტადიენის განსაზღვრულ პირობებში პოლიმერიზაციისას ხაზოვან პოლიმერიზაციასთან ერთად პოლიმერში არსებული ორმაგი ბმების ხარჯზე სამგანზომილებიანი, ე. წ. ა-პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს. ა-პოლიმერების დამახასიათებელ თავისებურებად ითვლება მათი დიდი რეაქციის უნარი, რაც მათში თავისუფალი რადიკალების არსებობითაა განპირობებული. ეს იმით აიხსნება, რომ პოლიმერიზაციის დროს ჯაჭვის გაწყვეტის რეაქციის სიჩქარე წარმოქმნილ ბადეში მაკრორადიკალების მცირე ძვრადობის გამო ძალიან მცირეა. მონომერის მოლეკულების ძვრადობა საკმარის მალალია.

ამიტომ სამგანზომილებიანი პოლიმერიზაციის სიჩქარე ხაზოვანი პოლიმერიზაციის სიჩქარეზე უფრო მეტია, თანაც იგი დროში იზრდება. უკანასკნელი დაკავშირებულა იმასთან, რომ პოლიმერის სწრაფი დაგროვება ქნის ბადეში ალგილობრივ დაბედას. ამას მივეყვართ ცალკეული ბმების გაწყვეტამდე და ახალი თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნამდე, რომლებიც მონომერის პოლიმერიზაციას აინიცირებენ (რაც ექსპერიმენტით იყო ნაჩვენები). ტემპერატურის გადიდებისას არ შეიმჩნევა დროში სამგანზომილებიანი პოლიმერიზაციის სიჩქარის მომატება, რადგანაც იზრდება მაკრორადიკალების ძვრადობა და ჯაჭვის გაწყვეტის რეაქციის სიჩქარე მატულობს.

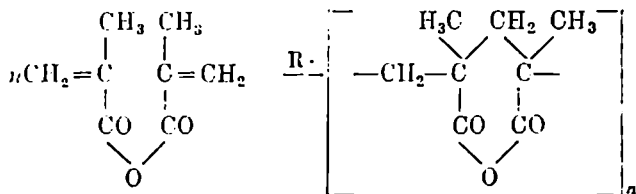
პოლიენური ნაერთების რეაქციის მიმართულება განისაზღვრება უმთავრესად ორმაგ ბმებს შორის მანძილითა და რეაქციის ჩატარების პირობებით. ციკლოპოლიმერიზაცია უფრო ადვილად იმ პირობებში წარმართება, როდესაც უახლოესი ორმაგი ბმების ხარჯზე შეიძლება ექსწვევრიანი ციკლები წარმოიქმნას (ციკლების დაძაბულობის თეორია, იხ. გვ. 137—140) და რეაქცია ტარდება ხსნარში ან ემულსიაში. ჯერ კიდევ ს. ვ. ლევედევმა უჩვენა, რომ ბუტადიენის თერმული პოლიმერიზაციისას მიმდინარეობს ამ ნაერთის დიმერიზაცია შემდგომი ციკლიზაციით:



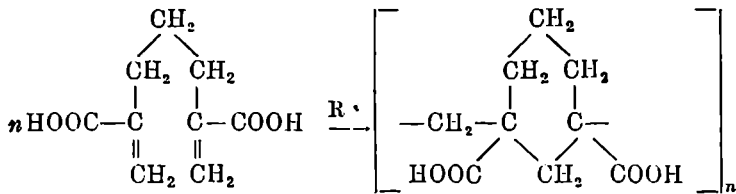
მაგრამ ციკლოპოლიმერიზაცია ამ დროს არ იყო შემჩნეული.

ციკლოპოლიმერიზაცია უმთავრესად არაშეუღლებელი ბმის მქონე პოლიენებისათვისაა დამახასიათებელი.

მეტაკრილმეცხვას ანჰიდრიდის რადიკალური პოლიმერიზაციისას მიმდინარეობს ციკლოპოლიმერიზაცია ექსწვევრიანი ციკლების წარმოქმნით:

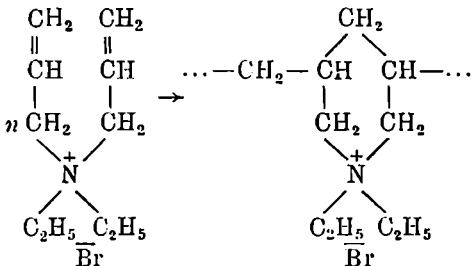


α,α'-დიმეთილენბიფენილმეცხვისა და მათი წარმოგებულების (ეპოქების, ნიტრილის, ამიდის) პოლიმერიზაცია აგრეთვე პოლიმერულ ჯაჭვში ექსწვევრიანი ალიციკლების წარმოქმნით მიმდინარეობს:



მასში პოლიმერიზაციის ჩატარებისას სივრცითი უხსნადი პოლიმერი წარმოიქმნება.

ჯაჭვში პიპერიდინის ციკლებიანი პოლიმერი წარმოიქმნება ბრომიანი დიალილდეილამონიუმის პოლიმერიზაციისას:



ციკლოპოლიმერიზაცია შეიძლება წარიმართოს როგორც რადიკალური, ასევე იონური მექანიზმითაც. უმრავლეს შემთხვევაში პოლიმერები, მიღებული ციკლოპოლიმერიზაციით, ღია რგოლებსაც შეიცავენ.

### მონომერის აგებულებასა და მისი პოლიმერიზაციისაღმ უნარს შორის კავშირი

უჯერი ნაერთების პოლიმერიზაციის უნარი ორმაგი ბმების განლაგებაზე, ჩამნაცვლებლების რიცხვსა და ხასიათზეა დამოკიდებული. უჯერი ნაერთების აგებულებასა და მათი პოლიმერიზაციის უნარს შორის კავშირის საერთო კანონზომიერებანი პირველად ს. ვ. ლებედევმა დაადგინა, შემდეგ დამატებით მიღებული იყო მნიშვნელოვანი ექსპერიმენტული მასალა, მაგრამ ამ საკითხმა ამომწურავი თეორიული ახსნა ჯერ კიდევ ვერ მიიღო.

ორგანული ქიმიის თანამედროვე მდგომარეობის პირობებში ყველა წინაპირობა არსებობს თეორიის განვითარებისათვის, რომელიც საშუალებას მოგვცემდა ამა თუ იმ ნაერთის პოლიმერიზაციის შესაძლებლობაზე გვეწინასწარმეტყველა.

მონომერის პოლიმერიზაცია თერმოდინამიკურად იმ შემთხვევაშია შესაძლებელი, თუ იგი წარიმართება თავისუფალი ენერჯის შემცირებით:



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

სადაც  $\Delta F$ —სისტემის თავისუფალი ენერჯიის ცვლილება;

$\Delta H$ —სისტემის ენთალპიის ცვლილება, რომელიც ტოლია რეაქციის სითბური ეფექტის. შებრუნებული ნიშნით ( $\Delta H = -Q$ );

$\Delta S$ —სისტემის ენტროპიის ცვლილება.

პოლიმერიზაციის პროცესს თან ახლავს სისტემის ენტროპიის შემცირება. ენტროპიული წყვერი  $+27^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე შეადგენს 7,5—10 კკალ/მოლს. ამის გამო პოლიმერიზაციის პროცესი შესაძლებელია მხოლოდ რეაქციის ისეთი სითბური ეფექტისას, რომელიც 7,5—10 კკალ/მოლს აღემატება.

უჯერი ნაერთების პოლიმერიზაციის დროს წყდება ერთი ორმაგი ბმა (145,5 კკალ/მოლი) და ორი მარტივი C—C ბმა წარმოიქმნება (84 · 2 კკალ/მოლი). ამ ბმათა ენერჯიების სხვაობით განისაზღვრება რეაქციის სითბური ეფექტის მნიშვნელობა:

$$84 \cdot 2 \text{ კკალ/მოლი} - 145,5 \text{ კკალ/მოლი} = 22,5 \text{ კკალ/მოლი.}$$

მონომერების უმრავლესობის პოლიმერიზაციის სითბო ამ სიდიდეზე ნაკლებია (ცხრ. 9).

მონომერების პოლიმერიზაციის სიბრტყის სხვადასხვა მნიშვნელობები და ამ სიდიდეების თეორიულისაგან გადახრა შეიძლება განპირობებული იყოს ორი ფაქტორით. ესაა შეუღლების ენერჯიის დაკარგვა მონომერიდან პოლიმერზე გადასვლისას და იმ ენერჯიის დაკარგვა, რომელიც გვერდითი ჯგუფების ურთიერთქმედების გამო (სტერიული ეფექტი) ჩანაცვლებული ოლეფინებისაგან პოლიმერული ჯაჭვის წარმოქმნისას ძაბვის წარმოქმნასთანაა დაკავშირებული. მაშინ

$$-\Delta H = 22,5 - Q_{\text{კალ}} - Q_{\text{სტრ.}}$$

მაგალითად, სტიროლის მოლეკულაში ორმაგი ბმის  $\pi$ -ელექტრონი შეუღლებულია ბენზოლის ბირთვის  $\pi$ -ელექტრონებთან.

სტიროლის პოლიმერიზაციისას შეუღლების ენერჯიის დანაკარგი 3,2 კკალ/მოლის ტოლია. სტერიულ ეფექტზე ენერჯიის დანაკარგის სიდიდე დაახლოებით ამავე რიგისაა. იზობუტილენის პოლიმერიზაციის დროს შეუღლების ენერჯიის დანაკარგი მხოლოდ 1 კკალ/მოლს შეადგენს, მაშინ, როდესაც ენერჯიის დანაკარგი სტერიულ ეფექტზე 9 კკალ/მოლის ტოლია. ზოგიერთ შემთხვევაში სტერიულ ეფექტზე ენერჯიის დანაკარგი შეიძლება იმდენად დიდი იყოს, რომ პოლიმერიზაცია თერმოდინამიკურად შეუძლებელი გახდეს. ალბათ, ამით შეიძლება აიხსნას ეთილენის  $\alpha$ -ჩანაცვლებული წარმოებულების (ისეუების, როგორცაა  $\alpha, \alpha$ -დიფენილეთილენი ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, ვინილიდენბრომიდი CH<sub>2</sub>=CBr<sub>2</sub>, ვინილიდენიოდიდი CH<sub>2</sub>=CJ<sub>2</sub> და სხვ.) პოლიმერიზაციისადმი უუნარობა.

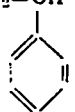
სხვადასხვა მონომერის პოლიმერიზაციის კინეტიკა დამოკიდებულია მათ აგებულიებაზე. ოლეფინების ან დიოლეფინების ჯაჭვური პოლიმერიზაციის სიჩქარე

უმთავრესად პოლიმერიზაციის ხარისხზე ან მონომერის მოლეკულაში ელექტრონული სიმკვრივის გადაწევის სიადვილეზეა დამოკიდებული (მოლეკულაში ორმაგი ბმის პოლარიზებადობაზე).

მოლეკულის პოლარიზაციის ხარისხი მისი დიპოლური მომენტის სიდიდით ხასიათდება (ცხრილი 10).

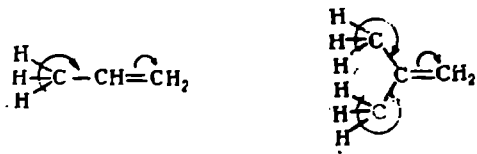
ცხრილი 9

ზოგიერთი უკერი ნაერთის პოლიმერიზაციის ხითბო

მონომერი	ფორმულა	პოლიმერიზაციის ხითბო კკალ/მოლი
იზობუტლენი	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	12,8
სტიროლი (ვინილბენზოლი)	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	16,5
ვინილქლორიდი	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	16—17
ვინილიდენქლორიდი	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	14,4
ვინილაცეტატი	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	21,3
აკრილმჟავა	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	18,5
მეთილაკრილატი	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	18,7
მეტაკრილმჟავა	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	15,8
მეთილმეტაკრილატი	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	13,0
ვინილიანიდი (აკრილონიტრილი)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	17,3
ბუტადიენ-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	17,3
იზოპრენი	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	17,9

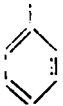
ეთილენის ორმაგი ბმა პოლარიზებული არ არის, მისი დიპოლური მომენტი ნულია. ჩამნაცვლებლების არასიმეტრიული შეყვანა, ორმაგი ბმის ელექტრონული სიმკვრივის ცვლილების შესაბამისად, მოლეკულის პოლარიზაციას იწვევს.

მეთილის ჯგუფი ელექტრონოდონორულ ჩამნაცვლებელს წარმოადგენს, ე. ი. იგი ელექტრონებს განიზიდავს ჩაუნაცვლებელი მეთილენის ჯგუფის ნახშირბადის ატომის მიმართულეებით:



ცხრილი 10

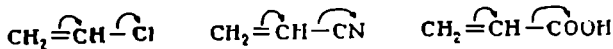
ზოგიერთი უკერი ნაერთის დიპოლური მომენტი

ზონომერი	ფორმულა	დიპოლური მომენტი
ეთილენი	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	0,0
პროპილენი	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,25
იზობუტილენი	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	0,19
სიმეტ-დიმეთილეთილენი	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	0,0
სტიროლი (ვინილბენზოლი)	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	0,37
ვინილქლორიდი	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	1,44
ვინილიანიდი (აკრილონიტრილი)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	3,88
ბუტადიენ-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,0
იზოპრენი	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,58
ქლოროპრენი	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,12

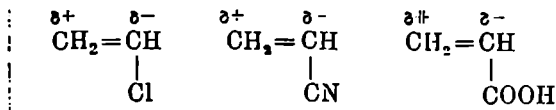
პოლარიზაციის შედეგად ჩანაცვლებული ეთილენის მოლეკულაში ნახშირბადის ერთი ატომი ელექტრონული ღრუბლის გადიდებულ სიმკვრივეს იძენს, ხოლო მეორე კი — შემცირებულს:



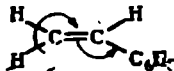
ორმაგი ბმის პოლარიზებადობის ხარისხი იზრდება ეთილენის (ან ბუტადიენის) მოლეკულაში პოლარული ატომების ან ჯგუფების, მაგალითად, ჰალოგენის, ნიტრილის ან კარბოქსილის ჯგუფების შეყვანით. ეს ჯგუფები ელექტრონოაქტიურად ჩამსაცვლებლებს წარმოადგენენ, ე. ი. ელექტრონებს თავისკენ გადმოსწევენ:



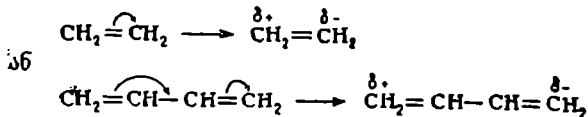
ამიტომ ელექტრონული სიმკვრივე ჩანაცვლებული ნახშირბადის ატომისაკენ იქნება გადაწეული:



სტიროლის მოლეკულა ორმაგი ბმის  $\pi$ -ელექტრონების ბენზოლის ბირთვის  $\pi$ -ელექტრონებთან შეუღლების შედეგადაა პოლარიზებული:



ეთილენისა და ბუტადიენის მოლეკულები არაპოლარულია, მაგრამ პოლარული ნივთიერებების გავლენით ისინი ადვილად პოლარიზდებიან:

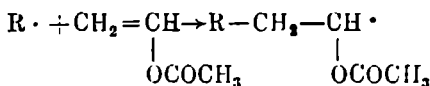


პოლიმერიზაციის რეაქციის ინიცირების სიჩქარე მონომერის რეაქციის უნარიანობაზეა დამოკიდებული. მონომერის პოლარიზაციის ხარისხის გადიდებით მისი რეაქციისუნარიანობა და შესაბამისად პოლიმერიზაციის ინიცირების სიჩქარე იზრდება.

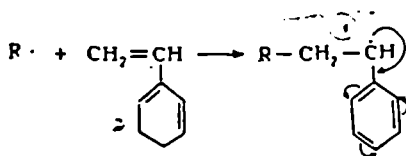
ჯაჭვის ზრდის სიჩქარე დამოკიდებულია როგორც მონომერის რეაქციისუნარიანობაზე, ასევე თავისუფალი რადიკალის აქტიურობაზე. პოლარიზებული მონომერის მოლეკულა ადვილად შეაქვს რეაგირებას თავისუფალ რადიკალთან.

იმვე დროს შეუღლების შედეგად პოლარიზებული მონომერისაგან წარმოქმნილი თავისუფალი რადიკალები ყოველთვის მცირედ აქტიურია. ეს იმით აიხსნება, რომ თავისუფალი რადიკალის აქტიურობა შეპირობებულია გაუწყვილებელი ელექტრონის არსებობით. გაუწყვილებელი ელექტრონის სხვა ბმებთან შეუღლებით ელექტრონული ღრუბელი განირთხევა და რადიკალის აქტიურობა მცირდება. ამიტომ ყველაზე აქტიური თავისუფალი რადიკალები წარმოიქმნებიან მონომერებისაგან, რომლებიც შეუღლებით არ არიან აქტივირებული.

რაც უფრო ნაკლებია მონომერში შეუღლების ეფექტი, მით უფრო დიდია მისგან წარმოქმნილი რადიკალის რეაქციისუნარიანობა. ასე, მაგალითად, მცირედ აქტიური მონომერი ვინილაცეტატი, რომლის შეუღლების ეფექტი ახლოა ნულთან, ძლიერ აქტიურ თავისუფალ რადიკალს იძლევა;



აქტიური მონომერი სტიროლი, პირაქით, არააქტიურ თავისუფალ რადიკალს გვაძლევს:



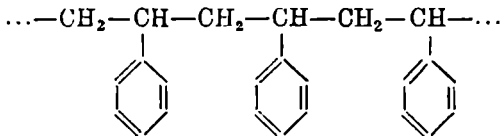
შეუღლების ეფექტი რადიკალის აქტიურობაზე უფრო დიდ გავლენას ახდენს, ვიდრე მონომერის რეაქციის უნარიანობაზე. მონომერ სტიროლისათვის შეუღლების თერმოქიმიური ეფექტი 3,2 კკალ/მოლის ტოლია, ხოლო მისგან წარმოქმნილი პოლიმერული რადიკალისათვის კი—22 კკალ/მოლისა. ამიტომ რადიკალური პოლიმერიზაციის დროს ჯაჭვის ზრდის რეაქციის სიჩქარე უმთავრესად რადიკალის აქტიურობაზეა დამოკიდებული.

იონური პოლიმერიზაციის დროს მონომერის რეაქციისუნარიანობა მათ მიერ ელექტრონების გაცემის ან შექმნის უნარით განისაზღვრება.

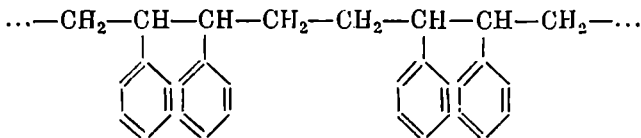
მონომერების აგებულება გავლენას ახდენს არა მარტო პოლიმერიზაციისაღმი

მათ უნარზე და შესაბამისად ამ რეაქციის სიჩქარეზე, არამედ პოლიმერის მოლეკულური წაქვის აგებულებაზეც.

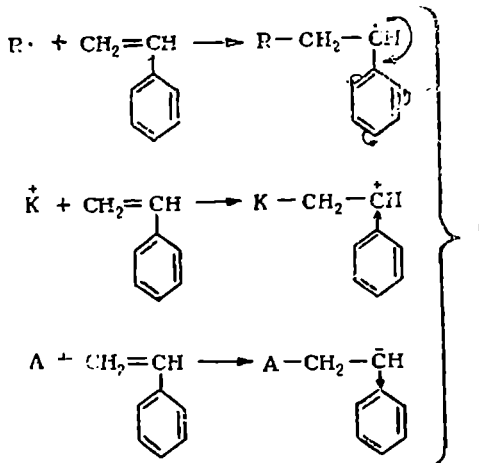
მაგალითად, სტიროლის პოლიმერიზაციისას მის მოლეკულებს შეუძლიათ შეუერთდნენ ერთმანეთს  $\alpha, \beta$ -მდგომარეობაში („თავი ბოლოსთან“):



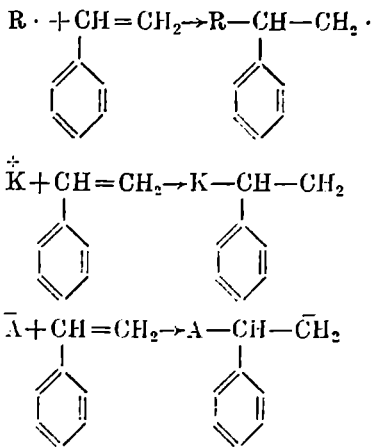
ან  $\alpha, \alpha$  („თავი თავთან“) მდგომარეობაში.



$\alpha, \beta$ -მიერთებისას საწყისი აქტიური ნაწილაკი (იონი ან რადიკალი) უნდა მიუერთდეს მეთილენის ჯგუფს:



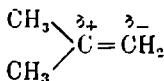
$\alpha, \alpha$ -პოლიმერის მისაღებად საჭიროა მეთინის ჯგუფთან რადიკალის ან იონის მიერთება:



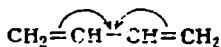
II.

წარმოქმნილი იონებისა და რადიკალების (I და II) აგებულების შედარება გვიჩვენებს, რომ ენერგეტიკულად ხელსაყრელია მეტილენის ჯგუფთან მიერთება, რადგანაც ამ დროს ბენზოლის ბირთვთან შეუღლების შედეგად ნაკლებად აქტიური რადიკალები და იონები წარმოიქმნებიან. მეთინის ჯგუფთან მიერთებით მიღებულ რადიკალებსა და იონებში ადგილი არა აქვს შეუღლებას და ელექტრონების წყვილი ისევე, როგორც გაუწყვილებელი ელექტრონი.  $\beta$ -ნახშირბადის ატომზეა ლოკალიზებული. ამიტომ რადიკალური, კატიონური და ანიონური პოლიმერიზაციის დროს ჯაჭვის ზრდა ძირითადად  $\alpha$ ,  $\beta$ -პოლიმერების წარმოქმნით მიმდინარეობს.

იზობუტილენის კატიონური მექანიზმით პოლიმერიზაციისას აგრეთვე წარმოიქმნება  $\alpha$ , $\beta$ -პოლიმერი. იზობუტილენის მოლეკულა პოლარიზებულია, ამიტომ  $CH_2$ -ჯგუფთან პროტონის მიერთება გაადვილებულია:



ბუტადიენის მოლეკულაში შედარებით რეაქციისუნარიანია ნახშირბადის განაპირა ატომები:

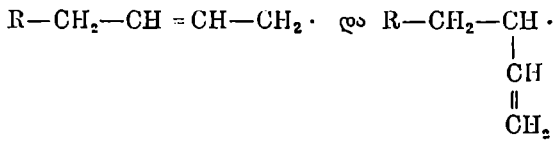


და პოლიმერიზაციის დროს შეერთების ძირითადი ტიპია 1,4-მიერთება.

პოლიმერული ჯაჭვის აგებულების რეგულარობა დამოკიდებულია მონომერისაგან წარმოქმნილი ორი შესაძლებელი იონის ან რადიკალის ენერგიათა სხვაობაზე. თუ ეს სხვაობა საკმაოდ დიდია, მაშინ პოლიმერულ ჯაჭვს ექნება რეგულარული

აგებულება, . თუკი იგი მცირეა—მონომერის მოლეკულები პოლიმერის მაკრომოლეკულის შედგენილობაში მიერთების სხვადასხვა წყობით იქნება შესული.

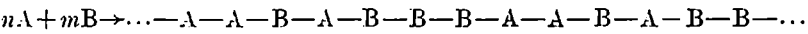
რამდენადაც ბუტადიენის პოლიმერიზაციისას თავისუფალი რადიკალების ენერჯიათა სხვაობა დიდი არ არის, მაშინ პოლიმერი როგორც 1,4, ისე 1,2 რგოლებს შეიცავს



ისე, რომ პოლიმერიზაციის პირობებისაგან დამოკიდებულებით სტრუქტურის ესა თუ ის ფორმა ჭარბობს.

### თანაპოლიმერიზაცია

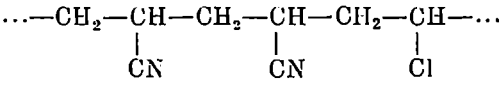
ორი ან მეტი სხვადასხვა მონომერის ერთობლივი პოლიმერიზაციის პროცესს თანაპოლიმერიზაცია ეწოდება. თანაპოლიმერიზაციისას მღებულ მაღალმოლეკულურ ნაერთებს თანაპოლიმერებს უწოდებენ. თანაპოლიმერების მოლეკულური ჯაჭვის შედგენილობაში შედის საწყისი მონომერების რიცხვის შესაბამისი სხვადასხვა რგოლები. ორი მონომერის თანაპოლიმერიზაციის პროცესი ზოგადი სახით შეიძლება გამოისახოს განტოლებით:



სხვადასხვა საწყისი კომპონენტების გამოყენებით და მათი ფარდობის შეცვლით თანაპოლიმერების შედგენილობა და თვისებები შეიძლება ვცვალოთ.

თანაპოლიმერების უმრავლესობას არარეგულარული აგებულება აქვს. მათ მოლეკულურ ჯაჭვში სხვადასხვა ელემენტარული რგოლები განლაგებულია უწყესრიგოდ და არ შეიძლება გამოვყოთ ჯაჭვის პერიოდულად განმეორებადი უბნები.

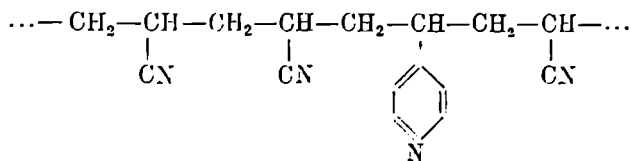
თანაპოლიმერიზაციას დიდი პრაქტიკული გამოყენება აქვს, რადგან საშუალებას გვაძლევს ფართო ზღვრებში მოვახდინოთ მაღალმოლეკულური ნაერთების თვისებების ვარირება. მაგალითად, აკრილონიტრილისა და ვინილქლორიდის თანაპოლიმერი



კარგად იხსნება აცეტონში, მაშინ, როდესაც პოლიაკრილონიტრილი და პოლივინილქლორიდი მხოლოდ მაღალმდულარე ან ნაკლებად ხელმისაწვდომ გამხსნელებში იხსნებიან.

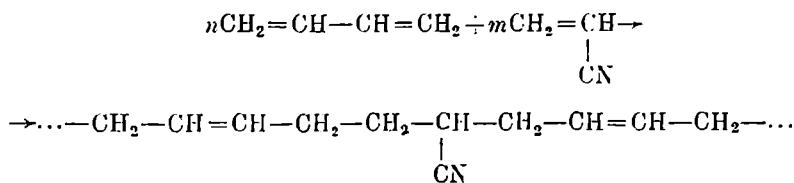


პოლიაკრილონიტრილისაგან დამზადებული ბოჭკოები ზოგიერთი თვისებებით ახლოს დგანან მატყლთან, მაგრამ ძალიან ცუდად იღებებიან. აკრილონიტრილის ამინებთან, მაგალითად, ვინილბირილინთან თანაპოლიმერიზაციით მიიღება თანაპოლიმერი



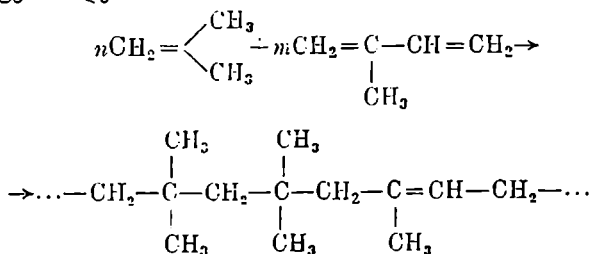
რომელსაც სალებრებისადმი მნიშვნელოვნად დიდი სწრაფვა გააჩნია.

თანაპოლიმერიზაციას სინთეზური კაუჩუკის მრეწველობაში ფართოდ იყენებენ. ბუტადიენის აკრილონიტრილთან თანაპოლიმერიზაციით ბუტადიენ-ნიტრილური კაუჩუკი სკნ მიიღება



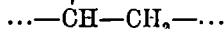
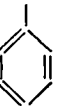
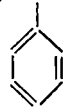
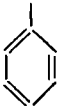
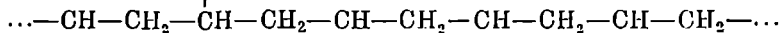
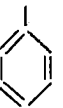
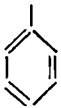
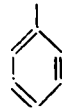
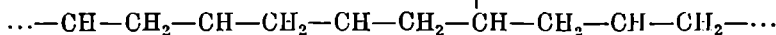
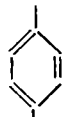
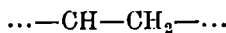
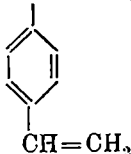
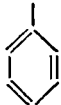
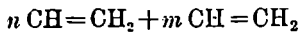
რომელსაც ზეთ- და ბენზინმჟავებზე გააჩნია.

მცირე რაოდენობის იზოპრენთან იზობუტილენის თანაპოლიმერიზაციით ბუტილკაუჩუკი მიიღება



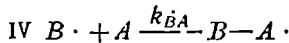
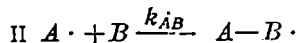
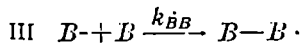
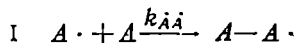
რომელიც მაღალი აირშეუღწევადობით გამოირჩევა.

თანაპოლიმერიზაციას ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს როგორც სივრცითი აგებულების პოლიმერების მიღების მეთოდს. ასე, მაგალითად, სტიროლის პოლიმერიზაციისას დივინილბენზოლის მცირე რაოდენობის თანაობისას წარმოაქმნება სივრცითი პოლიმერი:



რეაქციაში რამდენიმე მონომერისა და შესაბამისად სხვადასხვა რეაქციისუნარიანი რამდენიმე რადიკალის მონაწილეობისას თანაპოლიმერიზაციის პროცესი მნიშვნელოვნად რთულდება.

ორი მონომერის თანაპოლიმერიზაციისას ჯაქვის ზრდის რეაქცია შეიძლება წარიმართოს სულ ცოტა ოთხი გზით:



სადა  $A$  და  $B$  მონომერის მოლეკულებია,

$A \cdot$  და  $B \cdot$ —ზარდი რადიკალები,

$k_{AA}$ ,  $k_{AB}$ ,  $k_{BB}$ ,  $k_{BA}$ —რეაქციის სიჩქარის კონსტანტებია.

თუ  $A$  და  $B$  მონომერებს სხვადასხვა რეაქციისუნარიანობა გააჩნიათ, მაშინ ყველა ოთხი რეაქცია წარიმართება სხვადასხვა სიჩქარით.

თანაპოლიმერიზაციის პროცესში  $A$  და  $B$  კომპონენტების ხარჯვის სიჩქარე შეიძლება გამოასახლდეს იქნას შემდეგი განტოლებებით:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA} [A] + k_{BA} [B] \quad (15)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{AB} [A][B] + k_{BA} [B][A] \quad (16)$$

სტაციონარულ მდგომარეობაში, ე. ი. როდესაც აქტიური ცენტრების წარმოქმნის სიჩქარე მათი გაქრობის სიჩქარის ტოლია, მართებულია გამოსახულება:

$$k_{AB} [A][B] = k_{BA} [B][A] \quad (17)$$

(15) განტოლების განტოლება (16)-ზე გაყოფითა და მიღებულ განტოლებაში (17) განტოლებიდან  $[A]$  და  $[B]$  მნიშვნელობების ჩასმით მივიღებთ თანაბრობერის შედგენილობის დიფერენციალურ განტოლებას

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{\alpha[A] + [B]}{\beta[B] + [A]}, \quad (18)$$

სადაც

$$\alpha = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}; \quad \beta = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

$\alpha$  და  $\beta$  კონსტანტები ახასიათებენ რადიკალის მონომერთან ურთიერთქმედების სიჩქარეების შეფარდებას და თანაბრობერიზაციის კონსტანტებს\* უწოდებენ.

თანაბრობერში  $A$  და  $B$  კომპონენტების შემცველობა პოლიმერიზაციის მცირე ხარისხის დროს განისაზღვრება შედეგი განტოლებიდან:

$$\frac{a}{b} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{\alpha[A] + [B]}{\beta[B] + [A]}, \quad (19)$$

სადაც  $a$  და  $b$  თანაბრობერში  $A$  და  $B$  კომპონენტების შემცველობაა.

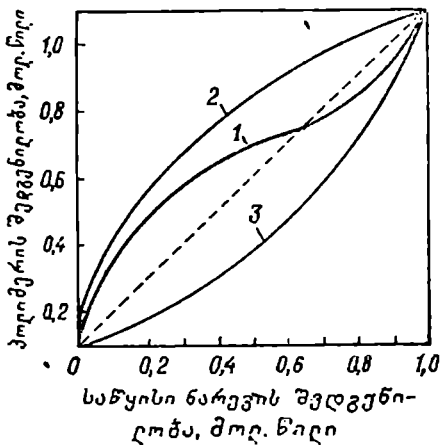
$\alpha$  და  $\beta$  კონსტანტების განსაზღვრა ცდითაა შესაძლებელი. ამისათვის ატარებენ თანაბრობერიზაციის საწყის ნარევეში  $A$  და  $B$  მონომერების სხვადასხვა შეფარდებებისას გარდაქმნის მცირე ხარისხის დროს; თვლიან, რომ  $A$  და  $B$  კონცენტრაციები მუდმივი და თანაბარია და ამის მიხედვით საზღვრავენ მიღებული თანაბრობერის შედგენილობას. იკვებენ რა ექსპერიმენტულ მონაცემებს, ხსნიან თანაბრობერის შედგენილობის ინტეგრალურ განტოლებას (19) ერთ-ერთი კონსტანტის მიმართ.

ერთობლივი პოლიმერიზაციისას  $\alpha$  და  $\beta$  კონსტანტებმა შეიძლება მიიღონ შემდეგი მნიშვნელობები:

1. ორივე კონსტანტა ერთზე ნაკლებია ( $\alpha < 1$ ;  $\beta < 1$ ). ეს ნიშნავს, რომ რადიკალი  $\dot{A}$  ადვილად რეაგირებს  $B$  მონომერთან, ხოლო რადიკალი  $\dot{B}$  — მონომერ  $A$ -სთან, ე. ი. ორივე კომპონენტს თანაბრობერიზაციისადმი აქვს მიღრეკილება.

\* ხშირად ამ კონსტანტებს აცოვავენ  $r_1$  და  $r_2$ -ით აღინიშნავენ.

2. ერთ-ერთი კონსტანტა მეტია 1-ზე, ხოლო მეორე ერთზე ნაკლებია ( $\alpha > 1$ ;  $\beta < 1$  ან  $\alpha < 1$ ;  $\beta > 1$ ).  $\alpha > 1$  შემთხვევაში ორივე რადიკალი A და B უფრო ადვილად რეაგირებენ. A მონომერთან, ე. ი. თანაპოლიმერი A მონომერით იქნება გამდიდრებული.



ორივე კონსტანტის 1-ზე მეტი მნიშვნელობისას განცალკევებული პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს.

(18) განტოლების გამოკვლევის საფუძველზე შეიძლება დადგენილ იქნას საწყისი ნარევის შედგენილობისა და მისაღები თანაპოლიმერის შედგენილობას შორის დამოკიდებულება.

თუ თანაპოლიმერისა და მონომერის საწყისი ნარევის შედგენილობა ერთნაირია (აზეოტროპულობის პირობა), მაშინ სამართლიანია შემდეგი განტოლება:

ნახ. 10. მონომერების საწყისი ნარევის შედგენილობის დამოკიდებულება თანაპოლიმერის შედგენილობაზე: 1— $\alpha < 1, \beta < 1$ ; 2— $\alpha > 1, \beta > 1$ ; 3— $\alpha > 1, \beta < 1$

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]}, \text{ ე. ი. } \frac{\alpha[A] + [B]}{\beta[B] + [A]} = 1$$

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \quad (20)$$

განტოლებიდან (20) ჩანს, რომ აზეოტროპულობის პირობა მხოლოდ იმ შემთხვევაში ხორციელდება, თუ  $\alpha$  და  $\beta$  კონსტანტები ერთზე ნაკლებია.

თუ საწყის ნარევაში კომპონენტების ფარდობა  $[A] : [B]$  განსხვავდება აზეოტროპულობის შესაბამისი ფარდობისაგან, მაშინ პოლიმერი გამდიდრებული იქნება იმ კომპონენტით, რომელიც საწყის ნარევაში უფრო ნაკლებია, ვიდრე აზეოტროპულში (ნახ. 10). თუ საწყისი ნარევი A კომპონენტითაა გამდიდრებული, მაშინ

$$\frac{d[A]}{d[B]} > \frac{[A]}{[B]}$$

და მაშინ განტოლებიდან (18) გამოდის, რომ

$$\frac{\alpha[A] + [B]}{\alpha[B] + [A]} > 1 \text{ ან } \frac{[A]}{[B]} < \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \quad (21)$$

თუ თანაპოლიმერიზაციის ორივე კონსტანტა ერთის ტოლია ( $\alpha = \beta = 1$ ), მაშინ ნებისმიერი ნარევი ხდება აზეოტროპული (პუნქტირის ხაზი ნახ. 10). როდესაც თანაპოლიმერიზაციის კონსტანტები აზეოტროპულობის პირობებს არ აკმაყოფილებენ,

მაშინ წარმოქმნილი თანაპოლიმერები ყოველთვის გამჯიდრებულია იმ კომპონენტით, რომლის თანაპოლიმერიზაციის კონსტანტა ღიაა.

ზოგად შემთხვევაში თანაპოლიმერს და მონომერების საწყის ნარევეს გააჩნიათ არაერთგვაროვანი შედგენილობა, თანაც მონომერების კონცენტრაცია პოლიმერიზაციის პროცესში შეიცვლება. აქვან გამოიძინარე, შეიცვლება თანაპოლიმერის შედგენილობაც. ამის შედეგად, პოლიმერებისათვის დამახასიათებელ მოლეკულური წონის მიხედვით არაერთგვაროვნებასთან ერთად, თანაპოლიმერებში ვლინდება მაკრომოლეკულათა არაერთგვარობა შედგენილობის მიხედვით. თუ თანაპოლიმერიზაციის  $\alpha$  და  $\beta$  კონსტანტები ერთმანეთისაგან ძლიერ განსხვავებულიან (მაგალითად,  $\alpha > 1$ ,  $\beta \approx 0$ ), მაშინ ერთ-ერთი მონომერის ამოწურვის შემდეგ იწყება განცალკევებული პოლიმერიზაცია.

თანაპოლიმერიზაციის კონსტანტების მნიშვნელობა გვაძლევს შესაძლებლობას გამოვითვალოთ მოლეკულურ ჯაჭვში A და B კომპონენტების განაწილება, ე. ი. განვსაზღვროთ თანაპოლიმერის აგებულება. ს. ს. ბუდევეცმა შეადგინა თანაპოლიმერების მაკრომოლეკულაში A და B კომპონენტების განაწილების ფუნქციებისათვის განტოლებები:

$$F_{A_n} = f_{BA} \left( \frac{f_{AA}}{f_{AA} + f_{AB}} \right)^{n-1} \frac{f_{AB}}{f_{AA} + f_{AB}} u, \quad (22)$$

$$F_{B_n} = f_{AB} \left( \frac{f_{BB}}{f_{BB} + f_{BA}} \right)^{n-1} \frac{f_{BA}}{f_{BB} + f_{BA}} u \quad (23)$$

სადაც  $F_{A_n}$  და  $F_{B_n}$  — მოლეკულური ჯაჭვის უბნების მოლური წილებია, რომლებიც მხოლოდ A ან მხოლოდ B კომპონენტებისგანაა აგებული.

$u$  — ამ უბნებში ელემენტარული რგოლების რიცხვია.

$f_{AA}$ ,  $f_{AB}$ ,  $f_{BA}$  და  $f_{BB}$  — A—A, A—B, B—A და B—B—

სტრუქტურის წარმოქმნის ალბათობაა.

შესაბამისი ალბათობების მნიშვნელობები გამოისახება განტოლებებით:

$$f_{AA} = \frac{\alpha \left( \frac{A}{B} \right)^2}{\alpha \left( \frac{A}{B} \right)^2 + 2 \left( \frac{A}{B} \right) + \beta} \quad (24)$$

$$f_{AB} = f_{BA} = \frac{\frac{A}{B}}{\alpha \left( \frac{A}{B} \right)^2 + 2 \left( \frac{A}{B} \right) + \beta}$$

$$f_{BB} = \frac{\beta}{\alpha \left( \frac{A}{B} \right)^2 + 2 \left( \frac{A}{B} \right) + \beta} \quad (25)$$

აზოტოკრებული ნარევებისათვის ალბათობათა მნიშვნელობა პროცესის მიმდინარეობისას არ იცვლება, რადგანაც შენარჩუნებულია სარეაქციო ნარევის კომპონენტების ფარდობის მუდმივობა და ამიტომ განაწილების ფუნქციები  $F_{A_n}$  და  $F_{B_n}$  ინტეგრალურ სიდიდეებს წარმოადგენენ.

ზოგად შემთხვევაში თანაპოლიმერიზაციის პროცესში მიმდინარეობს საწყის ნარევეში კომპონენტების ფარდობათა ცვლილება და ამიტომ განაწილების  $F_{A_n}$  და  $F_{B_n}$  ფუნქციები დიფერენციალურად ითვლება. რადგანაც (22) და (23) განტოლებათა ინტეგრირება არ არის შესაძლებელი, იყენებენ შიგამოლეკულური განაწილების განგარიშების შემდეგ ხერხს. ითვლიან ვიწრო ფარგლებში მონომერის პოლიმერად გარდაქმნის ალბათობას, თანაც ვარაუდობენ, რომ ინტეგრალური შედეგნილობა დიფერენციალურის ტოლია.

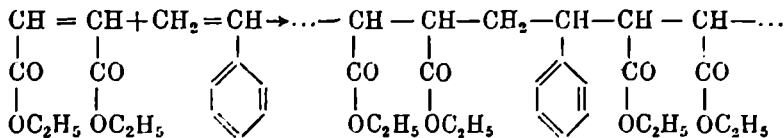
პრაქტიკაში მონომერული რგოლების განსაზღვრული შეფარდების თანაპოლიმერის მისაღებად სხვადასხვა ხერხებით სარგებლობენ. მაგალითად, პოლიმერიზაციას ატარებენ უფრო რეაქციისუნარიანი მონომერის მცირე რაოდენობის განუწყვეტელი დამატებით (რომელიც სწრაფად იხარჯება), რათა მისი შემცველობა სარეაქციო ნარევეში მუდმივი დარჩეს. ზოგიერთ შემთხვევებში თანაპოლიმერიზაციას ატარებენ გამხსნელში, რომელშიც კარვად იხსნება მცირე რეაქციისუნარიანი მონომერი, ხოლო დიდი რეაქციისუნარიანი მონომერის ხსნადობა შეზღუდულია. მაშინ უფრო რეაქციისუნარიანი მონომერი მისი დახარჯვის შესაბამისად გადადის ხსნარში და ამრიგად, მორეაგირე მონომერების ფარდობა მუდმივად იქნება შენარჩუნებული.

მონომერების რეაქციისუნარიანობა განცალკევებული პოლიმერიზაციისას, ჩვეულებრივ განსხვავდება თანაპოლიმერიზაციის დროს მათი რეაქციისუნარიანობისაგან. ასე, მაგალითად, ვინილაცეტატის განცალკევებული პოლიმერიზაციის სიჩქარე მნიშვნელოვნად აღემატება სტიროლის პოლიმერიზაციის სიჩქარეს. ვინილაცეტატის სტიროლთან თანაპოლიმერიზაციისას სტიროლის რეაქციისუნარიანობა ბევრჯერ აღემატება ვინილაცეტატის რეაქციისუნარიანობას, რადგანაც ამ პირობებში სტიროლის თავისუფალი რადიკალის წარმოქმნა, რომელიც ნაკლებად აქტიურია ბენზოლის ბირთვთან შეუღლების გამო, ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელი აღმოჩნდება, ვიდრე ვინილაცეტატის რადიკალის წარმოქმნა. ანალოგიურად ვინილქლორიდი განცალკევებულად უფრო დიდი სიჩქარით პოლიმერისდება, ვიდრე სტიროლი. სტიროლის ვინილქლორიდთან თანაპოლიმერიზაციისას კი სტიროლის რეაქციისუნარიანობა იმდენად დიდია ვინილქლორიდისაზე, რომ თანაპოლიმერი პრაქტიკულად არ წარმოიქმნება.

მონომერის რეაქციისუნარიანობა თანაპოლიმერიზაციის დროს დიდადა დამოკიდებული მეორე კომპონენტის ბუნებაზე. ამიტომ ამა თუ იმ მონომერის რეაქციისუნარიანობაზე შესაძლებელია ვილაპარაკოთ მხოლოდ განსაზღვრულ მეორე კომპონენტთან მისი თანაპოლიმერიზაციისას.

განცალკევებულ პოლიმერიზაციას უნარმოკლებული ზოგიერთი უჯერი ნაერთი

სხვა უჯვრ ნაერთებთან ერთად ადვილად პოლიმეროზუდება. მაგალითად, მალეინის ანჰიდრიდსა და მალეინმეჩავს ეთერებს თვით არა აქვთ პოლიმერიზაციის უნარი, მაგრამ სტიროლთან, ვინილაცეტატთან და სხვა მონომერებთან წარმოქმნიან თანაპოლიმერებს, მაგალითად:



თანაპოლიმერიზაცია შეიძლება წარმართოს იონური მექანიზმითაც; ამ შემთხვევაში როგორც ვინილური, ასევე დიენური მონომერების თანაპოლიმერები მიიღება. სხვადასხვა მეთოდებით, მაგრამ მონომერების ერთი წყვილისაგან მიღებული თანაპოლიმერების შედგენილობის შედარება საშუალებას გვაძლევს ვიმსჯელოთ თანაპოლიმერიზაციის მექანიზმზე. ეს მხოლოდ იმ შემთხვევაშია შესაძლებელი, როდესაც თანაპოლიმერიზაციაში მონაწილე მონომერები რეაქციის უნარადარებით ერთმანეთისაგან ძლიერ განსხვავდებიან. ასეთ წყვილად ითვლება, მაგალითად, სტიროლი—მეთილმეტაკრილატი. ამ წყვილის თანაპოლიმერიზაციის დროს (მონომერების საწყისი ფარდობისას 1:1) გამოყენებული ინიციატორისა და შესაბამისად რეაქციის მექანიზმისაგან დამოკიდებულებით თანაპოლიმერიზაციის კონსტანტები და თანაპოლიმერის შედგენილობა მკვეთრად იცვლება. კატიონური თანაპოლიმერიზაციისას სამეთორიანი ბორის ეთერატის თანაობისას თანაპოლიმერი 99% სტიროლს შეიცავს, რადიკალური თანაპოლიმერიზაციისას ინიციატორად ბენზოილის ზეჟანგის თანამყოფობისას—51%, ხოლო ტრიფენილნატრიუმის თანამყოფობისას ანიონური მექანიზმით რეაქციისას—1%.

განსაზღვრული მონომერების წყვილის თანაპოლიმერიზაციის კონსტანტებისა და მიღებული თანაპოლიმერის შედგენილობის განსაზღვრის მეთოდი, ახალი კატალიზატორებით პოლიმერიზაციის მექანიზმის კვლევისას მეტად ნაყოფიერს წარმოადგენს.

### პოლიმერიზაციის ჩატარების ხერხები

ცნობილია პოლიმერიზაციის შემდეგი ძირითადი ხერხები: ბლოკური პოლიმერიზაცია, პოლიმერიზაცია ხსნარში, ემულსიური პოლიმერიზაცია და პოლიმერიზაცია მყარ ფაზაში.

ბლოკური პოლიმერიზაცია ანუ პოლიმერიზაცია მასაში. მონომერის პოლიმერიზაციას კონდენსირებულ ფაზაში გამხსნელის გარეშე ეწოდება ბლოკური პოლიმერიზაცია ანუ პოლიმერიზაცია მასაში. პოლიმერიზაციის შედეგად წარმოიქმნება პოლიმერის მონოლითური მყარი მასა (ანუ ბლოკი), რომელსაც გააჩნია იმ ქურკლის ფორმა, რომელშიც ტარდებოდა რეაქცია.

ჩვეულებრივ ბლოკურ პოლიმერიზაციას ინიციატორების, უფრო ხშირად ორგანული ზეყანგების, თანაობისას ატარებენ. ბლოკში შეიძლება ჩატარდეს აგრეთვე თერმული და ფოტოქიმიური პოლიმერიზაცია. პოლიმერიზაციის მიმდინარეობასთან ერთად იზრდება გარემოს სიბლანტე და რთულდება სითბოს მიწოდება, რის შედეგადაც პოლიმერიზაცია სისტემის სხვადასხვა წერტილში სხვადასხვა ტემპერატურაზე მიმდინარეობს და სხვადასხვა მოლეკულური წონის მქონე პოლიმერი მიიღება. ამის თავიდან ასცილებლად ბლოკურ პოლიმერიზაციას ატარებენ დაბალი სიჩქარითა და მცირე მოცულობაში. გარდა ამისა პოლიმერიზატორიდან ბლოკის მოცილება და მისი გადაშეშავება დიდ სიძნელებთანაა დაკავშირებული. ამიტომ ბლოკური პოლიმერიზაცია მიზანშეწონილია იქნას გამოყენებული, როდესაც მიღებული ბლოკი რომელიმე რთული დამატებითი გადამშეშავების გარეშე საექსპლოატაციოდ გადაეცემა. ბლოკური წესით ღებულობენ გამჭვირვალე ორგანულ მინას სტიროლისა და მეთილმეტაკრილატისაგან, მონომერის ჩასხმით ფორმაში, რომელიც მზა ნაწარმს უნდა მიეცეს.

ბლოკურ პოლიმერიზაციას ამჟამად ტექნიკაში იშვიათად იყენებენ.

**პოლიმერიზაცია ხსნარში.** პოლიმერიზაციას ხსნარში ატარებენ ორი ხერხით: ე. წ. „ლაქური“ ხერხის დროს გარემოდ გამოიყენება გამხსნელი, რომელშიც იხსნება როგორც მონომერი, ისე პოლიმერი. მიღებული პოლიმერის ხსნარს გამხსნელში — „ლაქს“ — იყენებენ სხვადასხვა მიზნებისათვის, ან მისგან გამოყოფენ პოლიმერს დალექვით ან გამხსნელის აორთქლებით.

მეორე ხერხით პოლიმერიზაციას ატარებენ ხსნარში, რომელშიც იხსნება მონომერი, ხოლო პოლიმერი არ იხსნება. პოლიმერი წარმოქმნისთანავე მყარი სახით გამოილეკება და შეიძლება გაფილტვრით იქნას მოცილებული.

ხსნარში პოლიმერიზაციის დროს რეაქციის ტემპერატურა ადვილად რეგულირდება, მაგრამ მონომერის კონცენტრაციის შემცირების შედეგად მცირე მოლეკულური წონის პოლიმერები მიიღება. ეს განსაკუთრებით შეიმჩნევა გარდაქმნის დროს სტადიებზე, როდესაც შესაძნელებად მცირდება საწარმოო გარემოში მონომერის კონცენტრაცია. ხსნარში პოლიმერიზაციის დროს პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირება აგრეთვე ჯაჭვის გადაცემის რეაქციაში გამხსნელის მონაწილეობის შედეგადაა შესაძლებელი. ხსნარში უმთავრესად კატალიზურ პოლიმერიზაციას ატარებენ.

**ემულსიური პოლიმერიზაცია.** პოლიმერიზაცია ემულსიაში სინთეზური პოლიმერების მიღების ყველაზე გავრცელებულ სამრეწველო მეთოდს წარმოადგენს. შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე ემულსიური პოლიმერიზაცია დიდი სიჩქარით მიმდინარეობს, რაც საშუალებას იძლევა მაღალი საშუალო მოლეკულური წონისა და შედარებით დაბალი პოლიდისპერსიულობის ხარისხის პოლიმერი იქნას მიღებული.

ემულსიაში პოლიმერიზაციის დროს დისპერსიულ გარემოდ ჩვეულებრივ წყალს იყენებენ, ამზადებენ 30—60% მონომერის შემცველ ემულსიებს. ასეთი



ემულსიები არამდგრადია და ამიტომ სისტემაში შეყავთ ემულგატორი, რომელაც წყალში მონომერის ემულგირებას აუმჯობესებს და ზრდის ემულსიის სტაბილურობას. წყალში მონომერის ემულსიის მომზადების ხერხისა და პოლიმერიზაციის ჩატარების პირობების მიხედვით განსხვავებენ საკუთრივ ემულსიურ (ლატექსურ) პოლიმერიზაციას და სუსპენზიურ (წვეთურ) პოლიმერიზაციას.

ემულსიური პოლიმერიზაციის დროს ემულგატორად უფრო ხშირად გამოიყენება საპონი — ტუტე მეტალების ოლეატები, პალმიტატები, ლაურატები, არმატული სულფომჟავების ნატრიუმის მარილები, მაგალითად, დიზოზუტალნაფთალინმონოსულფომჟავას ნატრიუმის მარილი (ნეალი). ემულგატორის მოლექულა შედგება გრძელი არაპოლარული ნახშირწყალბადის ჯაჭვისაგან და პოლარულ კარბოქსილს ან სულფოგრუფს შეიცავს ემულგატორები ამკირებენ ზედაპირულ დაკომპლექსებას ნახშირწყალბადი-წყლის ფაზებში გაყოფის საზღვარზე, რითაც ააღვივებენ მონომერის ემულგირებას წყალში მონომერის წვეთებზე ემულგატორის ზედაპირული აფსკის წარმოქმნა ემულსიის სტაბილურობას ხელს უწყობს.

საპნის მოლექულურა ხსნალობა წყალში ძალიან მცირეა და: საპნის ძირითადი ნაწილი იმყოფება ხსნარში აგრეგირებულ მდგომარეობაში მიკელას სახით. მიცელებში საპნის მოლექულეობა ორატრატრებელია პოლარული ნაწილით წყლის ფაზისაკენ, ხოლო ნახშირწყალბადურით — მიცელის შიგნით, რას შედეგადაც მაკელის შიგნით თითქოს იქმნება ნახშირწყალბადური ფაზა, რომელშიც იხსნება მონომერის ნაწილი. ამრიგად, მონომერის წყალში ემულგირების დროს წარმოიქმნება რთული სისტემა: საპნის და მონომერის მოლექულური წყალხსნარი (თუ მონომერი მცირედ მინც იხსნება წყალში), რომელიც შეწონილია წვეთები და საპნის მიცელები, რომლებშიც გახსნილია მონომერი.

ჩვეულებრივ ემულსიურ პოლიმერიზაციას ატარებენ წყალში ხსნადი ინაქიატორების — პერსულფატების, პერბორატების, წყალბადის ზეჟანგის თანაობისას. ძალიან ფართოდ გამოიყენება ემულსიურა პოლიმერიზაცია ჟანგვა-აღდგენითი მაინციტრებელი სისტემების თანაობისას (იხ. გვ 70), რომლებიც განსაკუთრებით ეფექტურია წყლის გარემოში.

ემულსიური პოლიმერიზაციის დროს სისტემაში ხშირად შეყავთ პოლიმერიზაციის პროცესის რეგულატორები და ბუფერული ნივთიერებები (ბიკარბონატები, ფოსფატები, აცეტატები) გარემოს მდმივი pH-ის წენარჩუნებისათვის, რომელიც ვავლენას ახდენს როგორც ემულსიის სტაბილურობაზე, ისე პოლიმერიზაციის კინეტიკაზე, განსაკუთრებით ჟანგვა-აღდგენითი მაინციტრებელი სისტემების გამოყენების შემთხვევაში.

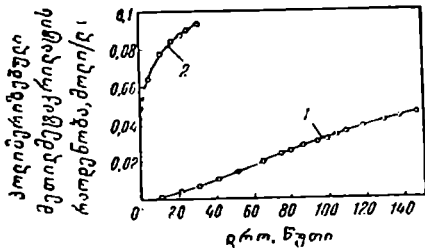
მთითებულ პირობებში პოლიმერიზაციის შედეგად მონომერის ემულსია გარდაიქმნება პოლიმერის წვრალ დისპერსიად — ლატექსად, რომელსაც ან უკულოდ იყენებენ გადამტრავებისათვის ან მისგან გამოყოფენ პოლიმერს.

პოლიმერიზაციის რეაქცია შეიძლება წარმართოს წყალში მონომერის მოლექულურ ხსნარში, მონომერის წვეთი — წყლის გაყოფის ზედაპირზე, მონომერის

წვეთში, საპნის მიცელის ზედაპირზე ან ზიგნით, წარმოქმნილი პოლიმერული ნაწილაკების ზედაპირზე ან ზიგნით, რომლებიც მონომერშია გაჯირჭებული.

საკუთრივ ემულსიური პოლიმერიზაციის დროს, როდესაც მონომერი პრაქტიკულად უხსნადია წყალში, რეაქცია იქ უნდა დაიწყოს, სადაც მონომერისა და ინიციატორის კონცენტრაცია ყველაზე დიდია. პოლიმერიზაციის საწყის სტადიაზე ამ პირობებს აკმაყოფილებს საპნის მიცელები, რომელთა ნახშირწყალბადურ ფაზაში გახსნილია მონომერის მნიშვნელოვანი რაოდენობა, ხოლო ზედაპირული შრე წყალში ხსნად ინიციატორს შეიცავს. ემულგატორის მიცელებში გახსნილი მონომერის პოლიმერიზაციასთან ერთად წარმოიქმნება პოლიმერული ნაწილაკები, რომლებიც შემოფარგლულია ემულგატორის ადსორბციული შრით. პოლიმერიზაციის განსაზღვრულ სტადიაზე (მონომერის 13—20% გარდაქმნისას) ემულგატორის მიცელები მთლიანად ქრება და მთელი ემულგატორი პოლიმერული ნაწილაკების ზედაპირზე ადსორბციულ შრეებში გადადის. პოლიმერული ნაწილაკები შეიწოვენ მონომერს, რომლის რაოდენობა პოლიმერიზაციის შესაბამისად განუწყვეტლავ ივსება ემულგირებული მონომერის წვეთებიდან დიფუზიის გზით.

მონომერში უხსნადი ინიციატორის მცირე კონცენტრაციის გამო მონომერის წვეთებში პოლიმერიზაცია მხოლოდ უმნიშვნელო ხარისხით მიმდინარეობს. ამიტომ



ნახ. 11. მეთილმეტაკრილატის ემულსიური პოლიმერიზაციის სიჩქარე ემულგატორის გარეშე და კალიუმპალმიტატის თანაობისას. ინიციატორი—კალიუმპერსულფატი (0.17%); ტემპერატურა 40°C; 1—ემულგატორის გარეშე, 2—კალიუმპალმიტატის 30%-იან ხსნარში.

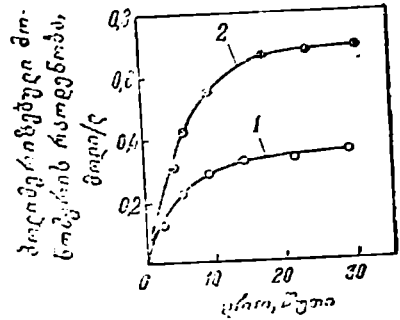
მონომერის დიფუზიის სიჩქარე წვეთებიდან აქარბებს მისი პოლიმერიზაციის სიჩქარეს წვეთებში. ამრიგად, ემულსიაში მონომერის წვეთები თითქოს რეზერვუარს წარმოადგენს, რომლიდანაც მონომერი დიფუნდირდება ჯერ ემულგატორის მიცელებში, ხოლო შემდეგ პოლიმერულ ნაწილაკებში.

ემულსიური პოლიმერიზაციის კინეტიკის გამოკვლევები გვიჩვენებენ, რომ ემულგატორის როლი არ შემოიფარგლება მხოლოდ ემულსიის სტაბილიზაციით. ემულგატორი ძლიერ გავლენას ახდენს უშუა-

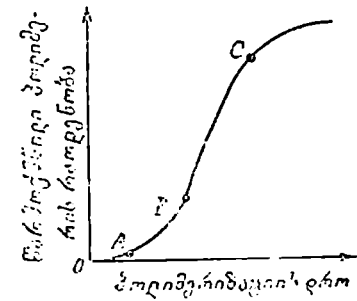
ლოდ პოლიმერიზაციაზე, რითაც მნიშვნელოვანი ხარისხით განსაზღვრავს ამ პროცესის მექანიზმს. ემულგატორის კონცენტრაციის გადიდებით პოლიმერიზაციის სიჩქარე იზრდება (ნახ. 11 და 12). ინიციატორის წყალხსნარში უხსნადი მონომერები ემულგატორის გარეშე არ პოლიმერიზდება. ემულგატორის მუდმივი კონცენტრაციის დროს პოლიმერიზაციის სიჩქარე იზრდება წყლის ფაზის ნახშირწყალბადურთან ფარდობის გაზარდით, რაც, ალბათ, სისტემაში ემულგატორის მიცელების რიცხვის ზრდასთანაა დაკავშირებული.

ემულსიაში შეწონილი ნაწილაკების ჯამური ზედაპირი ემულგატორის რაოდენობაზეა დამოკიდებული, რამდენადაც ემულგატორის რაოდენობა პოლიმერიზაციის დროს მუდმივი რჩება, მუდმივად შენარჩუნებულია ნაწილაკების ჯამური ზედაპირიც. მაგრამ სისტემაში ნაწილაკების რაოდენობა და მათი ზომა პოლიმერიზაციის პროცესში განუწყვეტლივ იცვლება. გარდაქმნების ადრეულ სტადიებზე, როდესაც საბონი ჯერ კიდევ მიცელის სახით იმყოფება, პოლიმერული ნაწილაკების რიცხვი მკვეთრად იზრდება, რადგანაც მიცელებში განუწყვეტლივ წარმოიქმნება ახალი პოლიმერული ნაწილაკები. მაგრამ პოლიმერული ნაწილაკების საერთო წონა ამ დროს უნაიპვეულოდ იზრდება. ემულგატორის მიცელების მასობის შემდეგ ნაწილაკებია რაცხე არ იზრდება, მაგრამ მატულობს მათი წონა და მოცულობა. პოლიმერიზაციის შესაბამისად ნაწილაკების მოცულობა აღწევს განსაზღვრულ სიდიდეს, რომლის დროსაც ნაწილაკების ზედაპირი ემულგატორით მთლიანად არ არის დაფარული. ამას

ცალკეული ნაწილაკების შეწყებამდე მუყაყართ. ამრიგად, პოლიმერიზაციისას პოლიმერული ნაწილაკების ზედაპირის ზრდა კომპენსირდება ნაწილაკების რიცხვის შემცირებით, მათი შეწყებების შედეგად, ხოლო სისტემაში ნაწილაკების ჯამური ზედაპირი მუდმივი რჩება.



ნახ. 12. ემულგატორის კონცენტრაციაზე შეთიღებუქარილადის ემულსიური პოლიმერიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება: 1—ემულგატორის კონცენტრაცია 0,38 მოლი/ლ; 2—ემულგატორის კონცენტრაცია 0,37 მოლი/ლ



ნახ. 13. ემულსიური პოლიმერიზაციის სიჩქარე

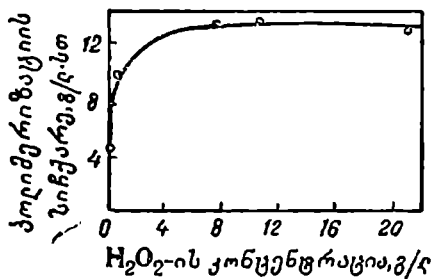
ემულსიური პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს მუდმივი სიჩქარით (ნახ. 13), რომელიც პოლიმერიზაციის დაწყებიდან გარკვეული დროის შემდეგ მყარდება (უბანი AB) და დაახლოებით მონომერის 50%-ით გარდაქმნადა (უბანი BC) შენარჩუნებული.

ემულგატორის კონცენტრაციისაგან პოლიმერიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება და რეაქციის სიჩქარის მუდმივობა სისტემაში ნაწილაკთა უცვლელი ჯამური ზედაპირის დროს მიუთითებს პოლიმერიზაციის პროცესში ნაწილაკების ზედაპირის მნიშვნელოვან როლზე და

საფუძველს გვაძლევს ვივარაუდოთ, რომ პოლიმერიზაცია წარმართება ემულგატორის მიცელის ზედაპირზე და ემულგატორის ადსორბციულ წრეებში პოლიმე-

რულ-მონომერული ნაწილაკების ზედაპირზე, ე. ი. იქ, სადაც ყველაზე დიდია როგორც მონომერის, ისე ინიციატორის კონცენტრაცია. რადგანაც პოლიმერიზაცია მომდინარეობს ნაწილაკების ზედაპირზე, დამოუკიდებლად იმისა, წარმოადგენს ეს ნაწილაკები ემულგატორის მიცელებს თუ მონომერში გაჯირჯებულ პოლიმერულ ნაწილაკებს. ემულგატორის გადასვლა ხსნარიდან (მიცელიდან) პოლიმერული ნაწილაკების ადსორბციულ წრებში პოლიმერიზაციის სიჩქარეზე არ ახდენს გავლენას.

ნაკლებად სააღბათოა ვარაუდი, რომ პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს ემულგატორის მიცელისა და პოლიმერულ-მონომერული ნაწილაკების მოცულობაში, რადგანაც ნაწილაკების ზიგნით ნახზირწყალბადურ ფაზაში გაუხსნელი ინიციატორის კონცენტრაცია ძალიან მცირეა. გარდა ამისა, თუკი პოლიმერიზაცია მოცულობაში წარიმართებოდა, ნაწილაკების ბუნებისა და რიცხვის ცვლილებასთან



ერთად უნდა შეცვლილიყო პოლიმერიზაციის სიჩქარეც.

პოლიმერიზაციის პროცესში ნაწილაკების ზედაპირის როლზე მიგვითითებს აგრეთვე ინიციატორის კონცენტრაციაზე რეაქციის სიჩქარის თავისებური დამოკიდებულება (ნახ. 14). პოლიმერიზაციის სიჩქარე ბატულობს ინიციატორის კონცენტრაციის გადიდებით განსაზღვრულ ზღვრამდე, რომელიც ნაწილაკების ზედაპირული შრეების ინიციატორით გაჯერებას შეესაბამება. ინი-

ნახ. 14. წყალხსნარში ემულსიური პოლიმერიზაციის სიჩქარეზე ინიციატორის კონცენტრაციის გავლენა

ციატორის კონცენტრაციის შემდგომი გადიდება პოლიმერიზაციის სიჩქარეზე პრაქტიკულად არ ახდენს გავლენას.

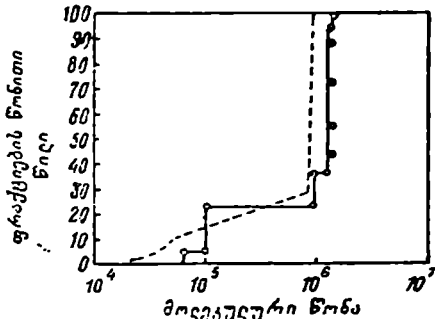
ემულსიური პოლიმერიზაციის გადიდებული სიჩქარე, პოლიმერის უფრო მაღალი საშუალო მოლეკულური წონა და მცირე პოლიდისპერსიულობა აიხსნება, ალბათ, ჯაჭვის გაწყვეტის რეაქციის სიჩქარის შემცირებით. ემულგატორის ადსორბციულ შრებში პოლიმერიზაციის დროს მზარდი რადიკალები, ალბათ, როგორცაა არიან ორიენტირებული ამ ზედაპირის მიმართ, რაც აძლეუბს მათ თავისუფალ გადაადგილებას და რადიკალების რეკომბინაციით ჯაჭვის გაწყვეტის ალბათობას ამცირებს. სავარაუდოა, რომ ჯაჭვის გაწყვეტა მიმდინარეობს ძირითადად მზარდი მაკრორადიკალების ახალ წარმოქმნილ რადიკალებთან დაჯახებისას. ემულსიური პოლიმერიზაციის ეს თავისებურება მოლეკულური წონით ერთგვაროვანი პოლიმერების მისაღებდ იქნა გამოყენებული. ასე, მაგალითად, სტიროლის ემულსიური ფოტოპოლიმერიზაციის დროს, ინიციატორის აზოიზობუტიროამიდის და ემულგატორის — ნატრიუმლაუჯილსულფატის თანამყოფობისას, მიღებულია პოლისტი-

როლი 100000—1 000 000 მოლეკულური წონით, რომელიც 50—75%, მონოდისპერსიულ პროდუქტს შეიცავს (ნახ. 15),

ასეთი ერთგვაროვანი პოლიმერების მისაღებად პოლიმერიზაციას სისტემის ულტრაიისფერი სინათლის პერიოდული შემოსხივებით ატარებენ. შემოსხივების მომენტში წარმოქმნილი თავისუფალი რადიკალები მონომერთან ურთიერთქმედებისას იწყებენ სარეაქციო ჯაჭვს, რომლის ზრდა შემოსხივების შეწყვეტის შემდეგაც გრძელდება. რამდენადაც ემუღსიური პოლიმერიზაციის დროს ჯაჭვის გაწყვეტა მზარდი რადიკალების რეკომბინაციის გზით გაძნელებულია, ჯაჭვის გაწყვეტისათვის საჭიროა ახალი რადიკალები, რომლებიც მხოლოდ შემდგომი შემოსხივებით წარმოიქმნებიან. შემოსხივების ყოველ პერიოდში პოლიმერული ჯაჭვების გაწყვეტა და ახალი სარეაქციო ჯაჭვების ინიცირება მიმდინარეობს. შემოსხივების შეწყვეტის პერიოდში ჯაჭვი იზრდება და ამ პერიოდის ხანგრძლივობა განისაზღვრება პოლიმერის მოლეკულური წონა. თუ სისტემას მკაცრად განსაზღვრული დროის შუალედებში შემოვსახივებთ, მაშინ მონოდისპერსიული მოლეკულური წონის პოლიმერი უნდა იქნას მიღებული. სინამდვილეში პროცესი მიმდინარეობს უფრო რთულად, რადგანაც ჯაჭვის გადაცემისა და მზარდი რადიკალების რეკომბინაციით ჯაჭვის გაწყვეტის რეაქტივების სრული გამორიცხვა დაბალ ტემპერატურაზე ( $0^{\circ}\text{C}$ ) კი ძალიან ძნელია. ამიტომ მთლიანად მონოდისპერსიული პოლიმერის მიღება ჯერჯერობით არ ხერხდება. კვლევის ამ ძალიან საინტერესო მიმართულების განვითარებამ შეიძლება უახლოესი პოლიმერპომოლოგების ნარევის მიღების მეთოდამდე მიგვიყვანოს.

წვეთური ანუ სუსპენზიური\* პოლიმერიზაცია საკუთრივ ემულსიურისაგან იმით განსხვავდება, რომ წყალში მონომერის უფრო უაქტიური ემულსია მიიღება. ინიციატორად იყენებენ ორგანულ ზეფანგებს ან აზო- და დიაზონაერთებს, რომლებიც იხსნებიან მონომერში.

ემულსიის მდგრადობის გასაძლიერებლად იყენებენ სტაბილიზატორებს—წყალში ხსნად პოლიმერებს, ისეთებს, როგორიცაა პოლივინილის სპირტი და ელატინი. მონომერის წვეთის სიდიდე არევის ინტენსივობასა და გამოყენებულ სტაბილიზატორზეა დამოკიდებული. პოლიმერიზაციის შედეგად ლბულობენ პო-



ნახ. 15. მოლეკულური წონის მიხედვით პოლისტარლის განაწილების მრუდი (წყვეტილით აღნიშნულია განაწილების თეორიული მრუდი)

\* ხშირად მას აგრეთვე გრანულურს. ბისერულს უწოდებენ.

ლიმერის სუსპენზიას ისე, რომ პოლიმერის ნაწილაკები (გრანულები) ამ შემთხვევაში მნიშვნელოვნად მსხვილია, ვიდრე ემულსიური პოლიმერიზაციის დროს. რამდენადაც ინიციატორი გახსნილია მონომერის წვეთში, პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს წვეთის მოცულობაში და ამიტომ სუსპენზიური პოლიმერიზაცია შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც წვეთური ბლოკური პოლიმერიზაცია. წვეთური პოლიმერიზაცია კონდენსირებულ ფაზაში პოლიმერიზაციის ძირითად კანონზომიერებებს ექვემდებარება.

პოლიმერიზაცია მყარ ფაზაში. მყარ ფაზაში მონომერის დნობის ტემპერატურაზე უფრო დაბალ ტემპერატურაზე მრავალი ნაერთი პოლიმერიზდება (მათ შორის ისეაუბიც, რომლებიც არ პოლიმერიზდებიან თხევად ფაზაში). მიუხედავად იმისა, რომ მყარ ფაზაში პოლიმერიზაციის მექანიზმი საკმაოდ არ არის შესწავლილი და ბევრ შემთხვევაში პოლიმერიზაციის ბუნებაც კი არ არის დადგენილი (იონური თუ რადიკალური), უკანასკნელ წლებში, მთელი რიგი გამოკვლევების შედეგად, შესაძლებელი გახდა პოლიმერიზაციის ამ მეტად საინტერესო სახის ძირითადი კანონზომიერებების დადგენა.

მყარ ფაზაში პოლიმერიზაციის ინიცირების მეთოდები უფრო შეზღუდულია, ვიდრე თხევად ფაზაში, რადგანაც მონომერების უმრავლესობა დაბალ ტემპერატურაზე კრისტალდება და ამიტომ გამორიცხულია სითბური აქტივაციის შესაძლებლობა. გაძნელებულია აგრეთვე ინიციატორის ან კატალიზატორის თანაბარი განაწილება მყარ ფაზაში. ამიტომ მყარ ფაზაში პოლიმერიზაციის ინიცირების ყველაზე გავრცელებულ მეთოდს რადიაციულ-ქიმიური მეთოდი წარმოადგენს (ზოგიერთ შემთხვევაში გამოიყენება ფოტოქიმიური ინიცირება). ინიციატორის თანაობისას მყარ ფაზაში პოლიმერიზაციის დროს იყენებენ აგრეთვე ძლიერ გაცივებულ ზედაპირზე მონომერისა და ინიციატორის ორთქლის ერთობლივი კონდენსაციის მეთოდს („მოლეკულური კონების“ მეთოდი).

მყარ ფაზაში პოლიმერიზაციის პროცესები, მათი ინიცირების მეთოდებისაგან დამოუკიდებლად, შეიძლება დაიყოს ნელი და სწრაფი პოლიმერიზაციის პროცესებად: პირველი მიმდინარეობს მცირე სიჩქარით, ვიდრე შესაბამისი მონომერის პოლიმერიზაცია თხევად ფაზაში, ხოლო მეორე (სწრაფი) ზოგიერთ შემთხვევაში აფეთქების სიჩქარეებს აღწევს.

ნელი პოლიმერიზაცია მყარ ფაზაში ჩვეულებრივ წარიმართება მნიშვნელოვნად უფრო დაბალ ტემპერატურებზე, ვიდრე მონომერის დნობის ტემპერატურა და უფრო მაღალზე, ვიდრე მინა—კრისტალის ფაზური გადასვლის ტემპერატურა. თუ მონომერი იმყოფება ამორფულ, მინისმაგვარ მდგომარეობაში (მაგალითად, ძლიერ გაცივებულ ზედაპირზე მონომერის ორთქლის დალექვის შემთხვევაში). ნელი პოლიმერიზაცია ჩვეულებრივ წარიმართება აქტივაციის ენერჯის მაღალი მნიშვნელობებით (~25 კკალ/მოლი).

ეს ალბათ იმით აიხსნება, რომ პოლიმერიზაცია მონომერის კრისტალურ მესერში ძაბვისა და დეფექტების წარმოქმნასთანა დაკავშირებული. უკანასკნელი,

თავის მხრივ, მონომერიდან პოლიმერზე გადასვლისას ატომთშორისი მანძილების ცვლილებითაა განპირობებული, რადგანაც პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს მონომერის შიგამოლეკულური ბმების გახსნის შედეგად, მაგალითად, უჯერი ნაერთების  $\pi$ -ბმების და პოლიმერის მაკრომოლეკულაში ახალი ბმების წარმოქმნით. პოლიმერიზაციის დროს ატომთშორისი მანძილების შეცვლა აუცილებლად იწვევს კრისტალში ძაბვასა და დეფექტებს. წარმოქმნილი დეფექტები ახელდებენ, ხოლო ზოგჯერ წყვეტენ ჯაჭვის ზრდას. ზრდის გასაგრძელებლად აუცილებელია კრისტალის დეფექტების მოცილება რაც შეიძლება მიღწეულ იქნას მოლეკულათა ზოგიერთი ვადაჯგუფებით, რომელიც, ალბათ, აქტივაციის მაღალ ენერგიას საჭიროებს და ალმიტირებს პოლიმერიზაციის სიჩქარეს.

კრისტალური მესერის დეფექტების ასეთი „მკურნალობა“, ცხადია, კრისტალების ზედაპირზე ან ბზარების ადგილებზე ადვილად უნდა განხორციელდეს, ამიტომ წელი პოლიმერიზაცია, როგორც ეს ექსპერიმენტულად რენტგენოსკოპიის მეთოდითა და ელექტრონულ და ოპტიკურ მიკროსკოპებში პირდაპირი დაკვირვებით იყო ნაჩვენები, იწყება სწორედ ამ ადგილებში და შემდგომ უმთავრესად კრისტალ—პოლიმერის გაყოფის ზედაპირზე ვითარდება. ასეთი პოლიმერიზაციის სიჩქარე და სიღრმე, ალბათ, დეფექტების რიცხვსა და ხასიათზე იქნება დამოკიდებული, რომლებიც გააჩნდა მონომერის კრისტალურ მესერს პოლიმერიზაციამდე და წარმოიქმნა რეაქციის პროცესში. აგრეთვე იგი დამოკიდებულია მონომერის კრისტალურ მესერში და პოლიმერის მაკრომოლეკულაში ატომთშორისი მანძილების შესატყვისობაზე და შესაბამისად, პოლიმერიზაციის დროს ატომთშორისი მანძილების ცვლილებათა ხარისხზე.

თუ პოლიმერიზაციის პროცესი ატომთშორისი მანძილების მნიშვნელოვანი ცვლილებით მიმდინარეობს, პოლიმერული ფაზის ჩასახვა და პოლიმერიზაციის რეაქციის განვითარება ძალიან გაძნელებულია. მაგრამ ზოგჯერ რამდენიმე წერტილში დაწყებული პოლიმერიზაციის პროცესი პოლიმერ—კრისტალის გაყოფის საზღვარზე რეაქციის მიმდინარეობისათვის ქმნის ხელსაყრელ პირობებს.

იმ შემთხვევებში, როდესაც პოლიმერიზაციას თან ახლავს ატომთშორისი მანძილების მცირე ცვლილება, პროცესი შეიძლება წარიმართოს კრისტალური მესერის შიგნით და წარმოქმნილი მაკრომოლეკულები ორიენტირდებიან კრისტალის განსაზღვრული ღერძის გასწვრივ. ამას შემდეგ მიმდინარე ატომთშორისი მანძილების მცირე გადანაწილებასაც კი შეუძლია მიგვიყვანოს მესერში დეფექტებისა და ძაბვის წარმოქმნამდე, რომლებიც ახელდებენ შემდგომ პოლიმერიზაციას.

ტემპერატურაზე, რომელიც ახლოა ფაზური გადასვლის ტემპერატურასთან, მონომერის მოლეკულები ჯერ კიდევ ინარჩუნებენ მოწესრიგებულ განლაგებას, მაგრამ რამდენადმე მოძრავი ხდებიან და პოლიმერიზაციის დროს კრისტალში

წარმოქმნილი დეფექტები სწრაფად ლიკვიდირდება. ეს გაყინულ მონომერში წინააღმდეგობის გარეშე ჯაქვის სწრაფ ზრდას უზრუნველყოფს.

სწრაფი პოლიმერიზაცია უდიდესი სიჩქარით წარიმართება ტემპერატურებზე, რომლებიც ახლოა მონომერის დნობის ტემპერატურასთან, ხოლო ზოგიერთ შემთხვევაში მნიშვნელოვნად უფრო დაბალ ტემპერატურებზე, ვიდრე მონომერის დნობის ტემპერატურაა (ამორფული, მანისმაგვარი მონომერის კრისტალიზაცია). რადგანაც სწრაფი პოლიმერიზაცია მყარ ფაზაში აფეთქების სიჩქარით ინიცირების სხვადასხვა მეთოდებისას მიმდინარეობს (რადიაციული შემოსხივება, ინიციატორების ან კატალიზატორების შეყვანა), საფუძველი გვაქვს ვივარაუდოთ, რომ რეაქციის მაღალი სიჩქარე მონომერის კრისტალური მესრის სტრუქტურასთანაა დაკავშირებული. ნ. ნ. სემიონოვი თვლის, რომ იდეალურ კრისტალში მოლეკულათა ორიენტაციისა და ელექტრონული დონეების კოლექტივიზაციის შემწეობით აქტიური ნაწილაკი (რადიკალი ან იონი) თავისთან მონომერის ერთ მოლეკულას კი არ მიიერთებს, არამედ ერთბაშად მონომერების ჯაქვს ერთი სარეაქციო აქტის დროს და არ საჭიროებს აქტივაციის ენერგიას. ფაზური გადასვლის ტემპერატურასთან ახლო ტემპერატურებზე კიდევ შენარჩუნებულია მოლეკულის კრისტალური მესრის ორიენტაცია, ხოლო მოლეკულათა მომატებული ძვრადობა ხელს უწყობს კრისტალში ძაბვის ლიკვიდაციას, რომელიც წარმოიქმნება პოლიმერიზაციის დროს და რეაქციის განვითარებას აბრკოლებს.

პოლიმერიზაცია მყარ ფაზაში მაღალი სიჩქარით მიმდინარეობს, თუ მოლეკულათა ძვრადობის გადიდება სხვა მეთოდებითაც ხერხდება, მაგალითად, მკირე როოდენობა გამსხნელის დამატებით, რომელიც კრისტალების ზედაპირზე განაწილდება. ანალოგიური ეფექტი შეიმჩნევა კრისტალების მექანიკური მსხვრევის დროს, რასაც კრისტალი—პოლიმერის გაყოფის ზედაპირის გადიდებადვე მიეყვართ.

მყარ ფაზაში პოლიმერიზაციის სხვადასხვა მექანიზმები რეალიზდება. ზოგიერთ შემთხვევაში რეაქცია იონური მექანიზმით მიმდინარეობს. სხვა სისტემებისათვის საუარაუდლოა რადიკალური ან შერეული იონურ-რადიკალური მექანიზმი. სხვაზე მეტად შესწავლილია რადიაციული პოლიმერიზაცია, თუმცა დასკვნები ამ რეაქციის მექანიზმის შესახებ სხვადასხვაგვარია. საინტერესოა შევნიშნოთ, რომ რადიაციული პოლიმერიზაციისას მყარ ფაზაში ზოგიერთ შემთხვევაში შესაძლებელია მივიღოთ პოლიმერენი ბადალი მოლეკულური წონით, განსხვავებით იმავე ნივთიერებათა პოლიმერიზაციისა თხევად ფაზაში, რომელსაც მიეყვართ დაბალი მოლეკულური წონის პოლიმერების წარმოქმნამდე. რადიაციული პოლიმერიზაციის სიჩქარე მყარ ფაზაში ზოგჯერ მნიშვნელოვნად აღემატება მის სიჩქარეს თხევად ფაზაში. მყარ ფაზაში რადიაციული პოლიმერიზაციით მიღებულია აკრილისა და მეტაკრილის მჟავათა, მათი მეთილის ეთერების, ამიდებისა და ნიტრილების, ფორმალდეჰიდის, აცეტალდეჰიდის, ქლორ- და ბრომაცეტონის პოლიმერები.



ფაზური გადასვლების ტემპერატურების ახლოს პოლიმერიზაცია მაღალი სიჩქარით მიმდინარეობს აგრეთვე მონომერებისა და ლითონების (Mg, Zn, Cd, Ca, Hg), ლითონთა მარილების ( $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ) ან მათი ქანგეჯლების ( $\text{MoO}_3$ ) ორთქლთა ერთობლივი კონდენსაციისას ძლიერ გაციებულ ზედაპირზე ( $-190^\circ\text{C}$ -მდე). ამ დროს ზედაპირზე წარმოიქმნება გაყინული პოლიმერი, რომელშიც თანაბრად განაწილებულია ინიციატორი. პოლიმერიზაცია ლითონთა მარილებისა და ქანგეჯლების თანაობისას, ცხადია, მიმდინარეობს კატიონური მექანიზმით, ხოლო მონომერების პოლიმერიზაცია ლითონების თანაობისას, ალბათ (მაგალითად, Mg-თან) — ანიონურით.

სწრაფი პოლიმერიზაცია მყარ ფაზაში წარმართება აგრეთვე გაყინული მონომერის მექანიკური დისპერგირებისას მცირე რაოდენობა გამხსნელში.

კრისტალებში მონომერის მოლეკულების მოწესრიგებული განლაგების მიუხედავად, პოლიმერიზაციას კრისტალურ მდგომარეობაში ბევრ შემთხვევაში არ მიეყვართ სტერეორეგულარული პოლიმერების წარმოქმნამდე. ამის ერთადერთ მიზეზად, ალბათ, რეაქციის პროცესში მესრის რღვევა წარმოადგენს.

მყარ ფაზაში მონომერების არსული პოლიმერიზაციისას სტერეორეგულარული პოლიმერები მიიღება. შარდოვანა და თიოშარდოვანა ადვილად წარმოქმნიან კრისტალურ კომპლექსებს (სხვანაირად მათ ჩართულ ნაერთებს უწოდებენ) ნივთიერებებთან, რომელთა მოლეკულებს შესაბამისი ზომა და ფორმა გააჩნია. შარდოვანა და თიოშარდოვანა მსგავსი ნაერთების თანაობისას ისევე აირად კრისტალდებიან, რომ მათ კრისტალურ მესერში არის გრძელი არხები. ამ არხების კედლები წყალბადური ბმებით დაკავშირებული შარდოვანას მოლეკულების დახვეული სპირალისაგანაა აგებული. ამ არხების გასწვრე განლაგებულია ნივთიერებათა მოლეკულები, რომლებთანაც შარდოვანა და თიოშარდოვანა კომპლექსს წარმოქმნიან. ასეთ კომპლექსს იძლევიან ვინილისა და დივინილის რიგის ბევრი მონომერი. რადგანაც შარდოვანასა და თიოშარდოვანას კრისტალში მონომერის მოლეკულების განლაგება მოწესრიგებულია, ხოლო მოძრაობა შედარებით შეზღუდული, ამიტომ მაღალი ენერჯის გამოახივების მოქმედებისას მიმდინარეობს სტერეოსპეციფიკური პოლიმერიზაცია.

ასეთი მეთოდით ტრანს-1,4-პოლიბუტადიენი და ტრანს-1,4-პოლი-2,3-დიმეთილბუტადიენი იქნა მიღებული. იზოპრენი არ იძლევა კომპლექსებს არც შარდოვანასთან, არც თიოშარდოვანასთან.

მიღებულია აგრეთვე სტერეორეგულარული პოლივინილქლორიდი, პოლიაკრილონიტრილი და სხვა პოლიმერები. ამ დროს პოლიმერიზაცია შარდოვანას კრისტალური მესრის დაურღვევლად მიმდინარეობს და ყოველ არხში ერთი, შესაბამისად ორიენტირებული პოლიმერის ჯაჭვი წარმოიქმნება. პოლიმერიზაციის ამ მეთოდის გამოყენება არხის ზომებთან მონომერის მოლეკულების ზომებისა და ფორმის შესაბამისობის აუცილებლობითაა შეზღუდული. მაკალითად, აკრილმეჟავს

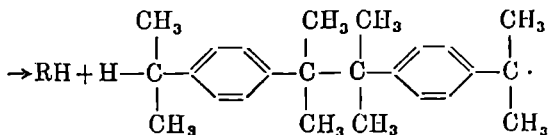
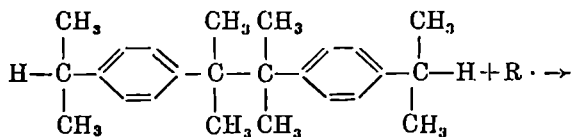
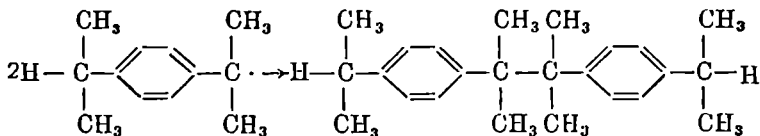
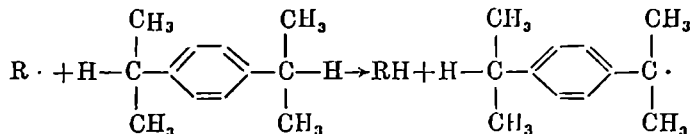
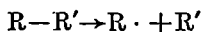
ზოგიერთი ეთერები წარმოქმნიან კომპლექსებს შარდოვანასთან, მაგრამ არ პოლიმერისდებიან.

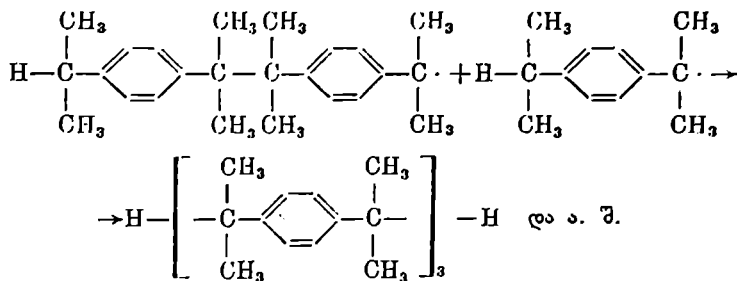
### პოლირეკომბინაციის რეაქცია

ჯაჭვური პოლიმერიზაციის დროს თავისუფალი რადიკალების რეკომბინაციის რეაქციას ჩვეულებრივ მზარდი პოლიმერული ჯაჭვის გაწყვეტამდე მივყავართ. რადიკალების არსებობისას რეკომბინაციის რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება პოლიმერები და რეაქცია ატარებს პოლირეკომბინაციის სახელწოდებას.

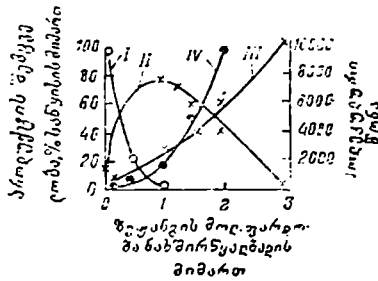
პოლირეკომბინაცია საფეხურებრივი მექანიზმით მიმდინარეობს, მაგრამ თავისი რადიკალური ბუნების გამო ამ ნაწილში განიხილება.

რადიკალების რეკომბინაციის გზით პოლიმერების სინთეზისათვის საწყისი ნივთიერებებად ალიფატური და არომატული ნაჯერი ნახშირწყალბადები ითვლება (რაც ანსხევეებს სინთეზის ამ ხერხს ყველა დანარჩენისაგან). რეკომბინაციის გზით პოლიმერების სინთეზის პრინციპი მდგომარეობს ნახშირწყალბადების თავისუფალ რადიკალებად გარდაქმნაში, შემდგომი მათი რეკომბინაციით. ეს შეიძლება მიღწეულ იქნას, მაგალითად, ნახშირწყალბადების პიროლიზის დროს ან ზეჟანგური ინიციატორების დაშლისას მიღებული რადიკალით ნახშირწყალბადზე ჯაჭვის გადაცემის გზით. უკანასკნელი მეთოდი ვ. ვ. კორშაკის მიერ თანამშრომლებთან ერთად იქნა დამუშავებული. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით (პ-დიიზოპროპილბენზოლის მაგალითზე):

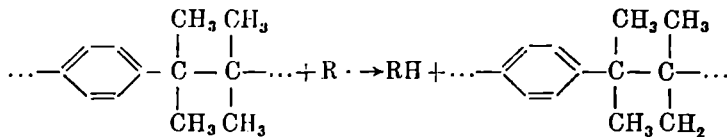




ნახ. 16. ზეიანგი: ნახშირწყალბადის თანაფარდობისაგან რეაქციის პროდუქტების შედგენილობისა და სხნადი პოლიმერის მოლეკულური წონის ცვლილება:  
 I—შეუცვლელი ნახშირწყალბადი; II—დაბალმოლეკულური პროდუქტები; III—მაღალმოლეკულური პროდუქტები (ბენზოლში სხნადი და უბნადი); IV—ბენზოლში სხნადი პოლიმერის მოლეკულური წონა

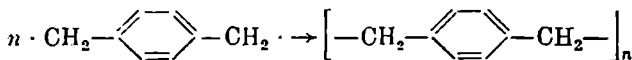


რეაქცია საფეხურებრივ მიმდინარეობს. ამ დროს სწრაფად ქრება მონომერი და რეაქციაში უკვე ღიმერები და ტრიმერები შედიან (ნახ. 16). ხაზოვანთან ერთად წარმოიქმნება სიერციითი პოლიმერის გარკვეული რაოდენობა, ალბათ, R · რადიკალის მიერ მეთილის ჯგუფის ნახშირბადის ატომზე ჯაჭვის გადაცემის ხარჯზე:

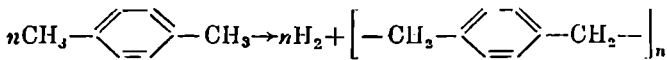


ამ სიერციითი პოლიმერის რაოდენობა ინიციატორის ბუნებაზეა დამოკიდებული. ასე, მაგალითად, ბენზოლის ზეიანგის თანაობისას რეაქციის ჩატარების დროს, სიერციითი პოლიმერი თითქმის არ წარმოიქმნება.

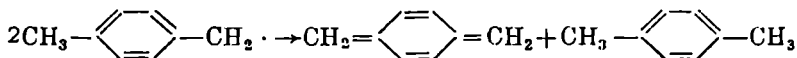
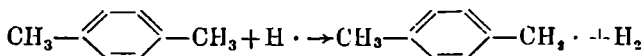
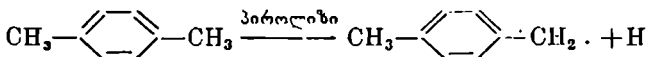
თხევად ან აირად ფაზაში პ-ქსილოლის პიროლიზისას პ-ქსილოლის ბირადიკალების რეკომბინაციის ხარჯზე სწრაფად წარმოიქმნება პოლიმერი:



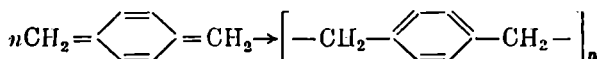
მაგალითად, ვაკუუმში პ-ქსილოლის ორთქლის პიროლიზის დროს პოლიპ-ქსილილენი იქნა წილებული:



პიროლიზის პროდუქტების  $-78^\circ\text{C}$ -მდე სწრაფი გააცივებისას მიიღება სტაბილური პ-ქსილოლის ბირადიკალები, რომლებიც იოდთან პ-ქსილილენიოიდის იძლევა, ხოლო  $20^\circ\text{C}$ -მდე გაცხელებისას პოლიმერიზდებიან (რეკომბინირდებიან) პ-ქსილილენში. პ-ქსილილენის ბირადიკალების მდგრადობა განპირობებულია, ალბათ, შუალედური კინოიდური სტრუქტურის წარმოქმნით. ვარაუდობენ, რომ რეაქცია შემდეგი სქემით მიმდინარეობს:



ხოლო შემდეგ მიღის პოლიმერიზაციის პროცესი პოლი-პ-ქსილილენის წარმოქმნით:



#### ლიტერატურა

1. Семенов Н. Н., Ценные реакции, Госхимтехиздат, 1934; Усп. хим. 5, 321 (1936); 20, 673 (1951).
2. Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
3. Burnett G. M., Mechanism of Polymer Reactions, N. Y.—London, 1954.
4. Bamford C. H., Bamford W. G., Jenkins A. D., Ouyen P. F., The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms, N. Y., 1958.
5. Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации. Изд. АН СССР, 1959; Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. А., Физика и химия макромолекул, изд. „Наука“, 1965.
6. Бильмейер Ф., Введение в химию и технологию полимеров, Издательств, 1958, стр. 219—284.
7. Никитина Г. С., Багдасарьян Х. С., в „Сборнике работ по радиационной химии“, Изд. АН СССР, 1956, стр. 18; Шапиро А., Химия и технология полимеров, № 1, 5 (1953).
8. Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И., Хим. наука и пром., 2 № 3, 280 (1957); Грищенко Г. М., Медведев С. С., ЖФХ, 30, 6, 138 (1956).
9. Гантмахер А. Р., Медведев С. С., в сб. „Исследование в области высокомолекулярных соединений“, Изд. АН СССР, 1949, стр. 53; ЖФХ, 22, 173 (1948); 25, 1928 (1951); 30, 1752 (1956); Хамман К., Химия и технология полимеров, № 3, 11 (1957).

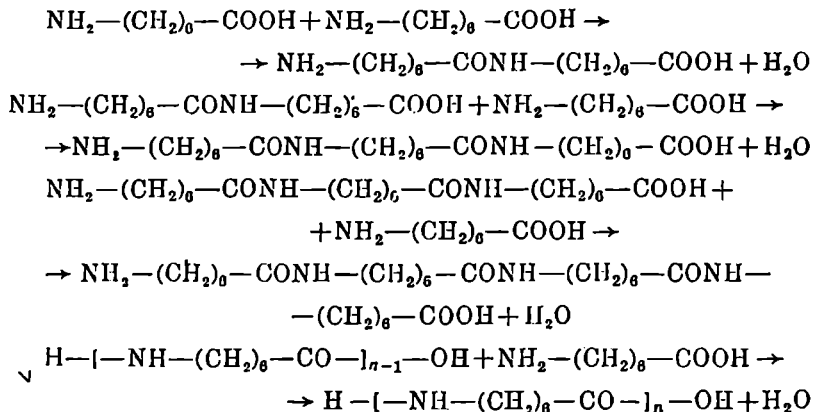
10. Циглер К., Хольцкамп Е., Бриль Н., Мартил Н., в кн. „Успехи химии и технологии полимеров“, Сборник 2, Госхимиздат, 1957, стр. 152.
11. Грамс Е., Граубе Е., в кн. „Успехи химии и технологии полимеров“, Сборник 2, Госхимиздат, 1957, стр. 562.
12. Natta G., Makromol. Chem., 16, 2, 212—257 (1955); J. Polymer Sci., 16, 82, 131 (1955); Natta Дж., Паскуони И., Джарцетти Е., Химия и технология полимеров, №1, 17 (1958); Natta Дж., Химия и технология полимеров, №1, 124 (1959); Стил К., Усп. хим., 27, 12, 1457 (1959); Fox T., Vooде W., Vratich S., Hugget C., Spell A., Stroupe J., J. Polymer Sci., 31, 173, (1958); Купер, Химия и технология полимеров, № 10, 3 (1962); Разводовский Е., Гусев М., Химия и технология полимеров, № 10, 71 (1963); Коршак В. В., Усп. хим. 29, 5 (9 (1960); Марвел, Химия и технология полимеров, № 7—8, 130 (1966).
13. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г., Сополимеризация, Издательство, 1953.
14. Шенкер А. П., Медведев С. С., ДАН СССР, 97, 1, 111 (1954); ЖФХ, 29, № 2, 250 (1917); Заболотская Е. В., Соболева И. Г., Маклецова Н. В., Медведев С. С., Коллоид. ж., 18, 420 (1956); Хомиковский П. М., Высокомолекуляр. соед., вып. 7, Госхимиздат, 1948, стр. 90; то же, вып. 8, 1949, стр. 70; Harkins W. D., Stears R. S., J. Chem. Phys., 14, 47, 214 (1946); 69, 1428 (1947); J. Chem. Phys., 15, 269 (1947); J. Polymer Sci., 5, 217 (1950).
15. Семенов Н. Н., Химия и технология полимеров, № 7—8, 15 (1960); Кабанов В. А., Зубов В. П., Жур. ВХО им. Менделеева, 7, № 2, 131 (1962); Мага, Химия и технология полимеров, № 3, 8 (1963); Окамура, Химия и технология полимеров, № 10, 23 (1963); Eastmond G. C., J. Appl. Chem., 13, № 5, 221 (1963); Каргин В. А., Кабанов В. А., Жур. ВХО им. Менделеева, 9, № 5, 662 (1964).
16. Ерусалимский Б. Л., Усп. хим., 32, 1455 (1963); Арест-Якубович А. А., Успехи химии полимеров, изд. „Химия“, 1966.
17. Басова Р. В., Арест-Якубович А. А., Соловьев Д. А., Десятова Н. В., Гантмахер А. Р., Медведев С. С., ДАН, 149, 1667 (1963).

### პოლიკონდენსაცია

პოლიკონდენსაცია ეწოდება რამდენიმე მოლეკულის შეერთების რეაქციას, რომელსაც თან ახლავს უმარტივესი ნივთიერებების—წყლის, სპირტის, ამიაკის, ქლორწყალბადისა და სხვათა გამოყოფა. კონდენსაციური პოლიმერის ელემენტური შედგენილობა, პოლიმერიზაციის პროდუქტებისაგან განსხვავებით, საწყის ნივთიერებათა ელემენტურ შედგენილობას არ ემთხვევა.

პოლიკონდენსაცია იმ ნაერთებისათვისაა დამახასიათებელი, რომლებიც თავიანთ შედგენილობაში ფუნქციონალურ ჯგუფებს შეიცავენ. ამ ჯგუფების ურთიერთქმედებისას გამოიყოფა მარტივი ნივთიერების მოლეკულა და მორეაგირე მოლეკულათა ნაშთების დამაკავშირებელი ახალი ჯგუფი წარმოიქმნება.

განვიხილოთ ეს პროცესი ღამინონანტმჟავის პოლიკონდენსაციის მაგალითზე, რომლის შედეგად მიიღება პოლიენანტამიდი:

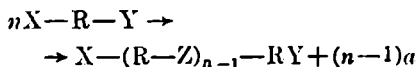


როგორც მოყვანილი სქემიდან ჩანს, კონდენსაციის ყოველი ელემენტარულ რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება სრულადად მდგრადი ნაერთი, რომლებსაც საწყ-

ყისი ნივთიერების ფუნქციონალობა გააჩნია. ამ დროს ჯაჭვის ზრდა შეიძლება წარმოებდეს, როგორც მონომერის მოლეკულის ურთიერთქმედებით პოლიმერის მოლეკულასთან, ასევე პოლიმერის მოლეკულათა ერთმანეთთან ურთიერთქმედების შედეგადაც.

მოლეკულური ჯაჭვის თანდათანობითი საფეხურებრივი ზრდა შეიძლება შევამჩნიოთ დროის მისხედვით მიღებული პოლიმერის მოლეკულური წონის გადიდებით (ნახ. 17).

პოლიკონდენსაციის პროცესს, რომელშიც ერთგვაროვანი მოლეკულები მონაწილეობენ, კომპოლიკონდენსაცია ეწოდება. საერთო სახით ეს პროცესი შეიძლება შემდეგი განტოლებით იქნას გამოსახული:



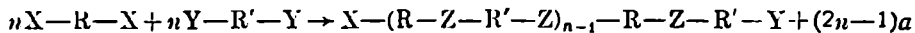
სადაც X და Y—საწყისი ნივთიერების ფუნქციონალური ჯგუფებია.

Z—მორეაგირე მოლეკულათა ნაშთების დამაკავშირებელი ჯგუფია.

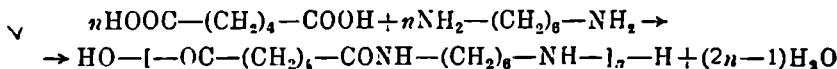
a—გამოყოფილი მარტივი ნივთიერების მოლეკულაა.

ასეთი რეაქციის ანალოგიურია ზემოთ მოყვანილი  $\alpha$  ამინოენანტმეაქვას პოლიკონდენსაცია.

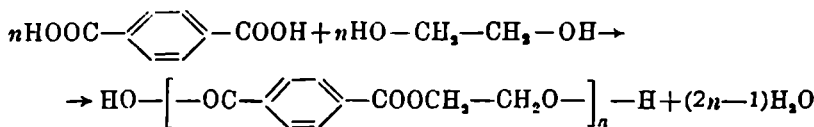
პოლიკონდენსაციის პროცესი, რომელშიც მონაწილეობენ არაერთგვაროვანი მოლეკულები, ატარებს ჰეტეროპოლიკონდენსაციის სახელწოდებას. ეს რეაქცია შეიძლება შემდეგი განტოლებით იქნას გამოსახული:



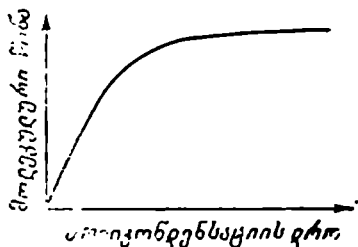
ასეთი რეაქციის მაგალითია ადიპინმეაქვისა და ჰექსამეთილენდიამინის პოლიკონდენსაცია, რომელსაც პოლიჰექსამეთილენდიამიდის წარმოქმნაზე მიეყვება:



ან კიდევ ტერეფთალმეაქვას პოლიკონდენსაცია ვთილენგლიკოლთან, რომლის შედეგადაც წარმოიქმნება პოლიეთილენტერეფთალატი:

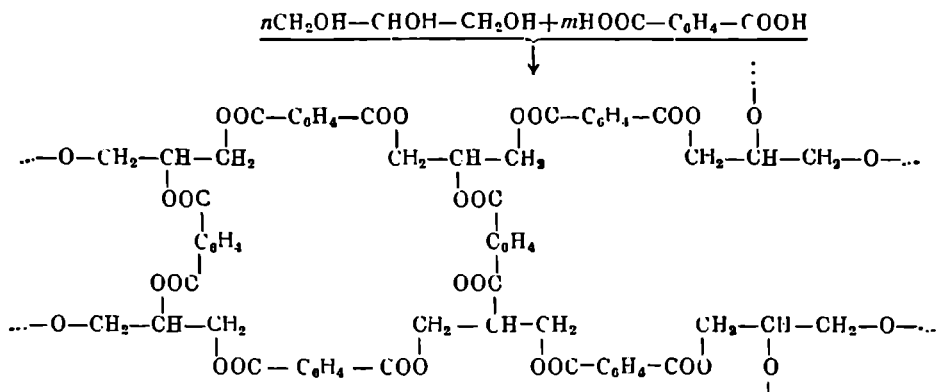


საწყისი ნივთიერებათა ეკვიმოლეკულური ფარდობისას ჰეტეროპოლიკონდენსაციის პროცესი მიმდინარეობს კომპოლიკონდენსაციის ანალოგიურად.



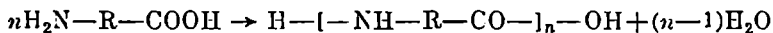
ნახ. 17. პოლიმერის მოლეკულური წონის დამოკიდებულება პოლიკონდენსაციის დროისაგან

ბიფუნქციონალური ნაერთების პოლიკონდენსაციის რეაქციას მიეყვარათ ხაზოვანი პოლიმერების წარმოქმნამდე. თუ ნაერთების ფუნქციონალობა ორზე მეტია, მაშინ პოლიკონდენსაციის შედეგად წარმოიქმნება პოლიმერები განტოტვილი და სივრცითი სტრუქტურით, თანაც რეაქციის მიმდინარეობის შესაბამისად მაკრომოლეკულის ფუნქციონალურ ჯგუფთა რიცხვი იზრდება. ეს პროცესი შეიძლება განვიხილოთ გლიცერინისა და ფთალმჟავის პოლიკონდენსაციის მაგალითზე:



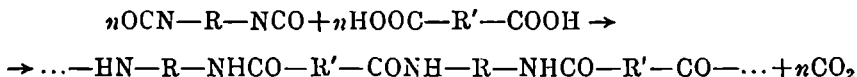
პოლიკონდენსაციის რეაქცია შეიძლება გამოყენებულ იქნას სხვადასხვა კლასის როგორც პეტროჯაჭვური, ისე კარბოჯაჭვური პოლიმერების სინთეზისათვის. ქვევით ჩამოთვლილია პოლიკონდენსაციის უმნიშვნელოვანესი რეაქციები.

### პოლიამიდების სინთეზი (პოლიამიდირება)



ამინოკარბონმჟავას ნაცვლად შეიძლება გამოყენებულ იქნას დიამინისა და დიკარბონმჟავას მარილი ან დიამინი და დიკარბონმჟავას სხვადასხვა წარმოებულები.

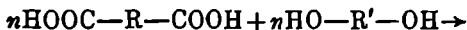
პოლიამიდები მიიღება აგრეთვე დიზოციანატების დიკარბონმჟავებთან ურთიერთქმედებით:



პოლიამიდებს გააჩნიათ ძალიან ძვირფასი ტექნიკური თვისებები და ფართოდ იყენებენ მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში.



რთული პოლიეთერების სინთეზი (პოლიეთერიფიკაცია)

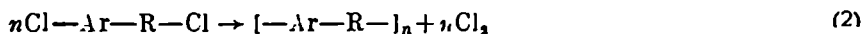
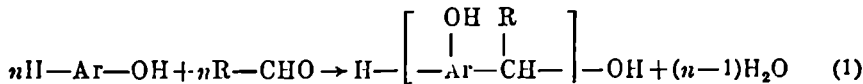


ამ რეაქციას პოლიეთერების წარმოქმნამდე მიეყვარათ, რომელთაგან არამატლული და უჭერი ორფუძიანი შეყვების, აგრეთვე ნახშირმკავესა და ფენოლების საფუძველზე მიღებულ პოლიეთერებს ყველაზე დიდი მნიშვნელობა აქვთ.

დიაკარბონშეყვების ნაცვლად შეიძლება მათი წარმოებულეები იქნას გამოყენებული.

პოლიალკილენფენილენების ანუ პოლიფენილენების სინთეზი

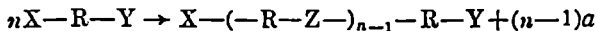
ეს რეაქციები სქემატურად შეიძლება შემდეგი განტოლებებით იქნას გამოსახული:



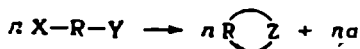
(1) რეაქციით მიიღება დენოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერები, (2) რეაქციას პოლიალკილენფენილენების წარმოქმნამდე მიეყვარათ. (3) რეაქცია ნაკლებადარის შესწავლილი, მაგრამ უკანასკნელ წლებში იგი წარმატებით იქნა გამოყენებული არომატული კარბოჯაქვერი პოლიმერების ახალი კლასის — პოლიფენილენების სინთეზისათვის.

### პოლიფუნქციონალური ნაერთების რეაქციის მიმართულება

მოლეკულაში ორი ან მეტი ფუნქციონალური ჯგუფის არსებობისას რეაქცია შეიძლება წარიმართოს მოლეკულათშორის პოლიკონდენსაციის პროდუქტების წარმოქმნით:

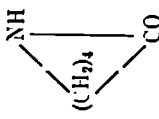
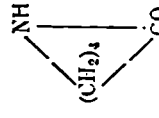
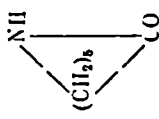
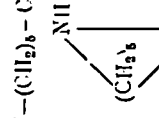
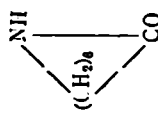


ან შიგამოლეკულურად ციკლების წარმოქმნით:

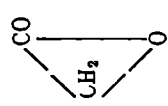
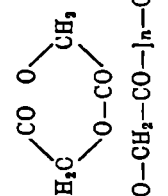
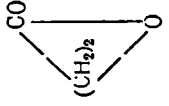
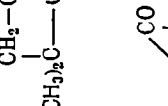

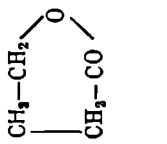


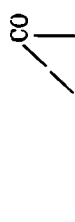
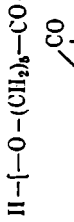

ამინომჟებების გარდაქმნა (კონდენსირებულ ფაზაში გახურება)

ამინომჟეა	ფუნქციონირების რიცხვი	მოსალოდნელი ციკლური ნაერთის ფორმულა	რეაქციის პროდუქტები		რეაქციის დახასიათება
			დასახელება	ფორმულა	
<p><b>α-ამინომჟებეა</b>  <math>\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}</math></p>	3		<p>დიეტაბოპე- რაზინი და და- ბალმოლეუ- ლური პილი- მერი</p>	 $\text{H}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{H}$	<p>დამერბაცია გენ- ფერიაზი ციკლ- წარმოქმნი და ერთ- დროული პოლიკონ- დენსაცია</p>
<p><b>β-ამინომჟებეა</b>  <math>\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}</math></p>	4		აკრილმჟეა	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	რეაქციის სპეციფი- კური კომპლარაცია ამინოს მოხლეჩით
<p><b>β-ამინომჟებეა</b>  <math>\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}</math></p>	4		პილიმერი	$\text{H}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}-\text{H}$	პოლიკონდენსაცია
<p><b>γ-ამინომჟებეა</b>  <math>\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}</math></p>	5		ჟ-ბუტერი- ლაქტამი		ციკლიზაცია

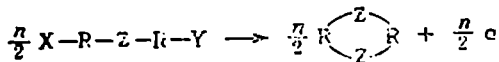
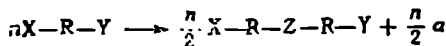
<p>ბ-ფენილალანინი</p> $H_2N-(CH_2)_4-COOH$	<p>6</p> 	<p>ბ-ფენილალანინი</p>		<p>ტკეზობილი</p>
<p>გამბოვილი</p> $H_2N-(CH_2)_6-COOH$	<p>7</p> 	<p>პოლიმერი და ε-კარბოქსი- ტამი</p>	$H- -NH-(CH_2)_6-CO- _n-OH$ 	<p>პოლიკონდენსეტი ერობილი ტკე- ლიზილი</p>
<p>ჟ-ალანინი</p>	<p>8</p> 	<p>პოლიმერი</p>	$H- -NH-(CH_2)_6-CO- _n-OH$	<p>პოლიკონდენსეტი</p>

ა.ოქსიმედიკების გარჯამა (კოჟუნსირებულ ფაზაში გახურება)

ოქსიდევა	მოსალოდნელი ოქსიდური ხაერ- თის ფორმულა	რეაქციის პროდუქტი		რეაქციის დახასიათება
		დასახელება	ფორმულა	
<p>3</p> <p>ა-ოქსიმედიკა (გლაიკოლის) <math>\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}</math></p>		<p>გლაიკოლიდი და პოლიმერი</p>	 $\text{H}-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}]_n-\text{OH}$	<p>ლიმერაზიცია გვეს- წვერიაში ოქსიდის წარმოქმნით და ერთ- დროულად პოლიკონ- დუსაცია</p>
<p>4</p> <p>ბ-ოქსიმედიკა <math>\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}</math></p>		<p>აკრილმედი</p>	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	<p>რეაქციის სპეციფი- კური მიმდინარეობა წყლის გათვალისწინებით</p>
<p>4</p> <p>ბ-ოქსიმედიკა <math>\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}</math></p>		<p>პოლიმერი</p>	$\text{H}-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}]_n-\text{OH}$	<p>პოლიკონდენსაცია</p>
<p>5</p> <p>გ-ოქსიმედიკა <math>\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}</math></p>		<p>გ-ბუტირო- ლაქტონი</p>		<p>ციკლიზაცია</p>

<p>ბ-ოქსიკვლეურიანმევა  <math>\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}</math></p>	<p>ბ-ვალერი-          ლაქტობი და          პოლიმერი</p>		<p>ტოკიოზეცია ერთ-          დროული პოლიკონ-          დენსაციით</p>
<p>გ-ოქსიკვლეურიანმევა  <math>\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}</math></p>	<p>პოლიმერი და          გ-ვალერი-          ტიზი</p>		<p>პოლიკონდენსაცია          ერთდროულად ტიკ-          ლიზაციით</p>
<p>გ-ოქსიკვლეურიანმევა  <math>\text{HO}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}</math></p>	<p>პოლიმერი</p>		<p>პოლიკონდენსაცია</p>

ზოგიერთ შემთხვევაში ციკლიზაციის რეაქცია შეიძლება დიმერის ან ტრიმერის სტადის წარმოქმნით მიმდინარეობდეს:



ციკლიზაციისა და ხაზოვანი პოლიკონდენსაციის რეაქციები ერთმანეთის კონკურენტებია და ციკლური ზონომერის, დიმერის, ტრიმერის ან პოლიმერის გამოწვევა ამ რეაქციების სიჩქარეთა ფარდობით განისაზღვრება.

პოლიფუნქციონალური ნაერთების რეაქციის მიმართულება ძირითადად ზონომერის მოლეკულის აგებულებით განისაზღვრება და გაცილებით ნაკლები ხარისხით დამოკიდებულია რეაქციის წარმართვის პირობებზე (ტემპერატურა, მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაცია).

X-R Y ნაერთების რეაქციის მიმართულებაზე ყველაზე დიდ გავლენას R რადიკალის ბუნება და აგებულება ახდენს. თუ რადიკალი მხოლოდ  $-CH_2-$  ჯგუფებისაგან შედგება, მაშინ განმსაზღვრელ ფაქტორად იქნება ამ ჯგუფთა რიცხვი, ე. ი. ფუნქციონალურ ჯგუფებს შორის მანძილი. ფუნქციონალურ ჯგუფებს შორის მანძილის ზრდა ციკლიზაციის ალბათობას ამცირებს და ხელს უწყობს პოლიკონდენსაციის საკონკურენტო რეაქციის მიმდინარეობას, რომლის სიჩქარე პირველ მიაზღობაში მოლეკულის შიგნით ფუნქციონალურ ჯგუფებს შორის მანძილზე არ არის დამოკიდებული.

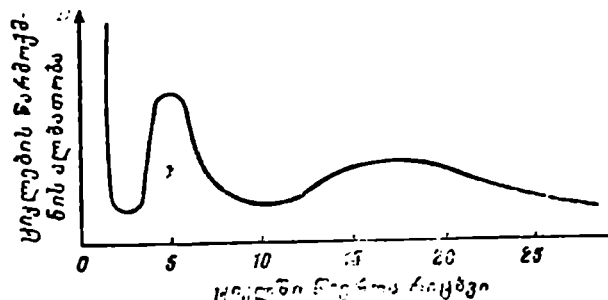
ზონომერის მოლეკულის აგებულების გავლენა ბიფუნქციონალური ნაერთების რეაქციის მიმართულებაზე ამინო- და ოქსიმჟავების მაგალითზე მე-11 და მე-12 ცხრილებშია ნაჩვენები.

როგორც მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, ციკლიზაცია რეაქციის ძირითად მიმართულებად იმ შემთხვევაში ითვლება, როდესაც უნდა წარმოიქმნას ხუთწევრიანი და ექვსწევრიანი ციკლები. α-ამინო- და α-ოქსიმჟავებისათვის, რომელთა ციკლიზაციისას სამწევრიანი ციკლის წარმოქმნაა მოსალოდნელი, რეაქციის ძირითადი მიმართულება დიმერიზაციაა, ექვსწევრიანი ციკლების შემდგომი წარმოქმნით. β-ამინო- და β-ოქსიმჟავებისათვის დამახასიათებელია რეაქციის თავისებური მიმდინარეობა β-ელიმინირების მექანიზმის მიხედვით ამოაციას ან წყლის მოხლეჩითა და უჯერი მჟავების წარმოქმნით. მაგრამ, როდესაც ელიმინირება შეუძლებელია იმის გამო, რომ α-ნახშირბადის ატომთან არ არის წყალბადის ატომი (β-ოქსი- და β-ამინოპივალინმჟავები), იმდინარეობს პოლიკონდენსაციის რეაქცია, მაგრამ ოთხწევრიანი ციკლების წარმოქმნა არ შეიძლება. ε-ამინო- და ε-ოქსიკაპრონმჟავებისათვის რეაქცია ორი მიმართულებით მიმდინარეობს: შეიძლება ციკლის

წარმოქმნა და პოლიკონდენსაცია, წ-მინო- და წ-ოქსიენანტმეყვეების შემთხვევაში მხოლოდ პოლიკონდენსაციას აქვს ადგილი. რვაწევრიანი ციკლი არ წარმოიქმნება.

ციკლური ნაერთების თეორიის თანახმად, ბიფუნქციონალური ნაერთების ციკლიზაციის ალბათობა ციკლში და ღია ჯაჭვის მქონე ნაერთში ერთი და იგივე ბმის წარმოქმნის ენერგიათა შორის სხვაობით განისაზღვრება.

ციკლანების წარმოქმნის პროცესების შესწავლისას დადგენილი იყო, რომ უფრო ადვილად წარმოიქმნება ხუთ- და ექვსწევრიანი ციკლები (ნახ. 18). ნაკლები და მეტწევრიანი ციკლების წარმოქმნა გაინელებულია.



პოლონოვილის ციკლებს წარმოქმნა წყურთა სხვადასხვა რიცხვით

ბაიერის მიხედვით ციკლების სიბრტყითი მოდელების აგება გვიჩვენებს, რომ ნახშირბადის ნორმალური სავალენტო კუთხის ( $109^{\circ}28'$ ) დეფორმაციის სიდიდე მცირდება სამწევრიანიდან ხუთწევრიან ციკლამდე, ხოლო უფრო მეტწევრიან ციკლებზე გადასვლისას კვლავ უნდა გაიზარდოს.

ნახშირბადის ატომის სავალენტო კუთხეების დეფორმაცია დაკავშირებულია ენერგიის დახარჯვასთან, რამაც უნდა მიგვიყვანოს შესაბამის ღიაჯაჭვიან ნაერთთან შედარებით ციკლური ნაერთის ენთალპიის გადიდებად, ამიტომ ბაიერის მიხედვით ნახშირბადის ატომის სავალენტო ბმების ნორმალური მიმართულებიდან გადახრის ხარისხი შეიძლება ციკლური ნაერთების დაძაბულობის საზომად გამოდგეს. მრავალწევრიანი ციკლების სიბრტყითი აგებულებისას სავალენტო კუთხეების სულ უფრო მზარდი გადახრების შედეგად უნდა წარმოიქმნას ძალიან დიდი დაძაბულობა. ამასთან დაკავშირებით, ბაიერმა გამოთქვა ეკვივალენტი ციკლების არსებობის შესაძლებლობის შესახებ. მაგრამ ვ. ვ. მარკოვიცოვმა დაასინთეზა ციკლოჰექტანი და ციკლოჰექტანონი და ამით უარყო ბაიერის მოსაზრებები. მოგვიანებით, უმთავრესად რუჟიჩკას და ციგლერის შრომებში ნაჩვენებია იყო მრავალწევრიანი ციკლების დიდი რიცხვის სინთეზის შესაძლებლობა.

საკვსემ და მორმა გამოთქვეს მოსაზრება ხუთზე მეტწევრიანი ციკლის არა-

სიბრტყითი აგებულების შესახებ. ნახშირბადის ატომების ასეთი განლაგების დროს შეიძლება აგებულ იქნას ციკლური ნაერთების მოდელები, წვერთა რიცხვით ექვსი ან მეტი, რომლებშიც ნახშირბადის ატომის სავალენტო კუთხეები არ იქნება დეფორმირებული. მაგრამ შემდეგ ციკლანების დაწვის სითბოს განსაზღვრისას დადგენილი იყო, რომ  $\text{CH}_2$  ჯგუფზე მინიმალური დაწვის სითბო გააჩნია ციკლოჰექსანს. ციკლში წვერთა რიცხვის გადიდებით ან შემცირებით დაწვის სითბო  $\text{CH}_2$  ჯგუფზე იზრდება. შესაბამისად იცვლება ციკლის დაძაბულობაც, რადგანაც ციკლური ნაერთისა და მისი შესაბამისი ლია ჯაქვიანი ნაერთის დაწვის სითბოს სხვაობა ციკლების დაძაბულობის საზომს წარმოადგენს. ქვევით მოყვანილია მონაცემები ზოგიერთი ციკლების დაძაბულობის შესახებ.

წვერთა რიცხვი ციკლში	5	6	7	8
დაძაბულობა, კკალ/მოლ	5,1	1,3	5,0	8,0

დაძაბულობა, რომელიც ნახშირბადის ატომების არასიბრტყითი განლაგების მქონე ციკლებში წარმოიქმნება, ე. ი. ნორმალური სავალენტო კუთხიდან გადახრის გარეშე, არ შეიძლება ახსნილიყო საქსესა და მორის პოზიციებიდან. მოგვიანებით დადგენილ იქნა, რომ დაძაბულობის გარდა, რომელიც წარმოქმნილი იყო ნახშირბადის ატომების სავალენტო კუთხეების დეფორმაციის გამო (კუთხური დაძაბულობა), ციკლებში შეიძლება წარმოიქმნას ნეიტრალური ატომების დაძაბულობა, მაგალითად, წყალბადის ატომების ურთიერთგანზიდვის ხარჯზე. თუ ნახშირბადის სხვადასხვა ატომებთან დაკავშირებული წყალბადის ატომების ცენტრები განლაგებულია ისეთ მანძილზე, რომელიც წყალბადის ატომების ვან-დერ-ვალსის რადიუსების ჯამთან ახლოსაა, წარმოიქმნება ე. წ. ტორსიონული დაძაბულობა. ასეთი დაძაბულობა შეიძლება წარმოიქმნას ლიაჯაქვიანი ნაერთებშიც. თუ დაეუშვებთ ატომების სრულიად თავისუფალ ბრუნვას მარტივი ბმების ირაგლივ, მაშინ ადვილი წარაოსადგენია, რომ ჯგუფებისა და ატომების სხვადასხვა ურთიერთგანლაგებისას, აღნიშნული ბრუნვის პროცესში მოლეკულა იქნება დახასიათებული ენერჯიის სხვადასხვა დონით. ასე, მაგალითად, ეთანის მოლეკულაში მეთილის ჯგუფების ენერგეტიკულად ყველაზე უფრო ნაკლებად ხელსაყრელ მდგომარეობად ითვლება ისეთი, როდესაც ერთი მეთილის ჯგუფის წყალბადის ატომები მეორე მეთილის ჯგუფის წყალბადის ატომების მოპირდაპირედ არიან განლაგებული. ყველაზე უფრო ხელსაყრელია მდგომარეობა, რომლის დროსაც მეთილის ჯგუფები ერთმანეთის მიმართ  $60^\circ$ -ზეა მობრუნებული.

ატომების თავისუფალი ბრუნვის ალბათობა განისაზღვრება ყველაზე უფრო ნაკლებად და ყველაზე უფრო მეტად ხელსაყრელ ენერჯიათა შორის სხვაობით. თუ ენერჯიათა სხვაობა დიდია, მაშინ თავისუფალი ბრუნვა შეზღუდულია და მხოლოდ ერთ-ერთ ენერგეტიკულად ყველაზე უფრო ხელსაყრელ მდგომარეობასთან ნეიტრალური ატომების რხევა მიმდინარეობს. მაგრამ ტემპერატურის გადიდებით იზრდება თავისუფალი ბრუნვის ალბათობა და მოლეკულის სხვადასხვა ფორმებს



შორის ფარდობა იცვლება. თავისუფალი ბრუნვის ხარჯზე ერთმანეთში გარდამავალ მოლეკულათა ფორმებს, რომლებიც ენერჯის სხვადასხვა დონით ხასიათდება, კონფორმაციები ეწოდება.

ციკლური ნაერთების ენერგეტიკული დახასიათება ნახშირბადის ატომების სავალენტო კუთხეებზე დეფორმაციაზე და სხვადასხვა ნახშირბადის ატომებთან დაკავშირებული ნეიტრალური ატომების ურთიერთგანლაგებაზე დამოკიდებულია.

სამ-, ოთხ- და ხუთწევრიანი ციკლების სიბრტყითი აგებულებისას წყალბადის ატომების განლაგება ენერგეტიკულად ყველაზე უფრო ნაკლებ ხელსაყრელ მდგომარეობას პასუხობს. ამიტომ ამ ციკლების კუთხურ დაძაბულობას კიდევ ემატება ტორსიონური დაძაბულობა. ციკლოპენტანში ნახშირბადის რომელიმე ატომი ყოველთვის იმყოფება ციკლის სიბრტყის გარეთ, რასაც მიყვავართ კუთხური დაძაბულობის ერთგვარ გაზიდებამდე, მაგრამ ტორსიონურ დაძაბულობას მნიშვნელოვნად ამცირებს.

მიუხედავად იმისა, რომ ხუთზე მეტწევრიანი ციკლების ნახშირბადის ატომები განლაგებულია სიერცეში სავალენტო კუთხეების დაუმახინჩებლად, ყველა ციკლი წვერთა რიცხვით 7-დან 15-მდე დაძაბულია. ეს იმით აიხსნება, რომ მათში ნაწილობრივ წყალბადის ატომების ენერგეტიკულად არახელსაყრელი მდგომარეობაა განხორციელებული. გამონაკლისს წარმოადგენს ექვსწევრიანი ციკლები, რომლებიც თითქმის თავისუფალი არიან დაძაბულობისაგან. მათთვის შესაძლებელია ორი ფორმა: „ამბაზან-სა“ („ნავის“) და „სავარძლის“ ფორმა:



„ამბაზან“



„სავარძელი“

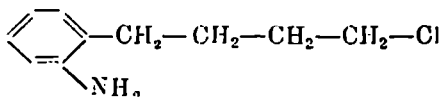
თუმცა ორივე ფორმა აგებულია ნახშირბადის ატომების სავალენტო კუთხეების შეუცვლელად, უფრო მდგრადად ითვლება სავარძლის ფორმა, რომელშიც ნახშირბადის სხვადასხვა ატომებთან დაკავშირებული წყალბადის ატომებს შორის მანძილი მაქსიმალურია. მიუხედავად იმისა, რომ 16-ზე მეტწევრიანი ციკლები დაძაბული არ არიან, ისინი ხუთ- და ექვსწევრიან ციკლებზე უფრო ძნელად წარმოიქმნებიან.

ბიფუნქციონალური ნაერთების ციკლიზაციისადმი უნარი დამოკიდებულია არა მარტო ციკლიზაციის დროს წარმოქმნილ დაძაბულობაზე, არამედ ფუნქციონალურ ჯგუფებს შორის მანძილზეც, მაშინ, როდესაც სამ- და ოთხწევრიანი ციკლების წარმოქმნის სიძნელე დამაკმაყოფილებლად აიხსნება აღმოცენებული დაძაბულობის დიდი სიდიდით, მრავალწევრიანი ციკლების წარმოქმნის სიძნელე ბიფუნქციონალური ნაერთის ფუნქციონალურ ჯგუფებს შორის დიდი მანძილითაა განპირობებული.

ამრიგად, ბიფუნქციონალური ნაერთების ციკლიზაციის უნარი წარმოქმნილი ციკლის დაძაბულობისა და ფუნქციონალურ ჯგუფებს შორის მანძილის ფუნქციად ითვლება. მანძილის გადიდება და დაძაბულობის გაზრდა აძნელებს ციკლიზაციას.

წოველივე ზემოთ თქმული ეხება ნაერთებს, რომელთა ფუნქციონალური ჯგუფები მხოლოდ მეთილენის ჯგუფებითაა გაყოფილი. ფუნქციონალურ ჯგუფებს შორის განსხვავებული ჯგუფების ან ატომების შეყვანით მოყვანილი კანონზომიერებები შეიძლება შეიცვალოს, თანაც ამ ცვლილების მიმართულება ყოველთვის არ შეიძლება ვიწინასწარმეტყველოთ.

გვერდითი ალიფატური რადიკალების შემცველ ბიფუნქციონალურ ნაერთებს, ალბათ, ციკლიზაციისადმი უფრო მეტი მიდრეკილება გააჩნიათ. ბენზოლის ბირთვში ფუნქციონალური ჯგუფების პარა-მდგომარეობაში განლაგებისას ციკლიზაცია შეუძლებელია; იგივე ფუნქციონალური ჯგუფების არსებობა ორთო-მდგომარეობაში ციკლიზაციას ხელს უწყობს. ასე, მაგალითად,  $\epsilon$ -ქლორპენტ.მეთილ.ანმინის  $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_5 - \text{Cl}$  გახურებისას წარმოიქმნება 10–12% ციკლური იმინი, 3-ამინო-2-ქლორეთილენ ენზალი  $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$  მხოლოდ ხაზოვან პოლიმერს იძლევა, ხოლო ო-ამინო-4-ქლორბუტილენბენზოლი



წარმოქმნის ციკლურ იმინს 100%-იანი გამოსავლით.

დაძაბულობის თეორიის განხილული დებულებები, რომლებიც იზოციკლურ ნაერთებს მიეკუთვნება, ერთი შეხედვით, შეიძლება მიღებულ იქნას აზოტისა და ენგზლის შექცეული ჰეტეროციკლებათვისაც, რადგანაც ამ ატომების ევექტური რადიუსი ნახშირბადის ატომის ევექტურ რადიუსთან ახლოსაა, ხოლო  $\text{>O}$  და

$\text{>NH}$  სავალენტო კუთხეები ახლოსაა ნახშირბადის სავალენტო კუთხესთან. მაგრამ ჰეტეროციკლურ ნაერთების დაძაბულობის რაოდენობითი თეორიისათვის საქირთა დიდი ექსპერიმენტული მასალის დაგროვება.

მონომერის კონცენტრაციის გავლენა რეაქციის მიმართულებაზე. მონომერის კონცენტრაციის შემცირებით სარეაქციო გარემოში მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ალბათობა მცირდება, მაშინ, როდესაც შიგამოლეკულური რეაქციის ალბათობა მუდმივი რჩება. დრო  $t_1$ , რომლის განმავლობაშიც საწყისი ნივთიერების საერთო  $a$  რაოდენობისაგან რაღაც  $x$  ნაწილი შიგამოლეკულურად შევა რეაქციაში, პირველი რიგის რეაქციის კინეტიკური განტოლებიდან განისაზღვრება

$$t_1 = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a-x} \quad (1)$$

და ნივთიერების კონცენტრაციაზე არ არის დამოკიდებული.

დრო  $t_2$ , რომლის განმავლობაშიც საწყისი ნეოთიერების იგივე ნაწილი რეაგირებს მოლეკულათშორის, მეორე რიგის რეაქციის კინეტიკური განტოლებიდან განისაზღვრება:

$$t_2 = \frac{1}{k_2} - \frac{x}{a(a-x)} \quad (2)$$

ე. ი. დრო  $t_2$  ნეოთიერების საწყისი კონცენტრაციის უქუპროპორციულია.

ამრიგად, საწყისი ნეოთიერების კონცენტრაციის შემცირება ხელს უწყობს ციკლიზაციის პროცესს. ამ დამოკიდებულების ექსპერიმენტულმა შესწავლამ გვიჩვენა, რომ განზავების შესამჩნევი ეფექტი მონომერის კონცენტრაციის 50—30% რიგიდან შემჩნევა.

ტემპერატურის გავლენა რეაქციის მიმართულებაზე. რეაქციის სიჩქარის განსაზღვრულ მეორე ფაქტორად ითვლება ტემპერატურა, რომელიც რეაქციის სიჩქარის კონსტანტასთან არენიუსის განტოლებითაა დაკავშირებული:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

პოლიკონდენსაციის  $k_p$  და ციკლიზაციის  $k_c$  რეაქციების სიჩქარეთა კონსტანტების ფარდობა განსაზღვრავს პოლიკონდენსაციის პროდუქტისა და ციკლური მონომერის გამოსავალთა ფარდობას მუდმივ  $T_1$  ტემპერატურაზე:

$$L_1 = \frac{k'_p}{k'_c} = \frac{A'_p}{A'_c} e^{\frac{E_c - E_p}{RT}} = \frac{A'_p}{A'_c} e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (4)$$

ტემპერატურის გადიდებათ  $T_2$  სიდიდემდე, ციკლური მონომერისა და პოლიმერის გამოსავალთა შეფარდება განისაზღვრება შემდეგი განტოლებით:

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{A'_p A''_c}{A'_c A''_p} e^{\frac{E_c - E_p}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (5)$$

რადგანაც წინაექსპონენციალური ფაქტორი  $A$  პირველ მიახლოებაში ტემპერატურაზე არ არის დამოკიდებული, ამიტომ

$$\frac{L_1}{L_2} = e^{\frac{E_c - E_p}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (6)$$

თუ ორივე რეაქციის აქტივაციის ენერგია ერთნაირია ( $E_c = E_p$ ), მაშინ  $L_1 = 1$  და ტემპერატურა გავლენას არ ახდენს რეაქციის მიმართულებაზე. თუ

$E_c > E_p$ , მაშინ ტემპერატურის გადიდებათ ფარდობა  $\frac{L_1}{L_2}$  ერთზე მეტი ხდება და

ციკლური მონომერის გამოსავალი ტემპერატურის გადიდებით იზრდება. აქედან გამომდინარეობს, რომ ტემპერატურის გაველნა რეაქციის მიმართულებაზე განისაზღვრება ციკლიზაციისა და პოლიკონდენსაციის რეაქციების აქტივაციის ენერჯიათა სხვაობით და ეს გაველნა მით უფრო ძლიერია, რაც მეტია ეს სხვაობა.

ციკლიზაციის რეაქციის აქტივაციის ენერჯია შედგება არა ნაკლებ ორი სიდიდისაგან: 1) ფუნქციონალური ჯგუფების ურთიერთქმედების რეაქციის აქტივაციის ენერჯიისაგან  $E_p$ , რომელიც ალბათ არ განსხვავდება ფუნქციონალური ჯგუფების მოლეკულათშორისო ურთიერთქმედების აქტივაციის ენერჯიისაგან; 2) აქტივაციის ენერჯიისაგან  $E_s$ , რომელიც უნდა გააჩნდეს მოლეკულას ფუნქციონალური ჯგუფების შიგამოლეკულური თანადარტყმისათვის და მეტად თუ ნაკლებად დაძაბული ციკლის წარმოქმნისათვის:

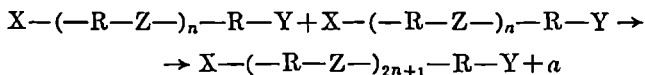
$$E_c = E_p + E_s$$

აქედან გამომდინარე, ციკლიზაციის რეაქციის აქტივაციის ენერჯია მეტი უნდა იყოს პოლიკონდენსაციის აქტივაციის ენერჯიაზე, რის გამოც ტემპერატურის გადიდება ყოველთვის ხელს უწყობს ციკლიზაციის რეაქციას.

ამრიგად, მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციის შემცირება და ტემპერატურის გადიდება ხელს უწყობს ციკლური მონომერის წარმოქმნასა და პოლიკონდენსაციის პროდუქტის გამოსავლის შემცირებას. მაგრამ გადაწყვეტი მნიშვნელობა აქვს საწყისი მონომერული ბიფუნქციონალური ნაერთის აგებულებას.

### პოლიკონდენსაციური წონასწორობა და პოლიმერის მოლეკულური წონა

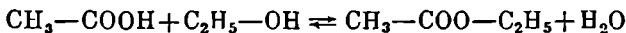
თუ ციკლების წარმოქმნის ალბათობა ნულის ტოლია, მაშინ მხოლოდ პოლიკონდენსაციის პროცესი მიმდინარეობს. პოლიკონდენსაციისას მოლეკულური ჯაჭვის ზრდა ფუნქციონალური ჯგუფების არსებობითაა განპირობებული. კონდენსაციის ყოველი ელემენტარული რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება სრულიად მტკიცე ნაერთები, რომლებიც შეიძლება გამოყოფილ იქნეს რეაქციის სფეროდან. მაგრამ ეს ნაერთები შეიცავენ რეაქციისუნარიან ფუნქციონალურ ჯგუფებს და შემდგომ კონდენსაციაში შეუძლიათ მონაწილეობა. ორი ასეთი მაკრომოლეკულის ურთიერთქმედებას მიუყვართ უფრო გრძელი ჯაჭვის წარმოქმნამდე, რომლის ფუნქციონალობა საწყისი მოლეკულების ფუნქციონალობისაგან არ განსხვავდება,



ამრიგად, შეიძლება შეგვექმნას წარმოდგენა, რომ კონდენსაციის დროს პოლიმერის მოლეკულური წონა უნდა გაიზარდოს უსასრულობამდე და ზღვარში მთელი მონომერი ერთ გიგანტურ მაკრომოლეკულად გარდაიქმნება. სინამდვილეში

კი მიიღება განსაზღვრული მოლეკულური წონის პოლიმერები. ეს იმით აიხსნება, რომ პოლიკონდენსაციის რეაქცია, როგორც ყველა კონდენსაციის რეაქცია, წონასწორულს წარმოადგენს.

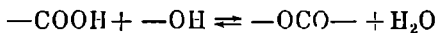
განვიხილოთ ეთილაკეტატის წარმოქმნის უმარტივესი მაგალითი:



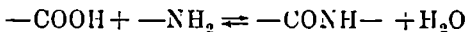
თუ სისტემიდან წყალს არ მოვაცილებთ, მაშინ რეაქცია ბოლომდე არ მიდის, არამედ შეწყდება, როდესაც მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაცია მიაღწევს რაღაც სიდიდეს, რომელიც წონასწორობის კონსტანტით განისაზღვრება:

$$K = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \quad (7)$$

მოცემული რეაქციისათვის დაძახდათებელი  $K$  სიდიდე სისტემის საბოლოო მდგომარეობას განსაზღვრავს. წონასწორობის კონსტანტა იცვლება მორეაგირე ფუნქციონალური ჯგუფების ბუნების შეცვლით, მაგრამ რადიკალის ხაზით არ არის დამოკიდებული\*. ამიტომ ქეთერიფიკაციის რეაქცია საერთო სახით შეიძლება წარმოდგენილ იქნას როგორც ფუნქციონალურ ჯგუფებს შორის რეაქცია



ან აზიდების წარმოქმნის შემთხვევაში:



შესაბამისად წონასწორობის კონსტანტა, მაგალითად, პოლიეთერიფიკაციის რეაქციის, შეიძლება შემდგენაირად იყოს გამოსახული:

$$K = \frac{C_{\text{—OCO—}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{—COOH}} \cdot C_{\text{—OH}}} \quad \text{ან} \quad K = \frac{C_Z \cdot C_a}{C_X \cdot C_Y} \quad /$$

{ პოლიკონდენსაცია მრავალსტადიური პროცესია, რომლის თითოეული სტადია ფუნქციონალური ჯგუფების ურთიერთქმედების ელემენტარულ რეაქციას წარმოადგენს. პოლიკონდენსაციის ყველა სტადიაზე წონასწორობის კონსტანტის  $K$ -ს მუდმივობა, ე. ი. მისი დანოუკიდებლობა ნაერთის მოლეკულური წონისაგან, რომლის შედგენილობაში მორეაგირე ფუნქციონალური ჯგუფი შედის, დამტკიცებულია მრავალრიცხოვანი ექსპერიმენტული მონაცემებით. ფლორიმ უჩვენა, რომ პოლიეთერიფიკაციის კინეტიკა მონოფუნქციონალური ნაერთების ეთერიფიკაციის კინეტიკის ანალოგიურია. პოლიეთილენტერეფთალატის წარმოქმნის რეაქციის წონასწორობის კონსტანტა 4,9 ტოლია (280° C-ზე) და პოლიმერის მოლეკულურ

\* ეთერიფიკაციის რეაქციის წონასწორობის კონსტანტის რადიკალის ბუნებისაგან დამოუკიდებლობა ჯერ კიდევ 1880—1.83 წწ. ნ. ა. მენშუტკინის მიერ იყო დამტკიცებული.

წონაზე არ არის დამოკიდებული, ამიძირების რეაქციის წონასწორობის კონსტანტა 305-ის ტოლია ( $260^{\circ}\text{C}$ -ზე). პოლიმერის ერთი პოლიმერპოპოლოგიური რიგის მაკრომოლეკულებში ბმებისა და ჩგუფების თვისებების მოლეკულური წონისაგან დამოუკიდებლობის პრინციპი საფუძვლად უთევს თანამედროვე მაღალმოლეკულური ნაერთების ქმნას) (გამონაკლისს წარმოადგენენ მხოლოდ ბმათა შეუღლებულის-ტენიანი პოლიმერები, გვ. 464).

პოლიმერის მაკრომოლეკულის წარმოქმნელ  $Z$  ბმებს, პოლიკონდენსაციისას გამოყოფილ უმარტივეს ნივთიერება  $a$ -ს და თავისუფალ ფუნქციონალურ  $X$  და  $Y$  ჩგუფებს შორის წონასწორობა განსაზღვრავს პოლიმერის მოლეკულურ წონას

$$nX - R - Y \rightleftharpoons X - (-R - Z -)_n - R - Y + (n-1)a$$

წონასწორობის გადაწევა კონდენსაციისას გამოყოფილი  $a$  ნივთიერების რეაქციის სფეროდან მოცილების გზით, ხელს უწყობს დიდი მოლეკულური წონის პოლიმერის მიღებას. თუ დაეუშვებთ, რომ პოლიკონდენსაციის რეაქციის ყველა სტადიაზე წონასწორობის კონსტანტა  $K$  მუდმივია, შეიძლება ვიპოვოთ დამოკიდებულება პოლიმერიზაციის მაქსიმალურ ხარისხსა  $P$ , წონასწორობის კონსტანტასა  $K$  და გამოყოფილი  $a$  მარტივი ნივთიერების მოლეკულათა რიცხვს შორის.

(რანდენადაც რეაქციის პროცესში მორეაგირე ჩგუფების საერთო რიცხვი უცვლელი რჩება, ამიტომ ამ ჩგუფებს კონცენტრაცია შეიძლება მათი რიცხვით იქნას შეცვლილი, შემოვიტანოთ შემდეგი აღნიშვნები:

$N_0$  — საწყისი ბიფუნქციონალური ნაერთის მოლეკულების რიცხვი, რომელიც  $X$  და  $Y$  ჩგუფების რიცხვის ტოლია.

$N$  — მაკრომოლეკულების რიცხვი, რომელიც რეაქციის ბოლოს  $X$  ჩგუფთა და  $Y$  ჩგუფთა რიცხვის ტოლია.

$N_a$  — წონასწორულ მდგომარეობაში  $a$  მარტივი ნივთიერების მოლეკულათა რიცხვია.

$N_Z = N_0 - N$  — წარმოქმნილი  $Z$  ბმების რიცხვი.

თუ პოლიკონდენსაციის პროდუქტში ყველა ბმა ტოლფასოვანია და მათი წარმოქმნისას წონასწორობის კონსტანტა მუდმივია, მაშინ

$$K = \frac{n_2 \cdot n_a}{n_1 \cdot n_1} = \frac{n_3 \cdot n_a}{n_1 \cdot n_2} = \dots = \frac{n_n \cdot n_a}{n_{n-1} \cdot n}$$

სადაც  $n_1$  — მონომერის მოლური წილია;

$n_2, n_3, \dots, n_n$  — დიმერის, ტრიმერის,  $n$ -მერის და ა. შ. მოლური წილია. მაშინ

$$K = \frac{(N_0 - N) N_a}{N^2} \quad (9)$$

(9) განტოლების მარჯვენა მხარის მრიცხველისა და მნიშვნელის  $N_0$ -ზე გაყოფით მივიღებთ:

$$K = \frac{\left( \frac{N_0 - N}{N_0} \right) \cdot \frac{N_a}{N_0}}{\left( \frac{N}{N_0} \right)^2} \quad (10)$$

აქ  $\frac{N_0 - N}{N_0} = n_z$  პოლიმერის ელემენტარულ რკვ ზე მოხული ბნების მოლური წილია;

$\frac{N_a}{N_0} = n_a$  — პოლიმერის ელემენტარულ რკვოლზე გამოყოფილი უმარტივესი ნივთიერების მოლუბის რაცხვი;

$\frac{N_0}{N} = \bar{P}$  — წარმოქმნილი პოლიმერის პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხი.

ამ ნიშნუვლობების (10) განტოლუბაში ჩასმით მივიღებთ:

$$K = \frac{n_z \cdot n_a}{\left( \frac{1}{\bar{P}} \right)^2} \quad (11)$$

11) განტოლუბის გარდაქმნით მივიღებთ:

$$\bar{P} = \sqrt[2]{\frac{K}{n_a}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n_z}} \quad (12)$$

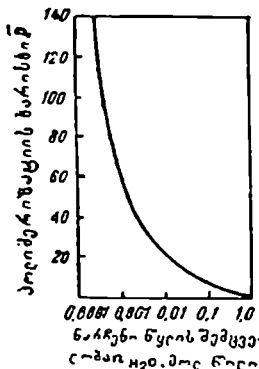
პოლიკონდენსაციის პროდუქტის საკმაოდ დიდი მოლუკულური წონისას  $n_z$  მნიშვნულობა უახლოვუბუბა ერთს, რადგანაც  $n_z = \frac{N_z}{N_0} = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0}$ , ხოლო ფარდობა  $\frac{N}{N_0}$  ძალიან მცირეა.

გატოლუბით  $\sqrt[2]{n_z} = 1$ , ვლუბულობთ მიახლოვუბულ გამოსახულებას პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხის წონასწორობის კონსტანტისა და რეაქციისას გამოყოფილი უმარტივესი ნივთიერების შემკველობისაგან პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხის დამოკიდებულებების გამოსახულებას (პოლიკონდენსაციური წონასწორობის განტოლუბა):

$$\bar{P} = \sqrt[2]{\frac{K}{n_a}} \quad (13)$$

( პოლიკონდენსაციის პროდუქტის პოლიმერიზაციის ხარისხი პირდაპირპროპორციულია კვადრატული ფესვისა წონასწორობის კონსტანტისა და უკუპროპორციულია კვადრატული ფესვისა რეაქციის დროს გამოყოფილი მარტივი ნივთიერების მოლური წილისა. )

ბიფუნქციონალური ნაერთებისაგან მაღალი მოლეკულური წონის პოლიმერის მიღებისათვის,  $K$ -ს მცირე მნიშვნელობისას, საჭიროა რეაქციის სფეროდან გამოყოფილი მარტივი ნივთიერების გულმოდგინედ მოცილება. ასე, მაგალითად, ეთერიფიკაციის რეაქციის დროს ( $K=4,9$ )  $\bar{P}=100$  პოლიეთერის მიღებისათვის, სისტემაში წონასწორობის მომენტისათვის დასაშვები ნარჩენი წყლის რაოდენობა პროცენტის მეთასედ ნაწილს შეადგენს (ნახ. 19). ამიღირების რეაქციის წონასწორობის კონსტანტა მნიშვნელოვნად დიდი და  $260^{\circ}\text{C}$ -ზე  $305$ -ს შეადგენს. ამ შემთხვევაში პოლიამიდის მიღებისათვის ( $\bar{P}=100$ ) სისტემა შეიძლება დაახლოებით  $0,5\%$  წყალს შეიცავდეს.



ნახ. 19. წყლის დარჩენილი რაოდენობისაგან პოლიმერის ხარისხის  $\bar{P}$  დამოკიდებულება

როზე მეტი ფუნქციონალობის ნაერთების პოლიკონდენსაციისას საკმაოდ დიდი მოლეკულური წონა შეიძლება მიღწეულ იქნას ფუნქციონალური ჯგუფების მაღალი შემცველობისას. ფუნქციონალური ჯგუფების მაღალი შემცველობა შეესაბამება უმარტივესი ნივთიერების მნიშვნელოვან წონასწორულ კონცენტრაციას, რომლის დაცვა არ არის ძნელი. ამიტომ საკმაოდ მაღალი მოლეკულური წონის პოლიმერი უფრო ადვილად მიიღება ფთალშეჯავს გლიცერინთან ან პენტაერიტორიტთან პოლიკონდენსაციით, ვიდრე ფთალის შეჯავს ეთილენგლიკოლთან ურთიერთქმედებისას.

ამრიგად, პოლიმერის მოლეკულური წონა, ისევე როგორც მისი ფრაქციული შედგენილობა, ითვლება წონასწორობის მდგომარეობის ფუნქციად.)

**მონომერის კონცენტრაციის გავლენა პოლიკონდენსაციის სიჩქარეზე და პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე.** წონასწორობის კონსტანტა მონომერის კონცენტრაციაზე არ არის დამოკიდებული, რადგანაც განზვევებით შესაბამისად იცვლება რეაქციაში მონაწილე ყველა კომპონენტის კონცენტრაცია. წონასწორობამდე მიყვანილი რეაქციისას პოლიმერის მოლეკულური წონა არ არის დამოკიდებული მონომერის კონცენტრაციაზე. პოლიკონდენსაციის სიჩქარე კი მორეაგირე ნივთიერებების კონცენტრაციის პროპორციულია. ამიტომ მონომერის კონცენტრაციის გადიდებით მცირდება დრო, რომელიც საჭიროა წონასწორობის მისაღწევად და მაქსიმალური მოლეკულური წონის პოლიმერის მისაღებად. |

**ტემპერატურის გავლენა პოლიკონდენსაციის სიჩქარეზე და პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე.** (პოლიკონდენსაციის რეაქციის სიჩქარე, როგორც ყველა ქიმიური რეაქციისა, ტემპერატურის გადიდებით იზარდება. პოლიმერის მაქსიმალური მოლეკულური წონის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება განისაზღვრება წონასწო-







ე. ი. ბიფუნქციონალური ნაერთის მოლეკლის რიცხვით, რომელიც მოლის მონოფუნქციონალური ნაერთის ერთ მოლზე. ასე, მაგალითად, ამინოენანტჩეყავს პოლიკონდენსაციისას 1% მოლი ერბომეყავს თანაობისას წარმოიქმნება პოლიმერი მაქსიმალური პოლიმერიზაციის ხარისხით 100, ხოლო 2% მოლი ერბომეყავს თანამყოფობისას პოლიმერის პოლიმერიზაციის მაქსიმალური ხარისხი 50-ის ტოლია. ეს წესი, რომელსაც ფუნქციონალური ჯგუფების არაეკვივალენტობის წესი ეწოდება, ვ. ვ. კორშაკის მიერ იყო გამოყვანილი.

პოლიკონდენსაციის პროდუქტის მოლეკულური წონაზე მონოფუნქციონალური ნაერთების მინარეგების გავლენა წონასწორობის კონსტანტასთან უშუალოდაა დაკავშირებული. მონოფუნქციონალური ნაერთის შეყვანისას, რომელიც ახდენს ერთ-ერთი ფუნქციონალური ჯგუფის ბლოკირებას, ამ ჯგუფების კონცენტრაცია მცირდება (და შესაბამისად მცირდება წონასწორობის კონსტანტის გამოსახულების მნიშვნელობა):

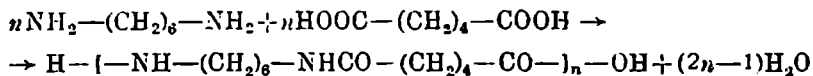
$$K = \frac{n_z \cdot n_o}{n_x \cdot n_y}$$

$K$ -ს მნიშვნელობის მუდმივობა საჭიროებს  $n_z$  მრიცხველის შემცირებას, ე. ი. პოლიკონდენსაციის პროდუქტის პოლიმერიზაციის ხარისხის შემცირებას.

პოლიკონდენსაციისას მონოფუნქციონალური ნაერთის დანატებით შეიძლება პოლიკონდენსაციის პროდუქტის მოლეკულური წონის რეგულირება. ასეთი მონოფუნქციონალური, რეაქციისუნარიანი ნაერთების დანატებებს ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზისათვის გამოსადეგი ოლიგომერების მისაღებად იყენებენ (იხ. გვ. 197).

პოლიმერის ერთ-ერთი ბლოკ ფუნქციონალური ჯგუფის ბლოკირების უნარის მქონე ნაერთს, რომელიც სარეაქციო გარემოში მისი მოლეკულური წონის რეგულირებისათვის შეყავთ, სტაბილიზატორი ეწოდება.

ფუნქციონალური ჯგუფების არაეკვივალენტობის წესი პეტეროპოლიკონდენსაციისას განსაკუთრებით უნა იქნას მხედველობაში მიღებული, რადგანაც, თუ რეაქციაში შედის ორი ნივთიერება სხვადასხვა სახელიანი ჯგუფებით, ერთ-ერთი კომპონენტის ქარბი რაოდენობა გამოდის მონოფუნქციონალური მინარეყას როლში. მაგალითად, თუ პოლიპენსამეთილენდიამიდის მიღებისას ჰექსამეთილენდიამინის და ადიპინმეყავს ავიღებთ ეკვივალენტური რაოდენობით, მაშინ რეაქცია პომოპოლიკონდენსაციის ანალოგიურად მიმდინარეობს:



მაგრამ თუ ჰექსამეთილენდიამინის მოლეკლის რიცხვი ტოლია  $n$ -ის, ხოლო ადიპინმეყავს მოლეკლის რიცხვი  $m$ -ის, თანაც  $m > n$ , მაშინ სისტემაში კარბოქსილის ჯგუფების სიჭარბეა, რომელიც მოქმედებს მონოფუნქციონალური ნაერთის ანალოგიურად და ხელს უწყობს პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირებას

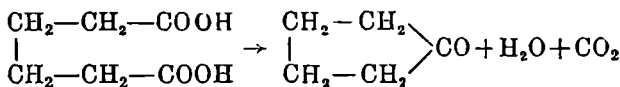
(ნახ. 21). ამ შემთხვევაში პოლიამიდის პოლიმერიზაციის ხარისხი სისტემაში მცირე რაოდენობის კომპონენტის მოლეზის რიცხვის მეორე კომპონენტის ჭარბი მოლეზის რიცხვთან ფარდობით განისაზღვრება:

$$\bar{P} = \frac{n}{m-n} \quad (16)$$

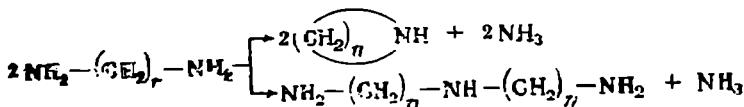
პოლიპექსამეთილენდიამიდის მიღებისას პოლიკონდენსაციისათვის ჩვეულებრივ იყენებენ დიამინისა და ადიპინმეჟავას წინასწარ მიღებულ მარილს (აჰ—მარილი), რომლის შედგენილობაში კომპონენტები მკაცრი ეკვივალენტური რაოდენობით შედიან.

პოლიკონდენსაციის ერთ-ერთი კომპონენტის დიდი სიჭარბით აგრეთვე იყენებენ ოლიგომერების მისაღებად. მაგალითად შეიძლება გამოდგეს ოლიგომერული პოლიეთერების მიღება ჭარბი გლიკოლის თანაობისას.

ზოგჯერ ფუნქციონალური ჯგუფების ფარდობა ფუნქციონალური ჯგუფების ნაწილის ქიმიური ცვლილების გამო ირღევეა, რაც ჩვეულებრივ მაღალ ტემპერატურებზე პოლიკონდენსაციის ჩატარების პირობებში სრულიად შესაძლებელია. ასე, მაგალითად, კარბოქსილის ჯგუფების კონცენტრაცია შეიძლება შემცირდეს ორფუძიანი მეჟეების დეკარბოქსილირებისას, რომლებიც ერთფუძიან მეჟეებად გარდაიქმნება, ან წყლის მოლეკულისა და ნახშირორჟანგის მოხლეჩით კეტონად გარდაიქმნება. ამის მაგალითია ადიპინმეჟავას ციკლოპენტანონად გარდაქმნა:

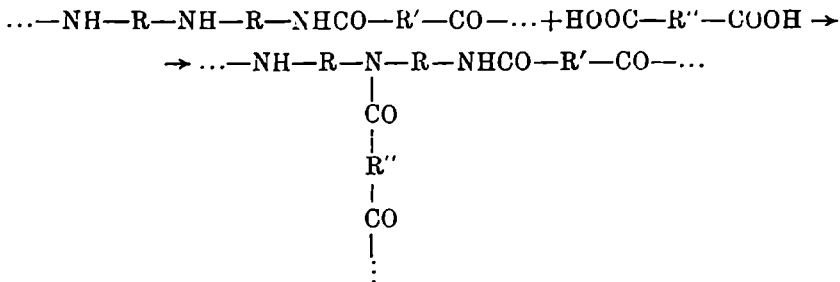


ამინოჯგუფების რაოდენობა შეიძლება შემცირდეს, რადგანაც დიამინებს შეუძლიათ ამიაკის მოხლეჩა, რომლის შედეგად ციკლური აგებულების ან ლია ჯაჭვის იმენები მიიღება:

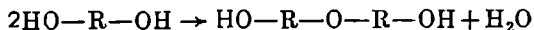


პილროქსილის ჯგუფების კონცენტრაციის შემცირება შეიძლება გამოწვეულ იქნას ორატომიანი სპირტების დეჰიდრატაციით და ა. შ.

ფუნქციონალური ჯგუფების ეკვივალენტური ფარდობის დაარღვევისა და პოლიმერის მოლეკულური წონის შესაბამისი შემცირების გარდა თანამდე რეაქციებს შეუძლიათ მაკრომოლეკულების სტრუქტურისა და შედგენილობის ცვლილებამდე მიგვიყვანოს. ასე, მაგალითად, წარმოქმნილ ლიაჯაქვიან იმინს შეუძლია პოლიკონდენსაციაში მონაწილეობა და მაკრომოლეკულის შედგენილობაში შესვლის შემთხვევაში იწვევს მისი აგებულების რეგულარობის დაარღვევას. პოლიმერის შედგენილობაში შესულ იმინოჯგუფს შეუძლია დაუქავშირდეს დიკარბონმეჯავას და მოგვეცეს გვერდითი ჯაჭვის დასაწყისი:



გლიკოლების დეჰიდრატაციისას მარტივი ეთერების წარმოქმნის გამო



შესაძლებელია რთული პოლიეთერის მოლეკულურ ჯაჭვში მარტივი ეთერული ბმის ჩართვა და ა. შ.

ჰერის ჟანგბადის თანაობისას შესაძლებელ თანამდე რეაქციების რიცხვი შეიძლება მნიშვნელოვნად გადიდდეს, განსაკუთრებით, თუ კომპონენტებს შორის უჯერი ნაერთები იმყოფება (როგორც მაგალითად, უჯერი პოლიეთერების მიღების დროს). ამიტომ პოლიკონდენსაციას ჩვეულებრივ ინერტული აირის გარემოში ატარებენ.

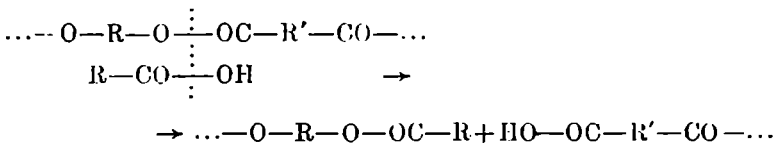
### დეტერმინაციის რეაქციები პოლიკონდენსაციის დროს

სხვადასხვა მეთოდებით და მათ რიცხვში პოლიკონდენსაციის მეთოდით მიღებული პოლიმერების დეტერმინაციის პროცესები დაწვრილებით იქნება განხილული (გვ. 334 და შემდეგ). აქ აუცილებელია მიუთითოთ მხოლოდ იმ რეაქციებზე, რომლებიც უშუალოდ თან ახლავს პოლიკონდენსაციას და ხსნიან ამ პროცესის შექანის მთელ სირთულეს.

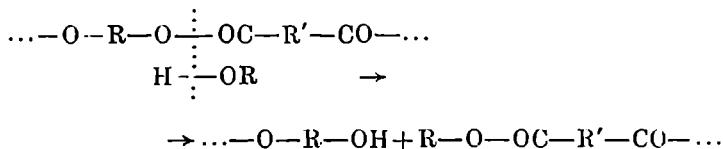
პოლიკონდენსაციის პროდუქტის ფრაქციული შედგენილობა, ისევე, როგორც მისი მოლეკულური წონა, სისტემის წონასწორული მდგომარეობით განისაზღვრე-

ბა. წონასწორობის მდგომარეობაში მოცემული პოლიმერკომპოლოგიური რიგის მაკრომოლეკულების ნარევის მოცემულ საშუალო მოლეკულური წონის დროს თავისუფალი ენერგიის მინიმუმი გააჩნია. წონასწორობის მიღწევამდე პოლიმერკომპოლოგების ნარევის ფრაქციული შედგენილობა ჯაჭვების გადაწარმოების სხვადასხვა რეაქციების შედეგად განუწყვეტლივ იცვლება. ამავ დროს კონდენსაციის რეაქციებთან ერთად, გამოყოფილი უმარტივესი ნივთიერების (მაგალითად, წყლის) გველენით და უმთავრესად საწყისი კომპონენტების მონაწილეობით, დესტრუქციის რეაქციები მიმდინარეობს. პოლიკონდენსაციის პროცესში მიმდინარე დესტრუქციის რეაქციები ვ. ვ. კორშაკის მიერ დაწერილებით იყო გამოკვლეული. ასე, მაგალითად, მან დაადგინა, რომ პოლიეთერების სინთეზისას ჰიდროლიზთან ერთად შეიძლება მიმდინარეობდეს გადაეთერების რეაქცია, ხოლო პოლიამიდების სინთეზისას კი—გადაამიდრების რეაქცია.

პოლიეთერების გადაეთერების რეაქციები შეიძლება მიმდინარეობდეს საწყისი კომპონენტების—მჟავის ან სპირტის მოქმედებით, შიგამოლეკულურად—მაკრომოლეკულების ბოლო ჯგუფების მოქმედებით, აგრეთვე ეთერის ჯგუფების მიმოცვლითი რეაქციის შედეგად. მჟავას მოქმედებისას მიმდინარეობს აციდოლიზის რეაქცია

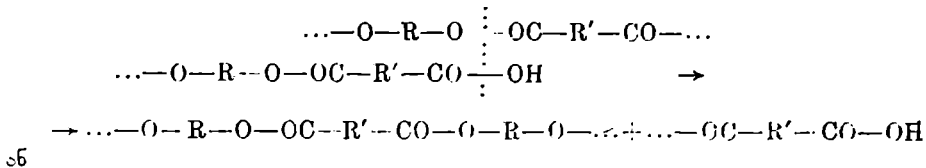


ხოლო სპირტის მოქმედებისას კი—ალოკოლიზის რეაქცია:

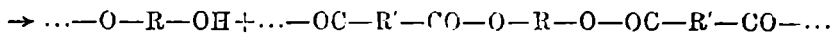
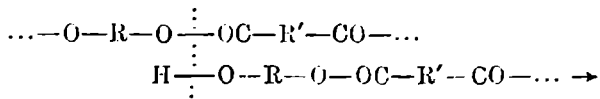


ამ რეაქციების შედეგად ეთერული ბმებისა და თავისუფალი ფუნქციონალური ჯგუფების ჯამური რიცხვი არ იცვლება, მაგრამ პოლიეთერის საშუალო მოლეკულური წონა მცირდება.

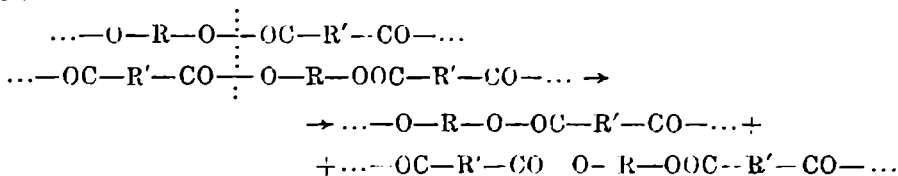
მაკრომოლეკულის ბოლო ჯგუფების ხარჯზე შიგამოლეკულური გადაეთერების დროს პოლიეთერის საშუალო მოლეკულური წონა არ იცვლება, მაგრამ შეიძლება შეიკვალოს მოლეკულური წონის მიხედვით მაკრომოლეკულების განაწილება, ე. ი. პოლიეთერის ფრაქციული შედგენილობა. ეს რეაქცია შეიძლება წარმოშობას შემდეგი სქემით:



56

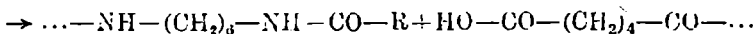
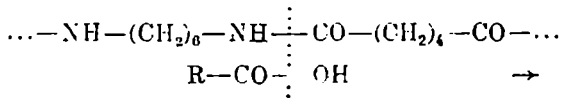


ანალოგიურ რეაქციას შეიძლება ჰქონდეს ადგილი ორი ეთერული ბმის მიმოცვლისას:

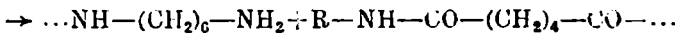
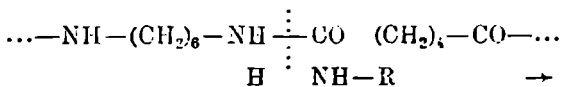


პოლიამიდების გადაამილირების რეაქციები შეიძლება წარმართოს საწყისი კომპონენტების — მქაეის ან ამინის გავლენით, აგრეთვე ბოლო ჯგუფების მონაწილეობით ან ამილური ბმების მიმოცვლითი რეაქციის შედეგად.

მქაეის მოქმედებისას მიმდინარეობს ამილური ბმის აცილოლიზის რეაქცია:

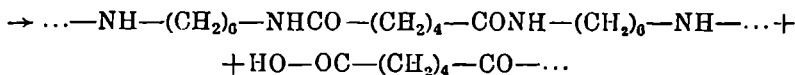
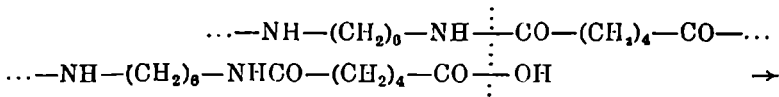


ხოლო ამინების მოქმედებისას კი — ამინოლიზის რეაქცია:

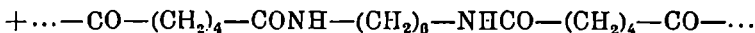
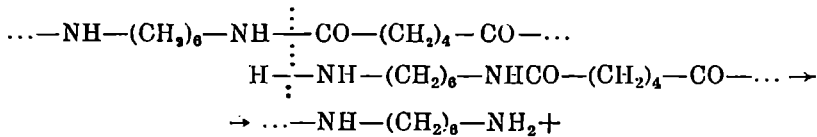


ორივე რეაქციას პოლიამიდის საშუალო მოლეკულური წონის შემცირებამდე მივყავართ.

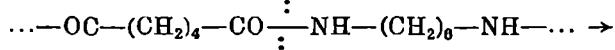
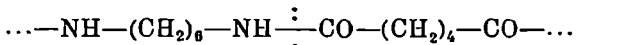
გადაამილირების რეაქციისას ბოლო ჯგუფების ამილურ ბმასთან ურთიერთქმედების შედეგად:



56



და გადაამიდირებისას ამიდური ბმების მიმოცვლის რეაქციების შედეგად



მიმდინარეობს მხოლოდ პოლიამიდების ფრაქციული შედგენილობის ცვლილება.

ანალოგიური რეაქციები შეიძლება მიმდინარეობდეს ფენოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერების სინთეზისას, მაგალითად, ფენოლის მოქმედებით და ა. შ.

ვ. ვ. კარაშაკმა პოლიეთერების აციდოლოზისა და ალკოპოლიზის, პოლიამიდების აციდოლოზისა და ამინოლოზის გამოკვლევით დაადგინა, რომ დესტრუქციისას მოლეკულური წონის შემცირების სიჩქარე საწყისი პოლიმერის საშუალო მოლეკულური წონის სიდიდებზეა დამოკიდებული. შედარებით მაღალმოლეკულური პოლიეთერებისა და პოლიამიდების დესტრუქციის დროს შეიმჩნევა მოლეკულური წონის უფრო მკვეთრი შემცირება, ვიდრე იგივე პირობებში ნაკლები მოლეკულური წონის შესაბამისი პოლიმერების დესტრუქციისას იყო შემჩნეული (ნახ. 22).

მაღალმოლეკულური ფრაქციების ასეთი განსხვავება ნაკლები მოლეკულური წონის ფრაქციებთან შედარებით სრულიად კანონზომიერია. პოლიმერის წონით ერთეულში ბმების ჯამური რიცხვი საშუალო მოლეკულურ წონაზე პრაქტიკულად არ არის დამოკიდებული (ზოგიერთი შემთხვევის გარდა, როდესაც დაბალმოლეკულური ფრაქციების წილი ძალიან დიდია). მაკრომოლეკულაში ბმების ტოლფასოვნების პრინციპის შესაბამისად ბმების ჯამური რიცხვი (ან მოლური პროცენტი), რომლებიც იხლნიებიან დესტრუქციის პროცესში, აგრეთვე არ არის დამოკიდებული პოლიმერის საშუალო მოლეკულურ წონაზე. იმავე დროს, რაც უფრო



დიდია მოლეკულური წონა, მით უფრო მაკრომოლეკულების ნაკლებ რიცხვს შეიცავს პოლიმერის წონითი ერთეული. ამრიგად, მაკრომოლეკულაზე მოსული გაწყვეტილი ბმების რიცხვი მოლეკულური წონის გაზიდებით იზრდება, ე. ი. უფრო მაღალმოლეკულური პოლიმერის დესტრუქციის დროს მისი მოლეკულური წონის უფრო მკვეთრი დაცემა შეიმჩნევა.

სავსებით ცხადია, რომ პოლიმერის მონომერაზად მთლიანი დესტრუქციისათვის საჭირო დრო ერთნაირი იქნება მოცემული პოლიმერპოპოლოგიური რიგის ყველა ფრაქციისათვის, რადგან იგი განსაზღვრული ბმების ჯამური რაოდენობით განისაზღვრება. ამიტომ პოლიმერების დესტრუქციას ყოველთვის თან ახლავს პოლიმერის პოლიდისპერსიულობის ხარისხის შემცირება, თუ პოლიმერის სტრუქტურა პროცესის მიმდინარეობაზე გავლენას არ ახდენს. ეს მრავალრიცხოვანი ცდითაა დამტკიცებული.

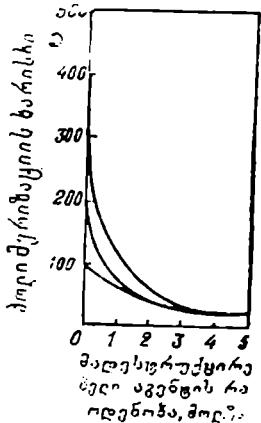
მონაცემები პოლიამიდებისა და პოლიეთერების ფრაქციული შედგენილობის შესახებ ერთმანეთის საწინააღმდეგოა. ასე, მაგალითად, ფლორი წონასწორულ მდგომარეობაში პოლიმერის ფრაქციული შედგენილობის გამოთვლისათვის შემდეგ განტოლებას ვეთავაზობს:

$$\Pi_x = xp^{x-1}(1-p)^2 \quad (17)$$

სადაც  $\Pi_x$  — პოლიმერის წონითი წილია, პოლიმერიზაციის ხარისხით  $x$ -ით;  $p$  — რეაქციის დასრულების ხარისხი ან რეაქციაში შესული ფუნქციონალური ჯგუფების რიცხვის ფარდობა მათ საწყის რიცხვთან.

ამ განტოლების გამოყენებისას ფლორიმ გააკეთა შემდეგი დაშვებანი: 1) მოცემულ პოლიმერპოპოლოგიურ რიგში ბმების თვისებები არ არის დამოკიდებული მოლეკულურ წონაზე; 2) უცვლელი საშუალო მოლეკულური წონის დროს ფრაქციული შედგენილობის ცვლილებას თან ახლავს მხოლოდ ენტროპიის ცვლილება; 3) წონასწორობის მდგომარეობაში პოლიმერს აქვს ისეთი ფრაქციული შედგენილობა, რომლის დროსაც ენტროპია მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს. ფლორის განტოლების მიხედვით გამოთვლილი განაწილების მრუდები ნაჩვენებია ნახ. 23-ზე. ეს მრუდები პოლივიონდენსაციის პროდუქტების მნიშვნელოვან პოლიდისპერსიულობას მოწმობენ.

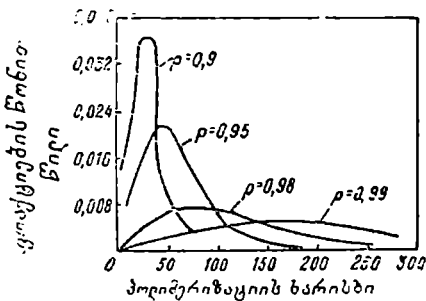
ფლორი და სხვა ავტორები გამოთვლილთან ექსპერიმენტული მრუდების კარგ დამთხვევაზე მიგვიითითებენ. მაგრამ ე. ვ. კორშაკმა თანაშრომლებთან ერთად პოლიეთერებისა და პოლიამიდების ფრაქციონირების მონაცემების საფუძველზე



ნახ. 22. სხვადასხვა პოლიმერიზაციის ხარისხის მქონე პოლიმერების დესტრუქცია

უჩვენა, რომ ეს პოლიმერები გაცილებით უფრო ერთგვაროვანია მოლეკულური წონის მიხედვით (ნახ. 24), ვიდრე იგი გამომდინარეობს ფლორის განტოლებიდან. სხვა მკვლევარების მიერაც ანალოგიური შედეგები იყო ჩილებული.

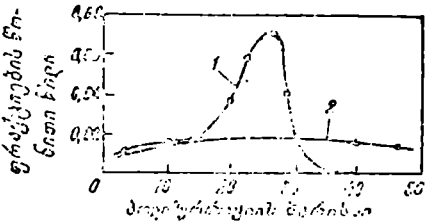
ვ. ვ. კორშაკმა გამოთქვა მოსაზრება, რომ პოლიკონდენსაციისას გადაეთერებისა და გადააჰილერების თანამდე რეაქციების შედეგად ხდება მოლეკულური წონის გათანაბრება. ამის შედეგად პოლიამიდები და პოლიეთერები (და ალბათ, პოლიკონდენსაციის მეთოდით მიღებული ყველა პოლიმერი) მოლეკულური წონის მიხედვით გაცილებით უფრო მეტად თანაბარია, ვიდრე სხვა მეთოდით სინთეზირებული პოლიმერები.



ნახ. 23. მოლეკულური წონების მიხედვით განაწილების მრუდები, რომლებიც პოლიკონდენსაციის რეაქციის სხვადასხვა დანთავრების ხარისხისას  $p$  ფლორის განტოლების მიხედვითაა გამოთვლილი

მაგრამ საჭიროა აღინიშნოს, რომ პოლიკონდენსაციის მეთოდით მიღებული ყოველი პოლიმერის ფრაქციული შედგენილობა ითვლება წონასწორული მდგომარეობის ერთმნიშვნელოვან ფუნქციად და არ არის დამოკიდებული ამ წონასწორობის მიღწევის გზებზე; შესაბამისად არ შეიძლება განისაზღვროს იმ რეაქციების მექანიზმით, რომლებსაც სიტემა წონასწორულ მდგომარეობაში მიყავთ. ამიტომ საჭიროა მოიძებნოს ვ. ვ. კორშაკის მიერ მიღებული ძალიან საინტერესო მონაცემების ახსნის სხვა გზები.

ვარაუდობენ, რომ მაკრომოლეკულის თერმოდინამიკურ თვისებებზე გავლენას ახდენს ბოლო ჯგუფები. პოლიმერის მოლეკულური წონის შეცვლით იცვლება ბოლო ჯგუფების მოლური წილი და აქედან გამომდინარე, იცვლება მაკრომოლეკულის თერმოდინამიკური თვისებებიც. პოლიდისპერსიულობის განტოლების გამოყენებისას ფლორის მიერ ეს არ იყო გათვალისწინებული. ა. ა. სტრეპინიევის გაანგარიშებებმა, რომელმაც გამოთვალა პოლიკაპროამიდის თავისუფალი ენერგია პოლიმერიზაციის ხარისხით 1-დან 10-მდე სხვადასხვა



ნახ. 24. მოლეკულური წონების მიხედვით პოლიეთერების განაწილების დიფერენციალური მრუდები: 1—ვ. ვ. კორშაკის ექსპერიმენტული მონაცემები; 2—ფლორის მიხედვით მიღებული გამოთვლილი მონაცემები

ტემპერატურაზე გვიჩვენა, რომ პოლიმერიზაციის ხარისხის შემცირებისას პოლიამიდის ელემენტარულ რგოლზე წრისული თავისუფალი ენერგია იზრდება. რამდენადაც წონასწორობის მდგომარეობაში მაკრომოლეკულათა ნარევის მოცუვლილ საშუალო მოლეკულური წონის ჯიშის უნდა გააჩნდეთ თავისუფალი ენერგიის მინიმუმი, იმდენად წონასწორობის მიღწევისას მაკრომოლეკულების რიცხვი დაბალი მოლეკულური წონით და თავისუფალი ენერგიის დიდი მარაგით უნდა შემცირდეს, რის შედეგადაც შემცირდება მაღალი მოლეკულური წონის მქონე მოლეკულების შემცველობაც, რამაც უნდა მიგვიყვანოს წონასწორულ მდგომარეობამდე, პოლიამიდის ერთგვაროვნების გადიდებაზე მოლეკულური წონის მიხედვით. აღნიშნული დაშვებები საერთო თეორიულ წინამძღვრებზეა დაფუძნებული.

პოლიკონდენსაციის პროდუქტების ფრაქციული შედგენილობის შესახებ საკითხის საბოლოოდ გადაწყვეტა დამატებითი ექსპერიმენტული მონაცემების დაგროვების შემდეგ შეიძლება.

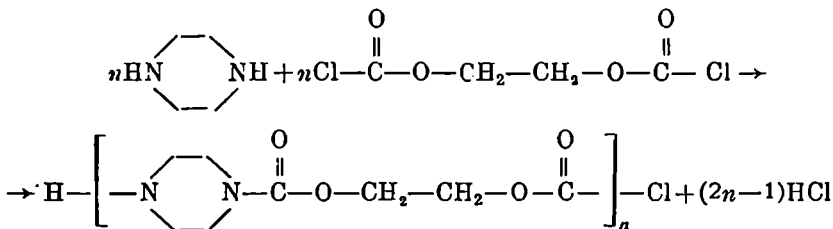
### პოლიკონდენსაციის ჩატარების ხმარებები

პოლიკონდენსაციის პროცესის ჩატარების ოთხი ძირითადი სერია ცნობილია: ნაღობში, ორი ფაზის გაცოფის ხედაზირზე, ხანარში და მყარ ფაზაში.

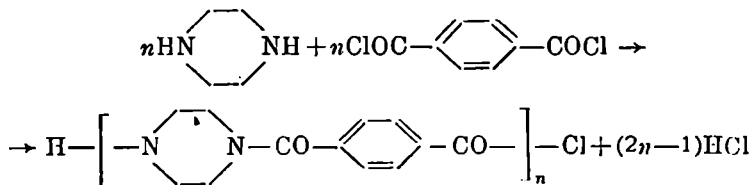
თუ დროის ტემპერატურაზე საწყისი კომპონენტები და პოლიმერი მდგრადია, პოლიკონდენსაციის ჩვეულებრივ 200—280°C-ზე ატარებენ ნაღობში. ამ დროს დიდი წინშენელობა აქვს სარეაქციო ნარევის თანაბარი გახურების უზრუნველყოფას. თანამდე რეაქტივების (დაქანგვა, დესტრუქცია, დეკარბოქსილირება და სხვ.) მიმდინარეობის ალბათობის შესამცირებლად პროცესს ატარებენ ინერტული აირის ატმოსფეროში და პოლიკონდენსაციას გამოყოფილი უმარტრევის ნივთიერების (წყლის, ამიაკის, ქლორწყალბადის და სხვ.) მთლიანი მოცულობისათვის ვაკუუმში ამათვრებენ. პოლიკონდენსაციის დამთავრებისა და რეაქტორის გაცივების შემდეგ პოლიმერი მყარდება ზლოის სახით, რომელსაც რეაქტორის ფორმა აქვს. ასეთი ბლოკების შემდგომი გადამამუშავება გამწვანებულია და ამიტომ გადნობისას რეაქტივობის ჩვეულებრივ ეპოქსიდურ ლენტის სახით და გაცივების შემდეგ აქუცმაცებენ. მიღებული ფენილისაგან სხვადასხვა ნაეთობებს აფორმირებენ. ნაღობში პოლიკონდენსაციის ხერხს უპირატესობა იმაში მდგომარეობს, რომ პოლიმერისაგან გამხსნელის მოკლება და მისი რეგენირება არ არის საჭირო. ამის გარდა, გამხსნელის შეუყვანით პოლიკონდენსაციის სიჩქარე მცირდება და ციკლიზაციის რეაქციის ალბათობა იზრდება.

ნაღობში პოლიკონდენსაციის პროცესი შეიძლება პერიოდულად ან უწყვეტად ჩატარდეს. ხსნარში პოლიკონდენსაციის ხერხის უპირატესობად ითვლება ის, რომ შეიძლება უფრო დაბალ ტემპერატურაზე ჩატარება. ეს ხერხი სამეცნიერო კვლევისას გამოიყენება. განსაკუთრებით, თუ საწყისი კომპონენტები და პოლიმერი დნობის ტემპერატურაზე არამდგრადია.

სანტერესოა ორი შეურევადი თხევადი ფაზის გაყოფის ზედაპირზე პოლიკონდენსაციის მეთოდი. ამ მეთოდით პოლიეთერები, პოლიამიდები, პოლიმარლოვანები, პოლიურთაანები და სხვა პოლიმერებია მიღებული. საწყის პროდუქტებად იყენებენ დიამინებს ან გლიკოლებს და შესაბამისი მჟავების ქლორანჰიდრიდებს. ამ დროს უმარტივესი ნივთიერების სახით ქლორწყალბადი გამოიყოფა, მაგალითად, პოლიურთაანების მისაღებად პიპერაზინს და ეთილენქლორფორმატს იყენებენ:



პიპერაზინის ტერეფთალმჟავას ქლორანჰიდრიდთან ურთიერთქმედების შედეგად პოლიამიდი წარმოიქმნება:



დიამინს ხსნიან წყალში, ქლორანჰიდრიდს კი—ბენზოლში ან ქლოროფორმში. პოლიკონდენსაცია მიმდინარეობს ორგანულ ფაზაში, რომელშიც დიამინი დიფუნდირდება. გამოყოფილი HCl განაწილებს კოეფიციენტის დიდი სიდიდის გამო წყლის ფაზაში სწრაფად გადადის. HCl-ის შებოკვისათვის წყლის ფაზაში სოდას უმატებენ. ორი სითხის გაყოფის ზედაპირზე პოლიმერი აფსკის სახით წარმოიქმნება და სარეაქციო გარემოდან განუწყვეტლივ გამოიყვანება (გამოწვენ).

ზოგჯერ ორი შეურევადი სითხის ემულსიას ღებულობენ. ამ დროს წარმოქმნილი პოლიმერი ფიფქის სახით გამოიყოფა.

ოთახის ტემპერატურაზე ორი ფაზის გაყოფის ზედაპირზე პოლიკონდენსაციის რეაქცია მიმდინარეობს უდიდესი სიჩქარით და მიღებულ პოლიმერს ძალიან დიდი მოლეკულური წონა გააჩნია, რამლის მიღწევა პოლიკონდენსაციის სხვა მეთოდებით არ ხერხდება.

პოლიკონდენსაცია მყარ ფაზაში ჯერ კიდევ არასაკმარისაა შესწავლილი, მაგრამ დადგენილია ზოგიერთი მისი კანონზომიერება. პოლიკონდენსაცია მყარ ფაზაში, ისევე როგორც პოლიმერიზაცია, მონომერების დნობის ტემპერატურათა

ახლოს, მაღალი სიჩქარით მიმდინარეობს ისე, რომ რეაქციის სიჩქარე დნობის ტემპერატურასთან მიახლოების შესაბამისად მკვეთრად იზრდება.

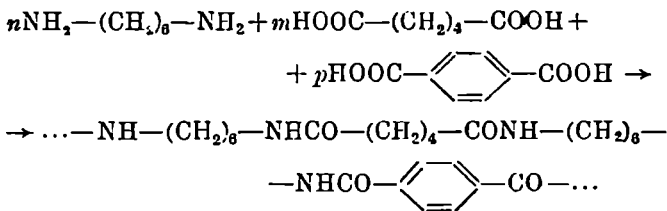
მყარ ფაზაში ა-ამინომჟავების პოლიკონდენსაციის კინეტიკის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ რეაქციას ავტოკატალიზური ხასიათი აქვს, ე. ი. რეაქციის ჩატარების შესაბამისად ჩქარდება. ეს, ალბათ, იმით აიხსნება, რომ პოლიკონდენსაციის მიმდინარეობისას მონომერ-პოლიმერის გაყოფის ზედაპირი იზრდება, რომელზედაც მონომერის მოლეკულებს პოლიკონდენსაციის მიმდინარეობისათვის აუცილებელი ძვრადობის უნარი აქვს. პოლიკონდენსაციის სიჩქარის მონომერის კრისტალების სიდიდისაგან დამოკიდებულება ექსპერიმენტითაა დადგენილი. კრისტალების ზომის გადიდებით პოლიკონდენსაციის, როგორც საშუალო, ასევე მაქსიმალური სიჩქარე იზრდება.

პოლიკონდენსაციას მყარ ფაზაში აქვს დიდი ნიშნველობა ისეთი მონომერებისაგან პოლიმერების სინთეზისას, რომლებიც დნობის ტემპერატურაზე იშლებიან. მყარ ფაზაში შესაძლებელია აგრეთვე სხვადასხვა მონომერების ერთობლივი პოლიკონდენსაცია.

უკანასკნელ დროს ნაჩვენები იყო, რომ პოლიკონდენსაციის რეაქცია შეიძლება ორი ფაზის გაყოფის ზედაპირზე ერთი ფაზის კრისტალურ მდგომარეობაში გამოყენებით ჩავატაროთ.

### ერთობლივი პოლიკონდენსაცია

თუ პოლიკონდენსაციისას საწყის პროდუქტებად რამდენიმე სხვადასხვა მონომერი იქნება აღებული, მაშინ შეიძლება მივიღოთ თანაპოლიმერები. უკანასკნელ წლებში ერთობლივი პოლიკონდენსაციის რეაქციამ დიდი ტექნიკური მნიშვნელობა მოიპოვა და სხვადასხვა შერეული პოლიეთერების, პოლიამიდების (მაგალითად ამიდური და ეთერული ბმების ერთდროულად შემცველი) და სხვა თანაპოლიმერების სინთეზისათვის ფართოდ იყენებენ. ასე, მაგალითად, ჰექსამეთილენდიამინის, ადიპინმჟავას და ტერეფთალმჟავას ერთობლივი პოლიკონდენსაციისას გადიდებული თერმომედეგობის შერეული პოლიამიდი მიიღება.

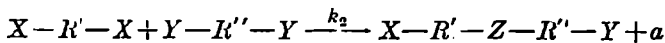
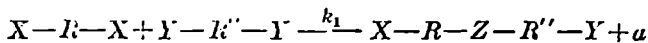


შერეული პოლიამიდების დიდი რიცხვია ცნობილი, რომლებიც ალიფატური და არომატული დიამინების რგოლებსა და აგრეთვე სხვადასხვა ალიფატური და არომატული დიკარბონმჟავების რგოლებს შეიცავენ. მაკრომოლეკულაში არომა-

ტული რადიკალების რიცხვის ცვლილებით პოლიამიდების დნობის ტემპერატურა და სხვა ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები შეაჩლება მნიშვნელოვნად შეიცვალოს.

შედარებით ფართო ზღვრებში იცვლება პოლიმერების თვისებები, თუ მისი მოლეკულური ჯაქვია შედგენილობაში ერთდროულად სხვადასხვა ბემები შედის. ფართოდ გავრცელებულია ერთსახელიანი ფუნქციონალური ჯგუფების, მაგრამ სხვადასხვა რადიკალების შემცველი ორი ნივთიერების პოლიკონდენსაცია სხვა ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველ მესამე ნივთიერებასთან. მაგალითად, იღებენ ორ სხვადასხვა დიკარბონმჟავას და გლიკოლს ან დიამინს, ან ორ დიამინსა და ერთ დიკარბონმჟავასა და სხვ.

ერთობლივი პოლიკონდენსაციის პროცესში მონაწილე ნივთიერებები (ისინი შეიძლება აღნიშნულ იქნეს, როგორც  $X-R-X$ ,  $X-R'-X$  და  $Y-R''-Y$ ), რეაგირებენ შემდეგი ორი სქემის თანახმად:



რამდენადაც პოლიკონდენსაცია მეორე რიგის რეაქციად ითვლება,  $RX$  და შესაბამისად  $R'X$  ჯგუფების ურთიერთქმედების სიჩქარე გამოისახება განტოლებით:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_1[RX][R''Y] \quad (18)$$

$$-\frac{d[R'X]}{dt} = k_2[R'X][R''Y] \quad (19)$$

სადაც  $[RX]$ ,  $[R'X]$  და  $[R''Y]$ —სხვადასხვა მონომერის ფუნქციონალური ჯგუფების კონცენტრაციაა მოლეკულაში ლიტრზე.

(18) განტოლების (19)-ზე გაყოფით მივიღებთ:

$$\frac{d[RX]}{d[R'X]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[RX]}{[R'X]} \quad (20)$$

თუ სიჩქარის კონსტანტების ფარდობას  $\frac{k_1}{k_2}$  შევცვლით  $\alpha$ -თი, განტოლების

მარცხენა ნაწილში  $d(RX)$  და  $d(R'X)$ -ს  $a'$ -თი და  $b'$ -თი, ხოლო განტოლების მარჯვენა ნაწილში  $(RX)$  და  $(R'X)$ -ს  $a$  და  $b$ -თი, მაშინ მივიღებთ:

$$\frac{a'}{b'} = \alpha \frac{a}{b} \quad (21)$$

ამ განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ თუ  $\alpha \neq 1$ , მაშინ პოლიმერის შედგენილობა საწყისი სარეაქციო ნარევის შედგენილობისაგან განსხვავდება. თანაპო-

ლიმერის შედგენილობის გაანგარიშება შეიძლება ინტეგრალური განტოლების (21) დახმარებით იქნას ჩატარებული:

$$\frac{a}{a_0} = \frac{b^x}{b_0} \quad (22)$$

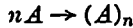
სადაც  $a_0$  და  $b_0$ ,  $R_X$  და  $R'_X$  ფუნქციონალური ჯგუფების საწყისი კონცენტრაციებია.

#### ლიტერატურა

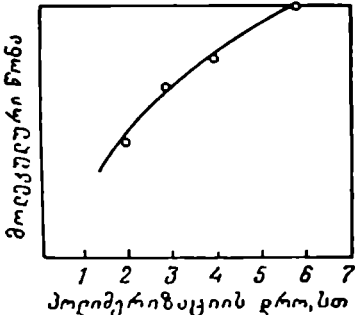
1. Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances  
H. Mark, G. Whitby, New York, 1940.
2. Коршак В. В., Методы высокомолекулярной органической химии, т. I, Изд. АН СССР, 1953, стр. 451—532.
3. Flory P., Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
4. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд АН СССР, 1962.  
Коршак В. В., Успехи химии полимеров, изд. „Химия“, 1966.

## საფეხურებრივი პოლიმერიზაცია და დინური სინთეზი

საფეხურებრივი პოლიმერიზაციის რეაქცია ზოგადი სახით შეიძლება გამო-  
სახულ იქნას იგივე განტოლებით, როგორც ჭაჭვეური პოლიმერიზაციის რეაქცია:



ე. ი. მოლეკულების რიცხვის შემცირება და პოლიმერის საშუალო მოლეკულური  
წონის ზრდა მორეაგირე ნივთიერებების ელემენტური შედგენილობის შეუცვლე-  
ლად მიმდინარეობს.



ნახ. 25. ჰექსამეთილენდიამინისა და ბუ-  
ტანდიოლ-1,4 საფეხურებრივი პოლი-  
მერიზაციისას მიღებული პოლიურეთა-  
ნის მოლეკულური წონის ზრდა

მაგრამ საფეხურებრივი პოლიმერი-  
ზაციის მექანიზმი განსხვავდება ჭაჭვეური  
პოლიმერიზაციის მექანიზმისაგან.

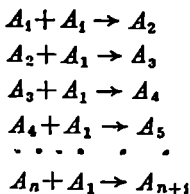
საფეხურებრივი პოლიმერიზაციის  
რეაქცია მიმდინარეობს მონომერის მოლე-  
კულების თანდათანობითი, საფეხურებრი-  
ვი მიერთების გზით და შესაბამისად, პო-  
ლიმერის მოლეკულური წონის ზრდით  
(ნახ. 25).

წარმოქმნილი შუალედური ნაერთე-  
ბი საკმაოდ მდგრადია და შესაძლებელია  
რეაქციის სფეროდან მათი გამოყოფა. შუა-  
ლედური პროდუქტებისა და საწყისი მო-  
ნომერის რეაქციისუნარიანობა ერთნაირია  
და მონომერის მიერთების ყოველი ახალი

აქტი აქტივაციის მაღალი ენერგიით მიმდინარეობს.

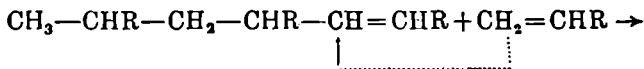
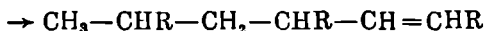
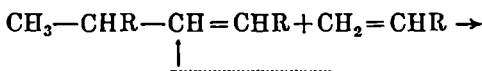
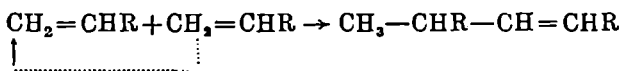
საფეხურებრივი პოლიმერიზაციის პროცესი ზოგადი სახით შეიძლება შემ-  
დეგი სქემით გამოვსახოთ:



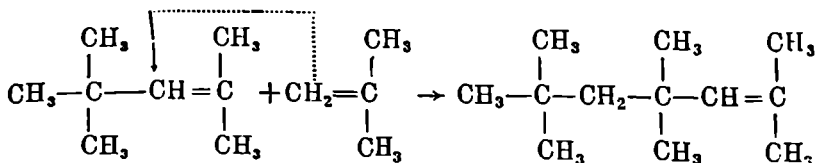
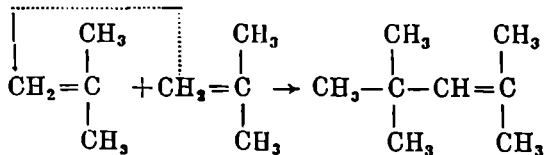


სადაც  $A_1, A_2, A_3$  და ა. შ. მონომერის, დიმერის, ტრიმერის და ა. შ. მოლეკულებია.

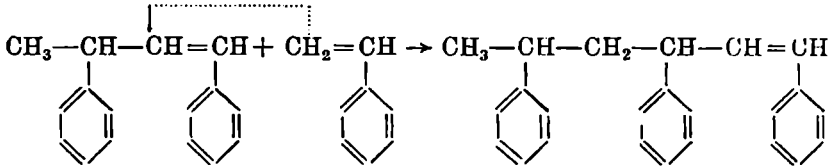
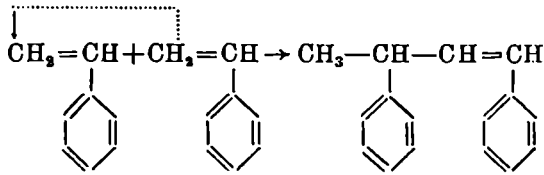
მონომერის მოლეკულების ერთმანეთთან და შუალედპროდუქტებთან მიერთების რეაქციები ატომებისა და ატომთა ჯგუფების მიგრაციით მიმდინარეობს. მაგალითად, ოლფენების საფეხურებრივი პოლიმერიზაციისას რეაქცია შემდეგნაირად მიმდინარეობს:



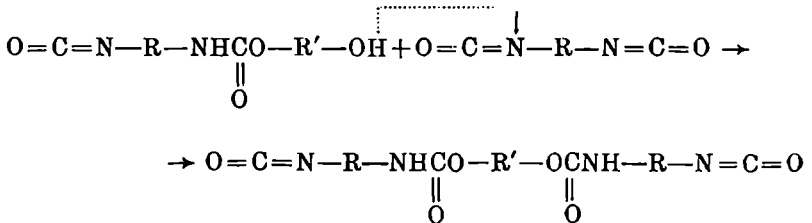
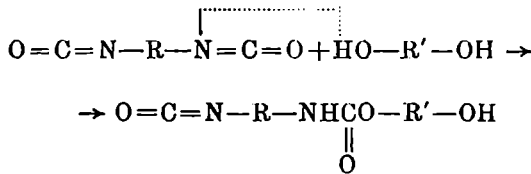
ოლფენების საფეხურებრივი პოლიმერიზაციის მაგალითია გოკირდმეფას თანაობისას იზობუტილენის პოლიმერიზაცია

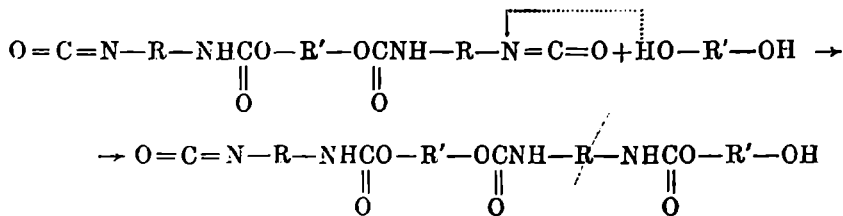


და სტიროლის პოლიმერიზაცია იგივე მქავას თანდასწრებით:



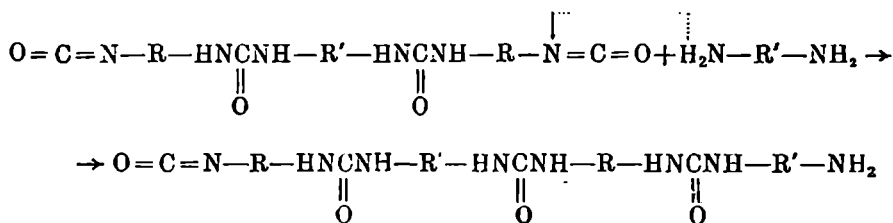
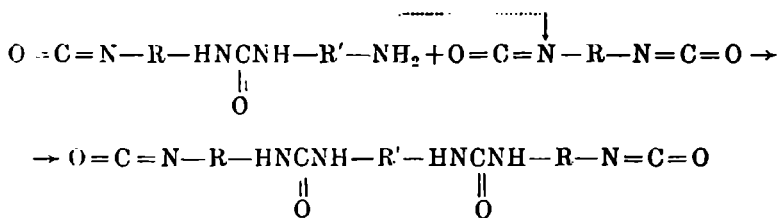
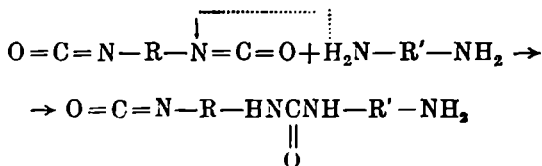
ოლეფინების საფეხურებრივი პოლიმერიზაციის შედეგად მაღალმოლეკულური პოლიმერები არ წარმოიქმნება. საფეხურებრივი პოლიმერიზაცია დიდი სიჩქარით მიმდინარეობს და მხოლოდ იმ შემთხვევაში მიიღება დიდი მოლეკულური წონის პროდუქტი, როდესაც მონომერის მოლეკულაში მოძრავი ატომები ან ატომთა ჯგუფებია. სპირტისა და ამინოჯგუფის წყალბადის ატომები დიდი ძვრადობით ხასიათდება. დიზოციანატებისა და ორატომიანი სპირტებისაგან პოლიურთიანების სინთეზისას ჰიდროქსილის ჯგუფების წყალბადის ატომი მიგრირებს იზოციანატის მოლეკულის აზოტის ატომისაკენ, რომლის შედეგად ურთიანული დაჯგუფება წარმოიქმნება:





და ა. შ.

დიზოციანატების დიამინებთან ურთიერთქმედებისას ანალოგიური სქემით წარმოიქმნება პოლიშარლოვანები:



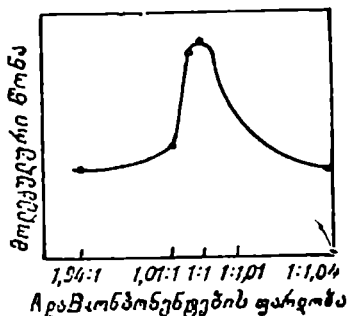
და ა. შ.

პოლიშარლოვანების წარმოქმნის რეაქცია უფრო დიდი სიჩქარით მიმდინარეობს, ვიდრე პოლიურეთანების წარმოქმნისა, რაც, ალბათ, ამინოჯგუფის წყალბადის ატომის ჰიდროქსილის წყალბადის ატომთან შედარებით უფრო დიდა ძვრადობით აიხსნება.

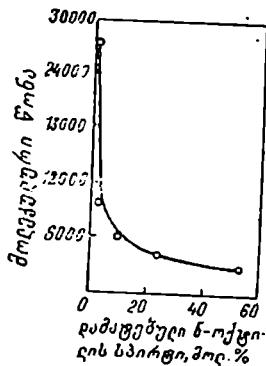
ამ რეაქციებში, ისევე როგორც ჰეტეროპოლიკონდენსაციაში, ერთდროულად მონაწილეობს ორი ნივთიერება—დიზოციანატები და დიამლები პოლიურეთანების

მიღებისას, დიზოციანატები და დიამინები პოლიმაროვანის სინთეზის შემთხვევაში. საწყისი კომპონენტების ფარდობა დიდ გავლენას ახდენს პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე. კომპონენტების ეკვიმოლექულური ფარდობისას (ნახ. 26) მიიღება მაქსიმალური მოლეკულური წონის პოლიმერი. ერთ-ერთი კომპონენტის სიჭარბისას წარმოიქმნება პოლიმერის მოლეკულები ერთნაირი ბოლო ჯგუფებით, რაც ზღუდავს პოლიმერის მოლეკულების შექდომ ზრდას. პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე ანალოგიურ გავლენას ახდენს დაბალმოლეკულური მონოფუნქციონალური სპირტების, იზოციანატების ან ამინების დამატება (ნახ. 27).

საფეხურებრივი პოლიმერიზაციის დროს ერთ-ერთი ფუნქციონალური ჯგუფის სიჭარბის გავლენა პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე, ალბათ, პოლიკონდენსაციის პროცესებისათვის კორშაკის არაეკვივალენტობის კანონს შეესაბამება (იხ. გვ. 256). მორეაგირე ნივთიერებათა მკაცრად ეკვიმოლექულური შეფარდებისას



ნახ. 26. A და B კომპონენტების თანაფარდობისაგან პოლიურეთანის მოლეკულური წონის დამოკიდებულება (A—დიოლი, B—დიისოციანატი)

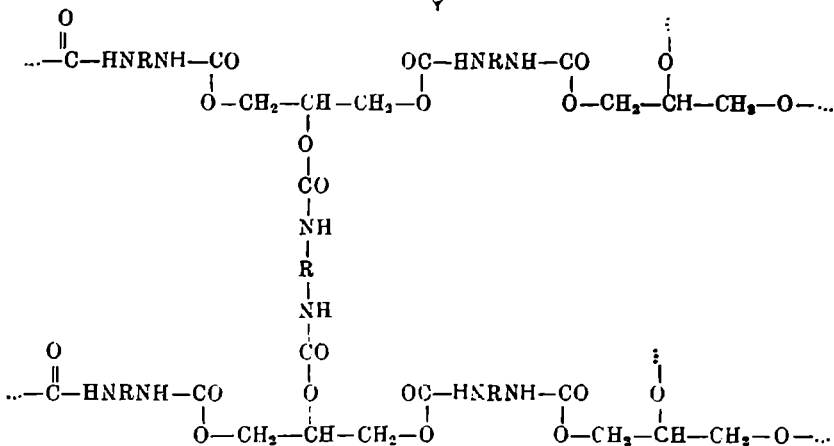
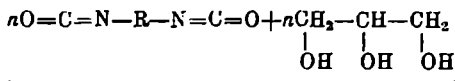


ნახ. 27. დამატებული ნ-ოქტილის სპირტის რაოდენობის გავლენა პოლიურეთანის მოლეკულურ წონაზე

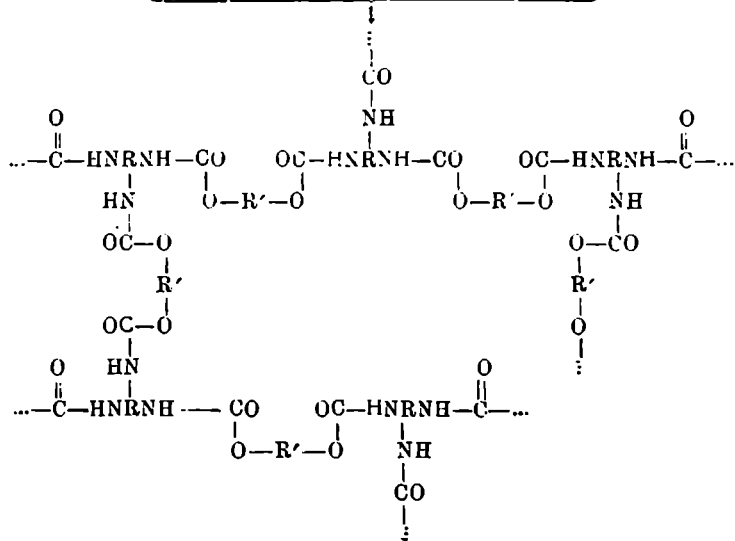
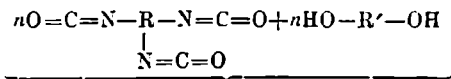
პოლიმერის მოლეკულური წონა უნდა გაიზარდოს უსაზღვროდ, მაგრამ სინამდვილეში განსაზღვრული მოლეკულური წონის პოლიმერები მიიღება.

საფეხურებრივი პოლიმერიზაციის მექანიზმი ნაკლებადაა შესწავლილი და ჭერჭერობით გაურკვეველია საკითხი იმის შესახებ, თუ რომელი ფაქტორები აღიმიტირებენ ამ პროცესებში მოლეკულური წონის სიდიდეს.

დიზოციანატებისა და მრავალატომიანი სპირტების (მაგალითად, გლიცერონის ან პენტაერიტრიტის) პოლიმერიზაციის დროს სივრცითი აგებულების პოლიურეთანები წარმოიქმნება:



ანალოგიურად მიმდინარეობს ტრიიზოციანატების და დიოლების პოლიმერზაცია:

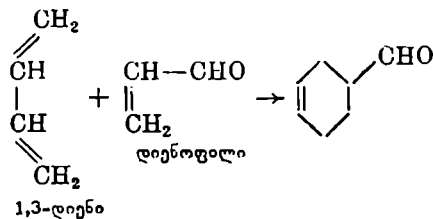


## დიენური სინთეზი

პოლიმერების დიენური სინთეზი ჯაჭვში ციკლური რგოლების შემცველ მა-  
ლალოლეკულური ნაერთების სინთეზის ახალ, ძალიან საყურადღებო მეთოდს და  
ციკლოპოლიმერიზაციის ახალ ტიპს წარმოადგენს.

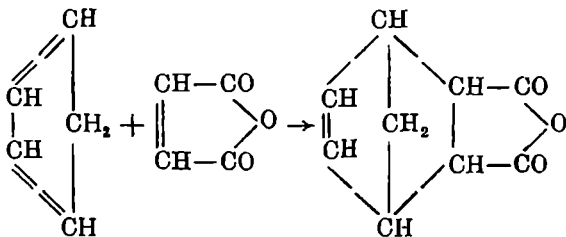
პოლიმერების დიენურ სინთეზს საფუძვლად უდევს დილს-ალდერის რეაქცია,  
რომელიც აღმოჩენილ იქნა მათ მიერ ციკლოპენტადიენის რეაქციების შესწავლი-  
სას, რომელსაც შესწევს უნარი მალეინმჟეასა და მის ანჰიდრიდს, ქინონის ტიპის  
ბევრ უჯერ ნაერთებს მიუერთდეს პოლიციკლური ნაერთების წარმოქმნით. შემდ-  
გომში ეს რეაქცია ბევრ ნაერთებზე იქნა გავრცელებული. იგი მდგომარეობს ეთი-  
ლენური სისტემის 1,3-დიენტან სხვა რეაგენტის — დიენოფილის 1,4-მიერთებაში.  
დიენოფილის ეთილენური ბმები, როგორც წესი, კარბონილის, კარბოქსილის,  
სულფო-, ნიტრო- ან ციანჯგუფთან შეუღლებითაა აქტივირებული.

მაგალითად, ბუტადიენის აკროლენთან რეაქცია მიმდინარეობს ციკლოპექ-  
სენალდეჰიდის წარმოქმნით შემდეგი სქემით:

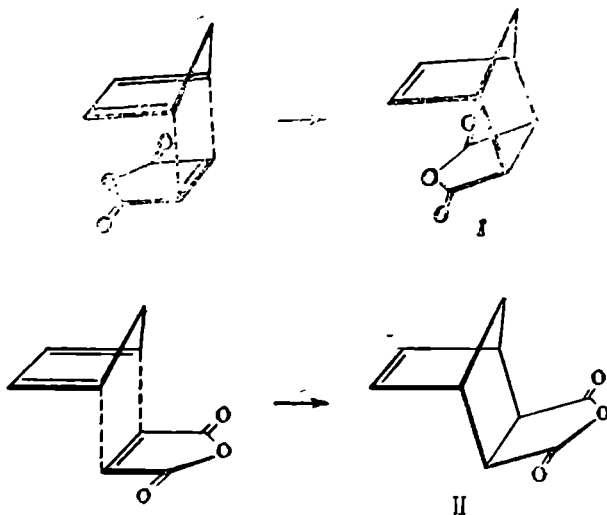


დიენოფილებს მიეკუთვნება მალეინისა და აკრილმჟეას წარმოებულები, აკ-  
როლენი, ქინონი; დიენებს — ბუტადიენი, ციკლოპენტადიენი, ციკლოპექსადიენი  
და სხვ.

დიენოფილის ციკლოპენტადიენტან და სხვა ციკლურ დიენტან ურთიერთქმე-  
დებისას ხდისებური ბიციკლური ნაერთები წარმოიქმნებიან, მაგალითად:



ამ დროს მიერთების ორი ფორმაა შესაძლებელი:



დაბალ ტემპერატურებზე წარმოიქმნება მხოლოდ ენდო-ფორმა (I), რომელშიც უჭერი ფუნქციონალური ჯგუფები (ორმაგი ბმები, კარბონილის ჯგუფები) განლაგებულია სივრცეში ერთმანეთთან ახლოს, ვიდრე ეკზო-ფორმაში (II), ამიტომ დიენის მიერთება დიენოფილთან ადვილად მიმდინარეობს. მაღალ ტემპერატურაზე ორივე ფორმის ნარევი წარმოიქმნება.

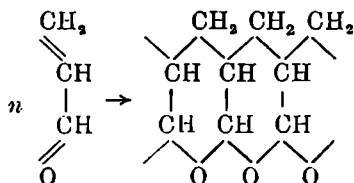
ენდო- და ეკზო-ფორმის წარმოქმნით რეაქციის მიმდინარეობის შესაძლებლობა განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია პოლიმერების სინთეზისათვის დილს-ალდერის რეაქციის გამოყენებისას, რადგანაც ამ შემთხვევაში ორივე ფორმა შეიძლება შედიოდეს ერთ მოლეკულურ ჯაჭვში და გავლენას ახდენდეს პოლიმერის სტრუქტურასა და თვისებებზე.

პოლიმერების დიენური სინთეზისას საწყის ნივთიერებად შეიძლება გამოყენებულ იქნას ბის-დიენები და ბის-დიენოფილები ან ნაერთები, რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ დიენურ და დიენოფილურ დაჯგუფებებს. ცნობილია, რომ ციკლოპენტადიენი ადვილად დიმერიზდება ისე, რომ ამ რეაქციაში იგი ერთდროულად გამოდის დიენად და დიენოფილად;

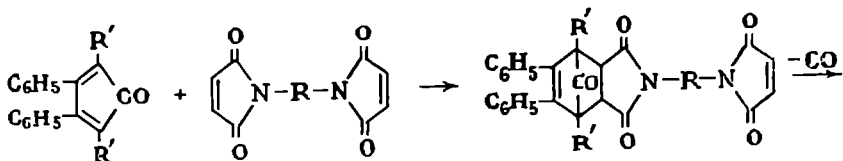


რადგანაც წარმოქმნილი დიმერი სუსტ „დიენოფილურ“ თვისებებს ამჟღავნებს, ამიტომ შემდგომი პოლიმერიზაცია შესაძლებელია მხოლოდ გაცხელებისას, ამ დროს ოლიგომერები წარმოიქმნება. ციკლოპენტადიენისაგან მაღალმოლეკულური ნივთიერებების მიღება არ ხერხდება, რადგანაც ეს რეაქცია შექცევადია და მაღალ ტემპერატურაზე წონასწორობა გადაიხრება მონომერის წარმოქმნის მხარეს.

ვარაუდობენ, რომ აკროლენის შეუძლია შევიდეს დიენურ სინთეზში ერთ-ერთულად, როგორც დიენი და დიენოფილი:



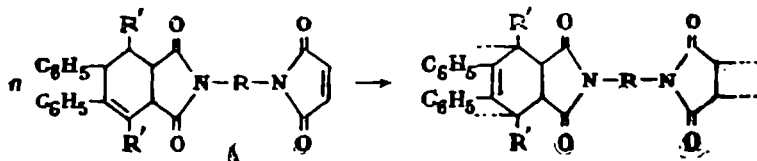
დიენური სინთეზისათვის აქტიურ მონომერებს ლებულობენ დიენური ნაერთების ბის-დიენოფილებთან ურთიერთქმედებისას, მაგალითად, ბის-მალეინიმიდთან



*დიფენილციკლო- ბის-მადეინიმიდი  
...პენტადიენონი*

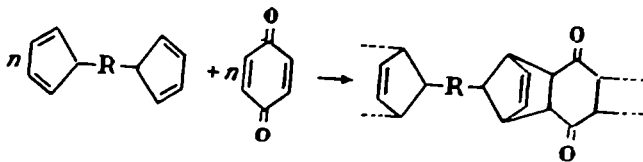


წარმოქმნილ ნაერთში დიენისა და დიენოფილის თვისებებია შეხამებული და იგი პოლიმერიზდება მაღალმოლეკულური ნაერთის წარმოქმნით:



დიენური სინთეზი შეიძლება ჩატარდეს ბის-დიენების, მაგალითად, ბის-ციკლოპენტადიენური ნაერთების, ბის-ბუტადიენების ბის-დიენოფილებთან, ისეთებთან, როგორცაა—ბენზოქინონთან, ბის-მალეინიმიდებთან ურთიერთქმედებით. მაგალითად:





დიენური სინთეზის მექანიზმი მცირედაა შესწავლილი.

პოლიმერების დიენური სინთეზი საფეხურებრივად მიმდინარეობს, რომლის დროსაც მოლეკულური წონის გადიდება რეაქციის ხანგრძლიობაზე დამოკიდებულია. რეაქცია შექცევადია. ტემპერატურის მომატებას მიყვავართ პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირებამდე და საწყისი მონომერების წარმოქმნამდე. ამ რეაქციის შემწობით პოლიმერების დიდი რიცხვია სინთეზირებული. მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ სინთეზის ახალი მეთოდი პერსპექტიულია და საშუალებას მოგვცემს მივიღოთ პოლიმერების ახალი კლასები.

#### ლიტერატურა

1. Стрелихесев А. А., Артемьев А. А., Шмидт Я. А., сб. „Исследования в области высокомолекулярных соединений“, Изд. АН СССР, 1949, стр. 69.
2. Коршак В. В., Гришова И. А., ДАН СССР, 62, 397 (1952).
3. Органические реакции, сб. 4, стр. 1, 86, Издательств, 1951; сб. 5, стр. 93, Издательств, 1951.
4. Ингольд К. К., Механизм реакций и строение органических соединений, Издательств, 1959, стр. 568.
5. Минoura Ю тэн, Химия и технология полимеров, № 2, 39, 1965.

## ციკლების გარდაქმნა ხაზოვან პოლიმერებად

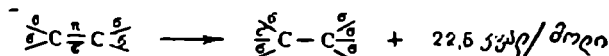
ციკლების ხაზოვან პოლიმერებად გარდაქმნის პროცესი გამოისახება პოლიმერიზაციის პროცესის ზოგადი განტოლებით;

$$nA \rightarrow (A)_n$$

ისევე, როგორც ჯაჭვური და საფეხურებრივი პოლიმერიზაციის დროს, ციკლების გარდაქმნა ხაზოვან პოლიმერებად არ ხასიათდება დაბალმოლეკულური ნივთიერების გამოყოფით და პოლიმერის ელემენტური შედგენილობა არ განსხვავდება მონომერის ელემენტური შედგენილობისაგან\*.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზის სხვა მეთოდებისაგან განსხვავებით, ციკლური ნაერთებისაგან პოლიმერების წარმოქმნისას არ იცვლება ქიმიურ ბმათა ელექტრონული სტრუქტურა და მათი საერთო რიცხვი სისტემაში. ხაზოვან პოლიმერებად ციკლების გარდაქმნის პროცესში არ წარმოიქმნება ქიმიურ ბმათა ახალი ტიპები.

უჯერ ნაერთთა ჯაჭვური პოლიმერიზაციის დროს ქიმიურ ბმათა ელექტრონული სტრუქტურა იცვლება; წყდება  $\pi$ -ბმები და წარმოიქმნება  $\sigma$ -ბმები, რომელსაც თან ახლავს ენერგიის გამოყოფა:

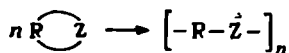


პოლიკონდენსაციის დროს ორი ფუნქციონალური ჯგუფი ურთიერთმოქმედებს მარტივი ნივთიერების მოლეკულის გამოყოფით. ამ დროს წარმოიქმნება ახალი ბმა, რომელიც თავისი ხასიათით განსხვავდება იმ ბმებისაგან, რომლებიც მონომერთა ფუნქციონალურ ჯგუფებს გააჩნია.

ციკლების პოლიმერიზაციის დროს იცვლება მხოლოდ ბმათა განლაგების რიგი, მაგრამ წარმოქმნილ ხაზოვან მოლეკულაში ბმათა ხასიათი, როგორც საწ-

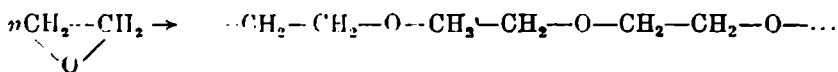
\* პოლიმერიზაციის საკმაოდ მაღალი ხარისხის დროს პოლიმერის ბოლო ჯგუფები შეიძლება უგულვებელყოფილ იქნას.

ყის ციკლურ ნაერთში, იგივე რჩება. საერთო სახით ეს პროცესი შეიძლება გამო-  
სახულ იქნას შემდეგი სქემით:

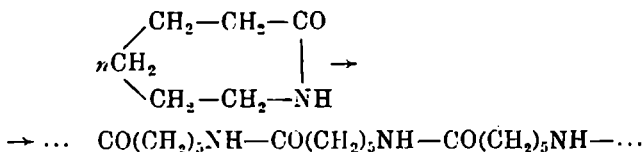


სადაც R—ორვალენტიანი რადიკალია, Z—ატომთა ჯგუფი, რომელიც გვევლინება რადიკალის ჩამკეტად ციკლში, ან ატომთა იგივე ჯგუფი, რომელიც აკავშირებს რადიკალებს ხაზოვან პოლიმერში (ამიდური, რთული ან მარტივი ეთერული, ანიდ-  
რიდული, სულფიდური და სხვ. ბმები).

ხაზოვან პოლიმერად ციკლის გარდაქმნის უმარტივეს მაგალითად ითვლება ეთილენის ენგის პოლიმერიზაცია:



ამ დროს ციკლში ირღვევა C—O ბმა და ხაზოვან მოლეკულაში იგივე ბმა წარმოიქმნება,  $\alpha$ -კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციისას



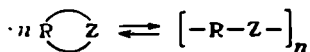
ციკლში C—N ბმა წყდება და ხაზოვან მოლეკულაში იგივე ბმა წარმოიქმნება. პოლიმერსა და მონომერში ქიმიური ბმების ბუნება ერთნაირია.

ციკლების გარდაქმნა ხაზოვან პოლიმერად, როგორც მაღალმოლეკულური ნაერთების სინთეზის მეთოდი, პირველად კაროზურსმა უჩვენა. ა. ა. სტრუპინევის ბევრი შრომა ციკლების და ხაზოვანი პოლიმერების ურთიერთგარდაქმნის თეორიის საფუძვლებისადმი მიძღვნილია.

ამჟამად ხაზოვან პოლიმერებად ციკლების გარდაქმნის რეაქციას სამრეწველო მასშტაბით პოლი- $\alpha$ -კაპროლამიდის, პოლიეთილენოქსიდის, პოლიპროპილენოქსიდის და მათი წარმოებულების, პოლიეთილენ- და პოლიპროპილენიმინების, პოლისილოქსანების და სხვა პოლიმერების სინთეზისათვის იყენებენ.

ხაზოვან პოლიმერებად ციკლების გარდაქმნა ყველაზე სრულად გამოკვლეულია  $\alpha$ -კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის მაგალითზე. ამ შემთხვევაში მოცემული რეაქციის პირობებისათვის ყოველთვის მიიღება მონომერისა და პოლიმერის ნარევი მკაცრად განსაზღვრული ფარდობით. თუ სარეაქციო გარემოდან მოვაცილებთ მონომერს და ისეთივე პირობებში გავახურობთ პოლიმერს, როგორც სინთეზის დროს, მაშინ ადგილი ექნება მონომერის ხელახლა დაგროვებასა და პოლიმერ-

მონომერის იგივე ფარდობა აღდგება. ანალოგიური მოვლენა შეიმჩნევა სხვა ციკლური ნაერთების პოლიმერიზაციისას. ეს გვიჩვენებს, რომ ციკლების პოლიმერიზაციის რეაქცია შექცევადია:



ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის პროცესის შექცევადობა ი. ლ. კუნინანცმა და ზ. ა. როგოვინმა აღნიშნეს.

### ციკლებისა და ხაზოვანი პოლიმერების ურთიერთგარდაქმნის პროცესების თერმოდინამიკა

ციკლი  $\rightleftharpoons$  პოლიმერის ურთიერთგარდაქმნის პროცესების თერმოდინამიკის საკითხები განხილული იქნება ციკლური ნაერთებისათვის ზოგადად, მათი ციკლანებად და ჰეტეროციკლებად დაყოფის გარეშე. ჰეტეროციკლები პოლიმერიზდებიან ნივთიერებათა თანამყოფობისას (რომლებსაც აქტივატორებს უწოდებენ), რომლებიც შერჩევითად მოქმედებენ ნახშირბად-ჰეტეროატომის ბმაზე. ციკლანების პოლიმერიზაციის მეთოდი ჯერ კიდევ არ არის ცნობილი. მაგრამ თერმოდინამიკური ფუნქციების შეცვლა ციკლში, წვერთა რიცხვის შეცვლით, ზოგადია ციკლური ნაერთების ორივე კლასისათვის.

სხვადასხვა კლასის ციკლური ნაერთების პოლიმერიზაციის რეაქციის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ზოგიერთი ციკლებისათვის წონასწორობა მთლიანად პოლიმერის წარმოქმნის მხარეზეა გადასაცვლებული, ხოლო ზოგიერთებისათვის—ციკლიზაციისაკენ (პოლიმერი ამ შემთხვევაში არ წარმოიქმნება). ზოგიერთ ციკლს შეუალედური მდგომარეობა უკავია და წონასწორულ მდგომარეობაში პოლიმერისა და საწყისი ციკლური ნაერთის ნარევი მიიღება. ჰეტეროციკლები 5-ზე ნაკლები და 7-ზე მეტი წვერთა რიცხვით პრაქტიკულად მთლიანად გარდაიქმნება პოლიმერად, ციკლებს წვერთა რიცხვით 5—7 შეუალედური მდგომარეობა უკავიათ.

შეიღწევიან ციკლების პოლიმერიზაციისას წონასწორობა ძლიერ გადასაცვლებულია პოლიმერის წარმოქმნის მხარეს. ციკლების პოლიმერიზაცია მხოლოდ ზოგიერთი კლასის ნაერთისათვისაა შესაძლებელი, თანაც, როგორც წესი, იგი მხოლოდ განსაკუთრებულ პირობებში მიმდინარეობს. ექვსწევრიანი აცეტალები (ტრიმეთილენფორმალი, ტრიმეთილენმეთილფორმალი) არ პოლიმერიზდება.

ექვსწევრიანი ლაქტონი (მ-ვალეროლაქტონი) არაჩვეულებრივი სიადვილით პოლიმერიზდება. ხუთწევრიანი აცეტალი (ეთილენფორმალი) და ლაქტამი (ბუტიროლაქტამი) პოლიმერიზდება, ხოლო ხუთწევრიანი ლაქტონი (γ-ბუტიროლაქტონი) არ პოლიმერიზდება.

ჰეტეროციკლების ქცევის მონაცემები წვერთა სხვადასხვა რიცხვით ცხრ. 13-შია მოყვანილი.

ციკლების პოლიმერიზაციის თერმოდინამიკური შესაძლებლობა, ისევე როგორც წონასწორობის მდგომარეობა (რომელიც ციკლებისა და ხაზოვანი პოლიმერების გარდაქმნის პროცესშია მიღწეული), ამ რეაქციის მიმდინარეობის დროს თავისუფალი ენერგიის ცვლილებით განისაზღვრება.

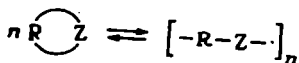
როგორც უკვე აღვნიშნეთ, თავისუფალი ენერგიის ცვლილება  $\Delta F$  გამოისახება განტოლებით:

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

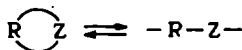
სადაც  $\Delta H$  — სისტემის ენთალპიის მოლური ცვლილებაა, რომელიც ტოლია რეაქციის სითბური ეფექტისა შებრუნებული ნიშნით;

$\Delta S$  — ენტროპიის მოლური ცვლილება.

ციკლის ხაზოვან პოლიმერად გარდაქმნის რეაქცია შესაძლებელია, თუ იგი მიმდინარეობს თავისუფალი ენერგიის შემცირებით, ე. ი. თუ ციკლის თავისუფალი ენერგიის მარაგი მეტია პოლიმერის ელემენტარული რგოლის თავისუფალი ენერგიის მარაგზე, რაც ნიშნავს რეაქციის პირობებში პოლიმერის დიდ თერმოდინამიკურ მდგრადობას ციკლთან შედარებით. სისტემის ენთალპიის შემცირებასა და ენტროპიის გადიდებასთან ერთად თავისუფალი ენერგია მცირდება. თერმოდინამიკური ფუნქციების ცვლილება განისაზღვრება რეაქციის საბოლოო პროდუქტის — პოლიმერის ( $-R-Z-$ )<sub>n</sub> და საწყისი ნივთიერების — ციკლური მონომერის ან ფუნქციების მნიშვნელობათა სხვაობით:



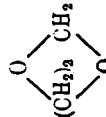
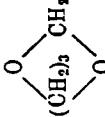
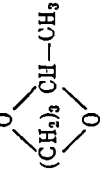
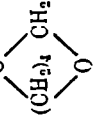
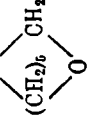
თერმოდინამიკური ფუნქციების მოლური ცვლილება განისაზღვრება ერთი მოლი ციკლური მონომერის ხაზოვანი პოლიმერის ელემენტარულ რგოლად გარდაქმნის ელემენტარული პროცესით



ციკლების პოლიმერიზაციის სითბური ეფექტი და შესაბამისი ენთალპიის  $\Delta S$  ცვლილება ციკლური მონომერისა და ხაზოვანი პოლიმერის ენთალპიების სხვაობის ტოლია. ციკლების ხაზოვან პოლიმერად გარდაქმნის პროცესში არ წარმოიქმნება ახალი ტიპის ბმები და არ იცვლება მათი რიცხვი. ამიტომ დაუქაბავი ციკლის ენთალპია არ უნდა განსხვავდებოდეს ხაზოვანი პოლიმერის ელემენტარულ რგოლის ენთალპიისაგან. დაუქაბავი ციკლის პოლიმერიზაციის სითბური ეფექტი და  $\Delta H$  სიდიდე ნულის ტოლია.

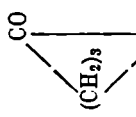
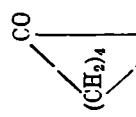
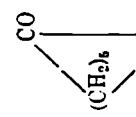
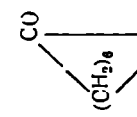
ციკლური ნაერთების დაძაბულობის თეორიის ძირითადი საკითხები აღრე იყო განხილული (თავი VI, გვ. 137—140).

ცაკლში წვერთა სხვადასხვა რიცხვითი ციკლური აციტალებების, ლაქტონების და ლაქტონების პოლიმერიზაციის უნარი

მონომერი	ფორმულა	ნეკროლიზაციის ნაპირობები	პოლიმერიზაციის უნარი	პოლიმერის წინა- ნაპირობული შემ- ცელობა, % მი- ნომერის საწყისი რაოდენობიდან	
ეოლინფორმალი		5	პოლიმერიზდება	კაფურ, ულფონბევა, HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ტოლუოლ სულფონბევა	70
ტრიმთილენფორმალი		6	არ პოლიმერიზდება	—	0
ტრიმთილენფორმალ- მალი		6	—	—	0
ტეტრაემთილენფორმალი		7	პოლიმერიზდება	ქაფურსულფონბევა (100°C-ზე)	90
პენტამთილენფორმალი		8	—	ფიკე	99

პ-დომეტილბრომილაქტონი	ლ	ქ	ბ	ო	უ	ბ	ც
პ-დომეტილბრომილაქტონი	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO} \\   \\ (\text{CH}_2)_2\text{C}-\text{O} \end{array}$	4	4	—	პოლიმერიზდება	—	—
მ-ბრომილაქტონი	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	4	4	—	—	—	$\text{H}_2\text{CO}_2, \text{NaOH}, \text{FeCl}_3, \text{SnCl}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (აღია-ქივი პოლიმერიზაცია კეარ, დავაწი)}$
γ-ბუტიროლაქტონი	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	5	5	არ პოლიმერობდება	—	—	—
ბ-ვალერილაქტონი	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	6	6	პოლიმერიზდება	—	—	კატალიზატორის ვარკმე: $\text{Cu}^{+}$ (-ბე)
პ-დომეტილბრომილაქტონი	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO} \\   \\ (\text{CH}_2)_2\text{C}-\text{NH} \end{array}$	4	4	პოლიმერიზდება	—	—	—

პ-დომეტილბრომილაქტონი

მონომერი	ფორმულა	მნიშვნელობა	პოლიმერიზაციის უნარი	აქტივატორი ან კატალიზატორი	პოლიმერის წონის პროცენტი მონომერის საწყისი რაოდენობიდან
γ-ბუტიროლაქტამი		5	პოლიმერიზდება	$(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ , $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , $\text{N}_2\text{O}$ , ტუტე მტკალები და მათი ეთერულუბი	—
ბ-ვალეროლაქტამი		6	—	$\text{KOH}$ , $\text{BF}_3$	—
ε-კაპროლაქტამი		7	—	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{N}_2\text{O}$ , $\text{NaOH}$ , $\text{NaHCO}_3$ , $\text{NH}_2\text{CO}_2$ და ა. შ.	95,3 (260° (-ზე)
ζ-ენანტოლაქტამი		8	—	$\text{H}_2\text{O}$	~ 100



დაძაბული ციკლის ენთალპია ხაზოვანი პოლიმერის ენთალპიაზე მეტია. ამიტომ დაძაბული ციკლის პოლიმერიზაციის სითბური ეფექტი დადებითია და  $\Delta H$  ნულზე ნაკლებია. ამრიგად, ციკლის დაძაბულობა ხელს უწყობს პოლიმერიზაციის რეაქციას. რეაქციის სითბური ეფექტი და ენთალპიის ცვლილება ციკლის დაძაბულობის სიდიდით განისაზღვრება. მეორე მხრივ, პოლიმერიზაციის რეაქციის სითბური ეფექტი შეიძლება ციკლის დაძაბულობის საზომად გამოდგეს.

ციკლიდან პოლიმერზე გადასვლისას თერმოდინამიკური ფუნქციების ცვლილება ახასიათებს ციკლის თერმოდინამიკურ მდგრადობას პოლიმერის თერმოდინამიკურ მდგრადობასთან შედარებით. ამიტომ პოლიმერიზაციის შესაძლებლობათა შეფასებისათვის ყოველ ცალკეულ შემთხვევაში მნიშვნელოვანია ციკლი—პოლიმერის ფარდობითი მდგრადობის განსაზღვრა, რადგანაც ციკლში წვერთა რიცხვის შეცვლით არა მარტო ციკლის, არამედ მისგან მიღებული პოლიმერის თერმოდინამიკური ფუნქციებიც იცვლება.

მაშასადამე, ციკლური ნაერთის პოლიმერიზაციის უნარი ციკლის დაძაბულობითა და ციკლიდან პოლიმერზე გადასვლისას ენტროპიის ცვლილებით განისაზღვრება.

ციკლების პოლიმერიზაცია, წვერთა რიცხვით 3—4 (დაძაბული ციკლები), მიმდინარეობს ძირითადად ენთალპიის შემცირების ხარჯზე; ამ ციკლების ენტროპია, ალბათ, ხაზოვანი პოლიმერის ელემენტარული რგოლის ენტროპიას მნიშვნელოვნად აჭარბებს.

უმაღლესი ციკლების პოლიმერიზაციას, წვერთა რიცხვით 7-დან 12-მდე, თან ახლავს ენთალპიის შემცირება და შესაძლებელია ზოგიერთ შემთხვევაში ენტროპიის გადიდება. ყველა დაუძაბავი ციკლების პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს ისეთი  $\Delta H$ -სას, რომელიც ტოლია ან ახლოა ნულთან და შესაძლებელია მხოლოდ ენტროპიის გადიდების შედეგად.

ხუთწვერიანი და ექვსწვერიანი ციკლების პოლიმერიზაცია გაძნელებულია, რადგანაც ძლიან მცირე დაძაბულობის დროს ისინი შედარებით მაღალი ენტროპიით გამოირჩევა. მე-14 ცხრილში მოყვანილია მონაცემები, გამოთვლილი წვის სითბოთა სიდიდეებით, რომლებიც ახასიათებენ თავისუფალი ენერჯიის, ენთალპიის და ენტროპიის ცვლილებას ციკლანების პოლიმერიზაციის დროს.

თხევადი ციკლანების პოლიმერიზაციის პროცესის თავისუფალი ენერჯიის ( $\Delta F$ ) ცვლილება  $25^{\circ}\text{C}$ -ზე ციკლში წვერთა რიცხვის გადიდებით მოცემულია ნახ. 28-ზე.

მოყვანილი მონაცემები მიღებულია გაანგარიშების გზით, მთელი რიგი დაშვებებით, რადგანაც ციკლანების პოლიმერიზაციის მეთოდები დღევანდლამდე არ არის ცნობილი. მაგრამ ეს მონაცემები, ალბათ, სწორად ასახავენ წვერთა სხვადასხვარიცხვანი ციკლების პოლიმერიზაციის პროცესის თერმოდინამიკური ფუნქციების ცვლილების ზოგად მიმართულებას. ნახ. 28-დან ჩანს, რომ თერმოდინამი-

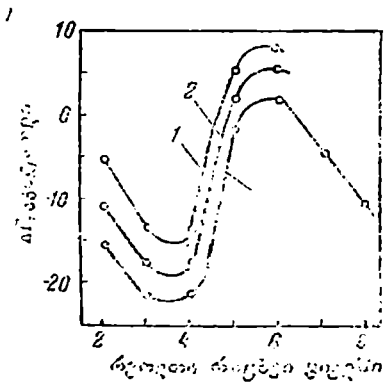
თავისუფალი ენერჯის, ენთალპიისა და ენტროპიის ცვლილება  
ციკლანების პოლიმერიზაციის დროს  
(განვარიზებული მონაცემები 25°C-ზე)

ციკლი წვერი რიცხვი	(CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>			(CH <sub>2</sub> ) <sub>x-1</sub> -CHCH <sub>3</sub>			(CH <sub>2</sub> ) <sub>x-1</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
	ΔF, კკალ/ მოლი	ΔH, კკალ/ მოლი	ΔS, კკალ/ მოლი გრად.	ΔF, კკალ/ მოლი	ΔH, კკალ/ მოლი	ΔS, კკალ/ მოლი გრად.	ΔF, კკალ/ მოლი	ΔH, კკალ/ მოლი	ΔS, კკალ/ მოლი გრად.
3	-22,1	-27,0	-16,5	-18,1	-24,1	-20,2	-13,7	-20,4	-22,3
4	-21,5	-25,1	-13,2	-17,7	-22,9	-17,2	-14,0	-19,3	-18,0
5	-2,2	-5,2	-10,2	+1,5	-3,1	-15,3	+4,8	+0,2	-15,7
6	+1,4	+0,7	+2,5	+5,5	+3,2	-7,6	+7,8	+5,2	-8,5
7	-4,9	-5,2	-0,7						
8	-11,0	-8,3	-8,9						

კურად უფრო ხელსაყრელია სამ- (თავისუფალი ენერჯის ყველაზე მეტი

და ოთხწვერიანი ციკლების პოლიმერიზაცია შემცირება, რომელიც შეადგენს 21,5 და 22,1 კკალ/მოლს). თერმოდინამიკურად ნაკლებად ხელსაყრელია ხუთწვერიანი ციკლების პოლიმერიზაცია (თავისუფალი ენერჯის უმნიშვნელო ცვლილება ~ 2,2 კკალ/მოლი).

ცხრ. 14-ში მოყვანილი მონაცემების მიხედვით ექვსწვერიანი ციკლების პოლიმერიზაცია თერმოდინამიკურად შეუძლებელია, რადგანაც მას უნდა ახლდეს თავისუფალი ენერჯის გადიდება (+1,4 კკალ/მოლი). მაგრამ პრაქტიკულად ბევრი ექვსწვერიანი პეტეროციკლი პოლიმერიზდება. ლაქტონებისათვის, მაგალითად, ΔF მინიმალური მნიშვნელობა შეესაბამება, ალბათ, ხუთწვერიანი ციკლების პოლიმერიზაციას, რადგანაც ხუთწვერიანი γ-ბუტიროლაქტონი არ პოლიმერიზდება, ხოლო ექვსწვერიანი δ-ვალეროლაქტონი პოლიმერითა რიცხვის (ექვსეუ მეტი) შემდგომი კვლავ თან ახლავს თავისუფალი ენერჯის ოთხწვერიანი ციკლების პოლიმერიზაციის



ნახ. 28. თხევად ციკლანების პოლიმერიზაციის თავისუფალი ენერჯია 25° C-ზე: 1 — ციკლანების დომეთილწარმოებულები; 2 — მონომეთილწარმოებულები; 3 — ჩვენს ცვლებელი ციკლანები

ლიმერიზდება თავისთავად. ციკლში გადიდებით პოლიმერიზაციის პროცესს შემცირება. მაშინ, როდესაც სამ-

დროს თავისუფალი ენერგია მცირდება მხოლოდ ენთალპიის მოგების ხარჯზე, რვა-წევრიანი ციკლისათვის თავისუფალი ენერგიის შემცირება მნიშვნელოვანი ხარისხით ენტროპიის გადიდებითაა განპირობებული.

თუ გავაგრძელებთ მოყვანილი ციკლების რიგს, თერმოდინამიკური ფუნქციების ცვლილების იმავე ტენდენციების შენარჩუნებით, მაშინ ციკლანების პოლიმერიზაციის პროცესი 15-ზე მეტი წევრთა რიცხვით წარიმართება მხოლოდ ენტროპიის გადიდების ხარჯზე.

მყარ ფაზაში ექვსწევრიანი ციკლებს პოლიმერიზაცია, როგორც ჩანს, უმ-აფრესად ენტროპიის მოგების ხარჯზე მიმდინარეობს (იხ. გვ. 194).

ჩანაცვლებული ციკლანების პოლიმერიზაციის დროს თავისუფალი ენერგიის ცვლილების შესახებ მოყვანილი მონაცემები (იხ. ცხრ. 14) მტკიცდება იმ მონაცემებით, რომლებიც მიიღება ჩანაცვლებლების გაუფენით ჰეტეროციკლების პოლიმერიზაციის უნარის შეაწავლისას. ციკლში ჩანაცვლებლის შეყვანით ყოველთვის მცირდება მისი პოლიმერიზაციის უნარი. ასე, მაგალითად,  $\epsilon$ -კაპროლაქტამი პოლიმერიზდება ადვილად,  $C$ -მეთილ- $\epsilon$ -კაპროლაქტამი პოლიმერიზდება 7-ჯერ უფრო ნელა, ვიდრე  $\epsilon$ -კაპროლაქტამი, ხოლო  $N$ -მეთილ- $\epsilon$ -კაპროლაქტამი სრულიად არ პოლიმერიზდება. ტეტრაპიდროფურანი პოლიმერიზდება, ხოლო 2-მეთილ- და 3-მეთილტეტრაპიდროფურანი არ პოლიმერიზდება.

ცხრ. 14-ის მონაცემების თანახმად, ციკლანებში ჩანაცვლებლების შეყვანით იცვლება ციკლის დაძაბულობა, რამდენადაც ჩანაცვლებული ციკლანების პოლიმერიზაციის დროს  $\Delta H$  სიდიდე განსხვავდება ჩაუნაცვლებელი ციკლანების პოლიმერიზაციის  $\Delta H$  სიდიდისაგან. ეს თანხვდება ექსპერიმენტულ მონაცემებს, რომლებიც სოგიერთი ჰეტეროციკლებისათვისაა მიღებული.

ქვევით მოყვანილია სხვადასხვა ჰეტეროციკლების დაძაბულობის სიდიდეები (კკალ/მოლში).

$\epsilon$ -კაპროლაქტამი	3,3	$\zeta$ -ენანტოლაქტამი	5,3
$N$ -მეთილ- $\epsilon$ -კაპროლაქტამი	2,3	$N$ -მეთილ- $\zeta$ -ენანტოლაქტამი	3,9
$C$ -მეთილ- $\epsilon$ -კაპროლაქტამი	1,6		

ციკლების პოლიმერიზაციის უნარის შემცირება ჩანაცვლებლების შეყვანით აიხსნება, ალბათ, არა მარტო მათი დაძაბულობის შემცირებით, არამედ ციკლების ენტროპიის გაზრდით და ხაზოვან პოლიმერთან შედარებით ციკლების თერმოდინამიკური მდგრადობის მომატებით.

**სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა წონასწორობაზე**  
**ციკლი  $\rightleftharpoons$  პოლიმერი**

ტემპერატურის გავლენა. ტემპერატურის გავლენის განსაზღვრისათვის წონასწორობაზე ციკლი  $\rightleftharpoons$  პოლიმერი შეიძლება ვისარგებლოთ იზოქორის განტოლებით

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ციკლების პოლიმერიზაციის რეაქცია მიმდინარეობს დადებითი სითბური ეფექტით დაძაბული ციკლებისათვის და ნულოვანი სითბური ეფექტით მრავალრიცხოვანი დაუძაბავი ციკლებისათვის. იზოქორის განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ რეაქციის ნულოვანი სითბური ეფექტის დროს წონასწორობის მდგომარეობა ტემპერატურაზე არ არის დამოკიდებული. ეგზოთერმული რეაქციების წონასწორობის კონსტანტები ტემპერატურის გადიდებით მცირდება, ე. ი. წონასწორობა ციკლიზაციის მხარეზე გადაიწევა.

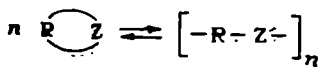
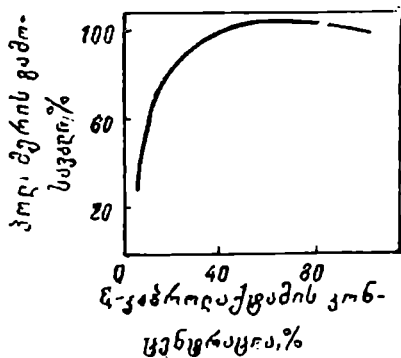
ε-კაპროლაქტამი = პოლი-ε-კაპროამიდის სისტემის წონასწორობაზე ტემპერატურის გავლენა მოცემულია ცხრ. 15-ში.

ცხრილი 15

ε-კაპროლაქტამი = პოლი-ε-კაპროამიდის სისტემის წონასწორობაზე ტემპერატურის გავლენა

ტემპერატურა, °C	წონასწორული ნარეუს შიღვენილობა, %	
	პოლიმერი	მონომერი
220	96,2	1,8
260	93,3	6,7
300	91,1	8,9

კონცენტრაციის-გავლენა. ბუნებრივია, რომ სისტემის განზავებით შიგამოლექულური ციკლიზაციის ალბათობა არ იცვლება, მაშინ, როდესაც პოლიმერიზაციის მოლექულათშორისი რეაქციის ალბათობა მცირდება, რასაც ციკლიზაციის მხარეს წონასწორობის გადანაცვლებამდე მივყავართ



ნახ. 29. ხსნარში მონომერის კონცენტრაციაზე პოლი-ε-კაპროამიდის წონასწორული გაშოსავლის დამოკიდებულება 260°C-ზე (α-პიპერიდონში გახსნილი ε-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაცია)

ეს მთლიანად შეესაბამება ექსპერიმენტულ მონაცემებს. წონასწორობის მდგომარეობაში პოლი-ε-კაპროამიდის გამოსავლის მონომერის კონცენტრაციისაგან დამოკიდებულება ნახ. 29-ზეა მოყვანილი.

## ციკლების პოლიმერიზაციის კინეტიკა და რეაქციის მექანიზმი

ციკლების მდგრადობის დახასიათებისას საჭიროა განვასხვაოთ თერმოდინამიკური და კინეტიკური მდგრადობა.

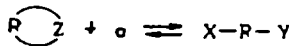
ციკლის თერმოდინამიკური მდგრადობა ხასიათდება მისი თერმოდინამიკური ფუნქციებით, ხოლო კინეტიკური—რეაქციის პირობებში ბმების ძვრადობით. ამიტომ თერმოდინამიკურად არამდგრადი ციკლები შეიძლება იყოს კინეტიკურად მდგრადი. ასე, მაგალითად, დაძაბული ციკლანები თერმოდინამიკურად არამდგრადია და პრინციპულად შეუძლიათ განიცადონ პოლიმერიზაცია, მაგრამ ისინი კინეტიკურად მდგრადი არიან, რადგანაც არ შეიცავენ მოძრავ ბმას და ჭერ კიდევ არ არის მონაწილე პირობები მათი პოლიმერიზაციისათვის. ციკლის თერმოდინამიკური მდგრადობისაგან განსხვავებით, რომელიც მოცემული რეაქციისათვის ითვლება მუდმივ მახასიათებლად, ციკლის კინეტიკური მდგრადობა შეიძლება შეიცვალოს რეაქციის პირობებისაგან დამოკიდებულებით.

ჰეტეროციკლები აბსოლუტურად სუფთა მდგომარეობაში კინეტიკურად მდგრადია, რადგანაც ყველა ბმის ენერგეტიკული დახასიათება ჩვეულებრივ ერთმანეთთან ახლოსაა და სითბური ენერჯის მოქმედებით რომელიმე ერთი ბმის შერჩევითი გახლეჩა ნაკლებ სააღბათოა. ასე, მაგალითად, აბსოლუტურად სუფთა და მშრალი  $\epsilon$ -კაპროლაქტამი პრაქტიკულად ათ პოლიმერიზდება 200 საათის განმავლობაში 200° C-ზე. მაგრამ ჰეტეროციკლები პოლიმერიზდება ნიეთიერებების—**აქტივატორების** თანაწყობისას, რომლებიც მოქმედებენ ნახშირბად—ჰეტეროატომის („სუსტი რგოლი“) ბმაზე.

ციკლების პოლიმერიზაციის პოაცის აქტივატორებად ითვლება წყალი, მჟავები, ფუძეები. ციკლების პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს აგრეთვე ფრიდელ-კრაფტის ტიპის კატალიზატორებს ( $BF_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$ ), ტუტე ლითონებს, ჰიდროქანგების, მთალების, ალკოჰოლებსა და სხვ. თანაწყობისას.

უმარტივეს შემთხვევაში ოქაქცია შემდეგი სტადიებისაგან შედგება:

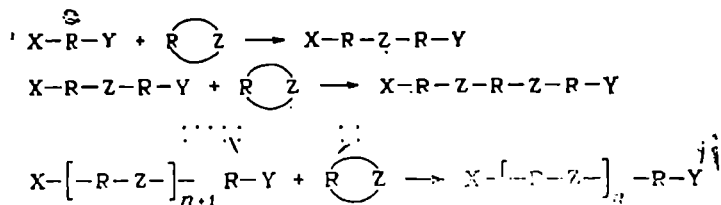
1) საწყისი ციკლური მონომერის შექცევადი გახლეჩა



სადაც  $a$ —აქტივატორის მოლეკულაა.

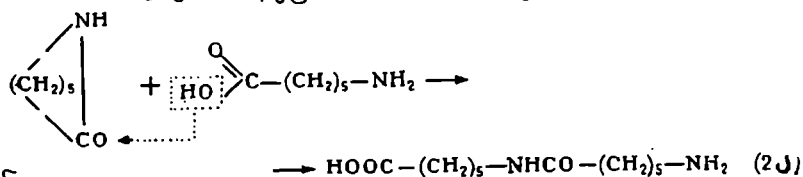
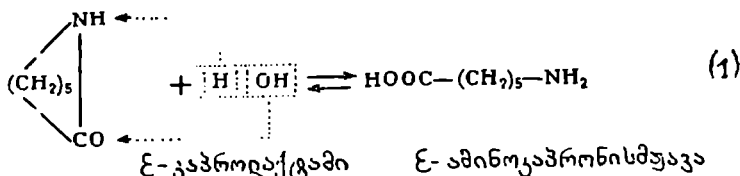
$X$  და  $Y$ —ფუნქციონალური ჯგუფებია, რომლებიც — $Z$ —ბმის  $a$  აქტივატორით გახლეჩის შედეგად წარმოიქმნა.

2) მონომერული ციკლის ურთიერთქმედება ციკლის გახლეჩის პროდუქტთან (X-R-Y), ხოლო შემდეგ დიმერთან, ტრიმერთან, *n*-მერთან.

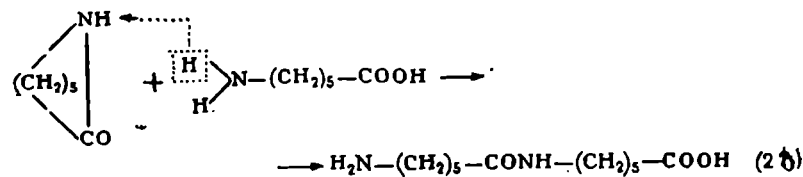


მონომერის გარდაქმნა პოლიმერად გრძელდება წონასწორობის მიღწევამდე. ციკლების პოლიმერიზაციის დროს აქტივატორის თანამყოფობისას რეაქციის მეორე სტადია საფეხურებრივი პოლიმერიზაციის მექანიზმით მიმდინარეობს.

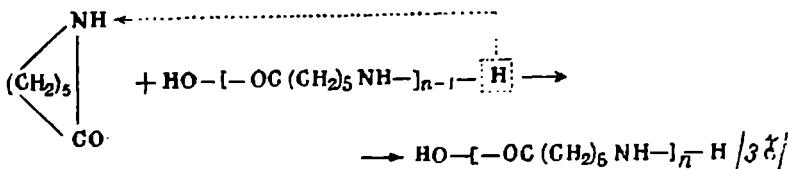
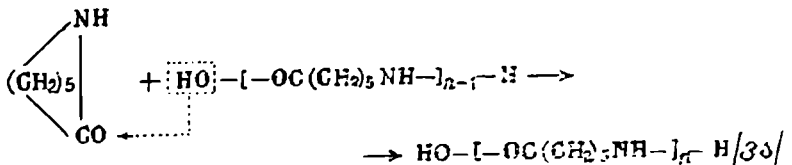
აქტივატორის თანაობისას ციკლების პოლიმერიზაციის საერთო სქემა ხელსაყრელია განვიხილოთ წყლის თანაობისას  $\epsilon$ -კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის მაგალითზე:



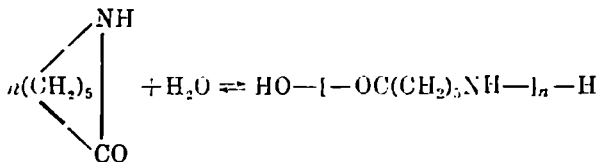
შენ



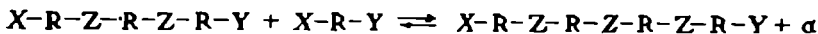
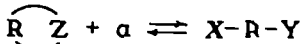
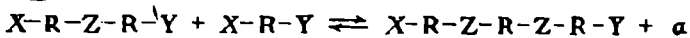
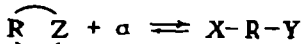
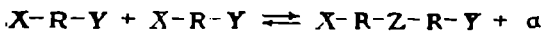
აბ



ε-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის წარმოქმნილი პროცესი შეიძლება გამოისახოს იქნას ტოლობით:



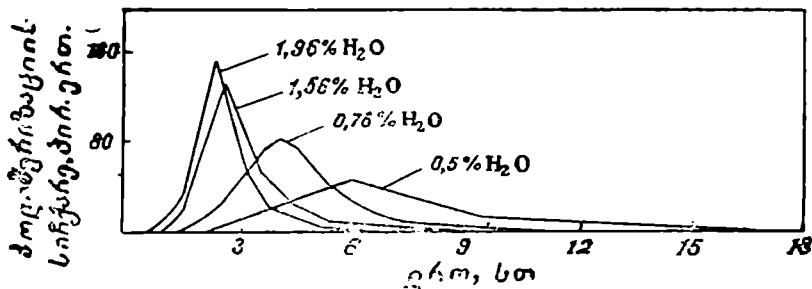
ხაზოვანი პოლიმერის წარმოქმნა (რეაქციის მეორე სტადია) შეიძლება წარმართოს სხვა მექანიზმითაც. ციკლის გახსნისას წარმოქმნილი X-R-Y ბიფუნქციონალური ნაერთის ორ მოლეკულას შეუძლია კონდენსირება a მარტევი ნივთიერების გამოყოფით (აქტივაციის რეგენერაცია). a მოლეკულის ურთიერთქმედებით მონომერულ ციკლთან ხელახლა წარმოიქმნება ბიფუნქციონალური ნაერთი, რომელიც აგრეთვე მონაწილეობს კონდენსაციის რეაქციაში და შეიძლება წარმოდგენილ იქნას შემდეგი სქემით:



ა

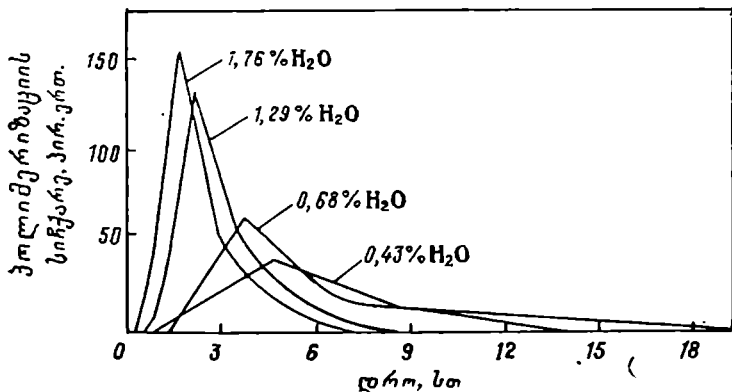
ე-კაპროლაქტამისა და წ-ენანტოლაქტამის პოლიმერიზაციის პროცესის კინეტიკის გამოკვლევამ გვიჩვენა, რომ ამ ციკლების პოლიმერიზაცია წყლის, მუავათა და ფუფუნების თანამყოფობისას ძირითადად საფეხურებრივ მექანიზმით მიმდინარეობს.

აქტივატორის კონცენტრაციის გავლენა პოლიმერიზაციის სიჩქარეზე და პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე. აქტივატორის კონცენტრაციის გადიდებით პოლიმერიზაციის სიჩქარე იზრდება.



ნახ. 30. წყლის შემცველობისაგან ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება 231,5° C-ზე.

დამატებული წყლის რაოდენობაზე ე-კაპროლაქტამისა და წ-ენანტოლაქტამის პოლიმერიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება ნახ. 30 და 31-ზეა ნაჩვენები. წყლის თანამყოფობისას ლაქტამების პოლიმერიზაციის მრუდებიდან ჩანს, რომ ამ რეაქციასთვის ინდუქციური პერიოდისა და პოლიმერიზაციის სიჩქარის მაქსი-

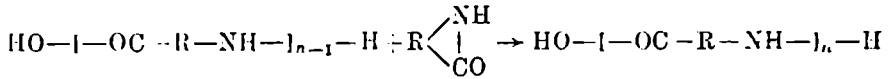
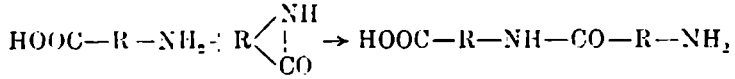
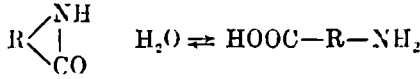


ნახ. 31. წყლის შემცველობისაგან ე-ენანტოლაქტამის პოლიმერიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება 231,5° C-ზე

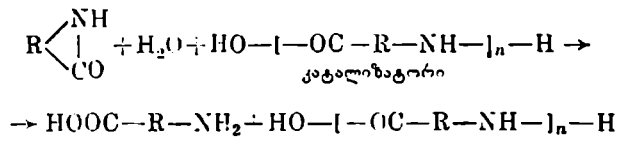
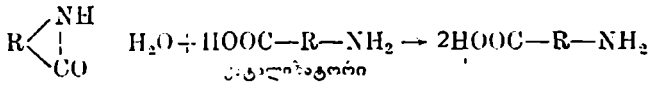


მუშის არსებობაა დამახასიათებელი. ეს მის ავტოკატალიზურ ხასიათზე მიგვიბრუნებს. წყლის რაოდენობის გაზრდით მცირდება ინდექსური პერიოდი, მოკლდება დრო, რომელიც საჭიროა წონასწორობის მიღწევისათვის და იზრდება პოლიმერის მასის მაქსიმალური სიჩქარე. ეს იმის მაჩვენებელია, რომ წყალი კატალიზურად აჩქარებს რეაქციას. წყლის ასეთი როლი შეესაბამება ციკლების პოლიმერისაციის მოყვარულ მექანიზმს, მაგრამ ამასთან, არ შეიძლება აიხსნას ცილის დროს შემჩნეული ავტოკატალიზი.

ლაქტამების პოლიმერისაციას რეაქციის ყველაზე ნელ სტადიას მონომერული ციკლის წყალთ ჰიდროლიზი წარმოადგენს, რითაც განპირობებულია რეაქციის ინდექსური პერიოდი. ლაქტამის ჰიდროლიზისას წარმოქმნილი ამინომჟავის ფუნქციონალური ჯგუფები (NH<sub>2</sub> და COOH) კატალიზატორების როლს ასრულებენ. აქედან გამომდინარე, ამინომჟავასა და პოლიმერის ფუნქციონალური ჯგუფები ერთ-ერთს ასრულებენ: სხიან ციკლს მონომერის მოლეკულის შეერთებითა და მოლეკულური ჯაჭვის წაგვიწყობით



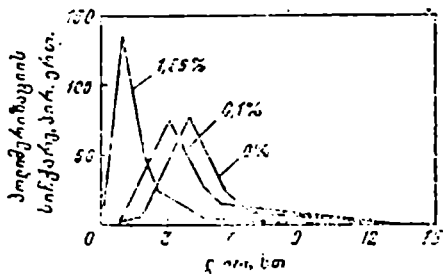
და კაპროლაქტამის თავდაპირველი ჰიდროლიზის რეაქციას აჩქარებენ:



რამდენადაც ციკლური მონომერის თითოეული მოლეკულის ჰიდროლიზის დროს წარმოიქმნება ორი ბოლო ფუნქციონალური ჯგუფი, ფუნქციონალური ჯგუფების საერთო რიცხვა დროის მიხედვით იზრდება და რეაქციას აქვს ავტოკატალიზური ხასიათი. სისტემის წონასწორულ მდგომარეობასთან მიახლოებისას პოლიმერისაციის სიჩქარე კლებულობს.

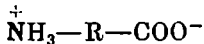
ლაქტამების პიდროლიზის სიჩქარეზე მევა და ფუძე ჯგუფების გავლენა კარგად დასტურდება წყლისა და სხვადასხვა მევაებისა (ნახ. 32) და ფუძეების (ნახ. 33) თანამყოფობისას ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის მონაცემებით.

წყლისა და მევის თანამყოფობისას ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციისას მკვეთრად მცირდება და ზოგიერთ შემთხვევაში პრაქტიკულად სრულიად არა აქვს



ნახ. 32. 1,5 წონითი % წყლის თანამყოფობისას ებროლაქტამის შემცველობისაგან 231,5°C-ზე ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება

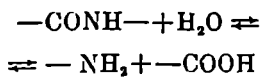
სოციაციასთანა დაკავშირებული. ლაქტამის პიდროლიზის დროს ამინომევაები ახდენენ კატალიზურ მოქმედებას, აგრეთვე, ალბათ, იონურ ფორმანი:



X და Y ბოლო ჯგუფების რიცხვის გადიდებით პოლიმერის მოლეკულური ჯაჭვის საშუალო სიგრძე მცირდება, რადგანაც მაკრომოლეკულის ბოლო ჯგუფები ციკლის აქტივატორით გახლეჩის შედეგად წარმოიქმნება, ამიტომ აქტივატორის კონცენტრაციის გადიდებას პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირებამდე მივყავართ (ნახ. 34).

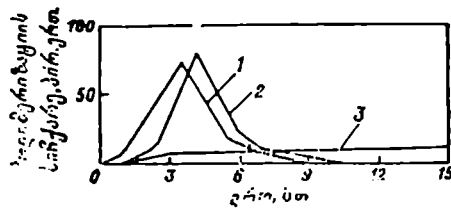
წყლის თანამყოფობისას ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციისას ორი დამოუკიდებელი წონასწორობა მყარდება:

1) ამიდური ბმის პიდროლიზის წონასწორობა (ამიდური წონასწორობა)



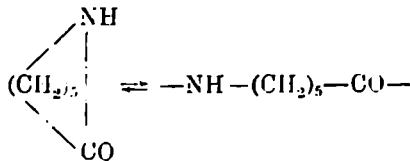
ადგილი ინდუქციურ პერიოდს, მცირდება წონასწორობის მიღწევისათვის საჭირო დრო და იზრდება რეაქციის მაქსიმალური სიჩქარე. პოლიმერიზაციის პროცესზე ფუძეები სხვანაირად მოქმედებენ და ნაკლებად აქტიურ კატალიზატორებს წარმოადგენენ.

წყლის გარეშე მევაებისა და ფუძეების კატალიზური მოქმედება ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის პროცესზე ძალიან მცირეა. აქედან შეიძლება დავასკვნათ, რომ კატალიზი მევაებისა და ფუძეების დი-



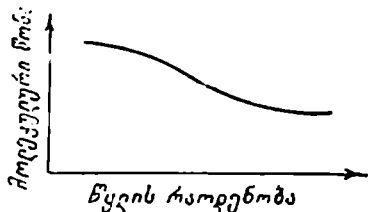
ნახ. 33. ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის სიჩქარეზე წყლისა და მ-ბუტილამინის გავლენა 231,5°C-ზე: 1—1% წყლისა და 0,1% პირველი მ-ბუტილამინის; 2—1% წყლისა, მ-ბუტილამინის გარეშე; 3—3,95% მ-ბუტილამინისა წყლის გარეშე

2) ციკლის სახეობა პოლიმერის რგოლად გარდაქმნის წონასწორობა:



ციკლისა და პოლიმერის ელემენტარულ რგოლს შორის წონასწორობა განსაზღვრავს პოლიმერის გამოსავალი; ამდენი წონასწორობა განსაზღვრავს პოლიმერის მოლეკულური წონის სიდიდეს. თუ ცნობილია ამდენი წონასწორობის კონსტანტა  $K$  და წყლას მოლეკულის რიცხვი  $n_n$ , რომელიც მოდის პოლიმერის ერთ ელემენტარულ რგოლზე, მაშინ პოლიმერის პოლიმერიზაციის ხარისხი ( $P$ ) შეიძლება გამოთვალდ იქნა პოლიკონდენსაციის წონასწორობის განტოლებიდან (გვ. 145).

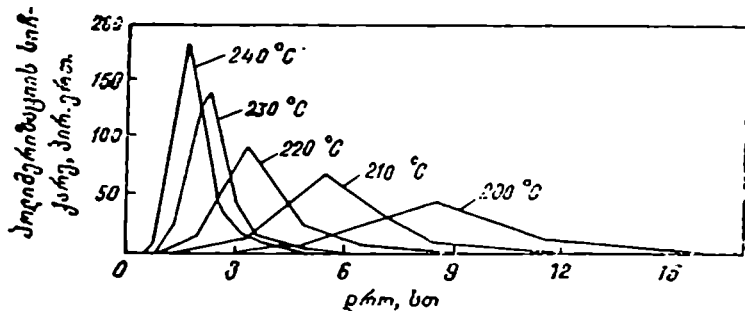
$$P = \left| \frac{\bar{K}}{n_n} \right|$$



ნახ. 34. ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციისას პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე წყლის გავლენა

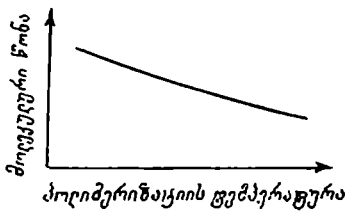
ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის პროცესში მონაწილე აქტივატორის რაოდენობა ძალიან მცირედ მოქმედებს პოლიმერის წონასწორულ გამოსავალზე, რადგანაც აქტივატორი შექცევად რეაქციაში ციკლი  $\rightleftharpoons$  პოლიმერი არ დებულობს მონაწილეობას.

ტემპერატურის გავლენა პოლიმერიზაციის სიჩქარეზე და პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე. ციკლებს პოლიმერიზაციის რეაქციების სიჩქარე ქიმიური კინეტიკის კანონებს შესაბამისად ტემპერატურას გადადებით იზრდება (ნახ. 35).



ნახ. 35. სხვადასხვა ტემპერატურაზე ე-კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის სიჩქარე 2,0% წყლის თანამყოფობისას

ტემპერატურის გადიდებისას მატულობს პოლიმერიზაციის მაქსიმალური სიჩქარე. მცირდება ინდუქციური პერიოდი და წონასწორობის დამყარების დრო.

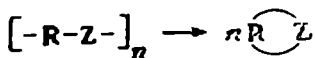


ნახ. 36. პოლ-ε-კაპროამიდის მოლეკულურ წონაზე პოლიმერიზაციის ტემპერატურის გავლენა.

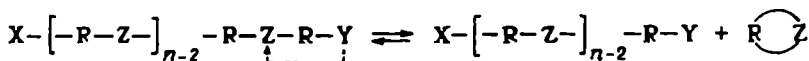
მიღებული პოლიმერის მოლეკულური წონა განისაზღვრება ამიღური წონასწორობით და იგი წონასწორობის კონსტანტის ცვლილების შესაბამისად (იხ. გვ. 147) ტემპერატურასთან ერთად უნდა შეიცვალოს (ნახ. 36).

### დეპოლიმერიზაციის რეაქციის მექანიზმი

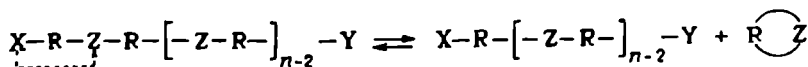
ციკლიზაციის უნარიანი ელემენტარული რგოლებისაგან შედგენილი ჰეტეროჯაჭვური პოლიმერების დეპოლიმერიზაციას მიეყვართ ციკლური მონომერის წარმოქმნამდე, რომელიც ციკლების პოლიმერიზაციის შექცევადი რეაქციაა:



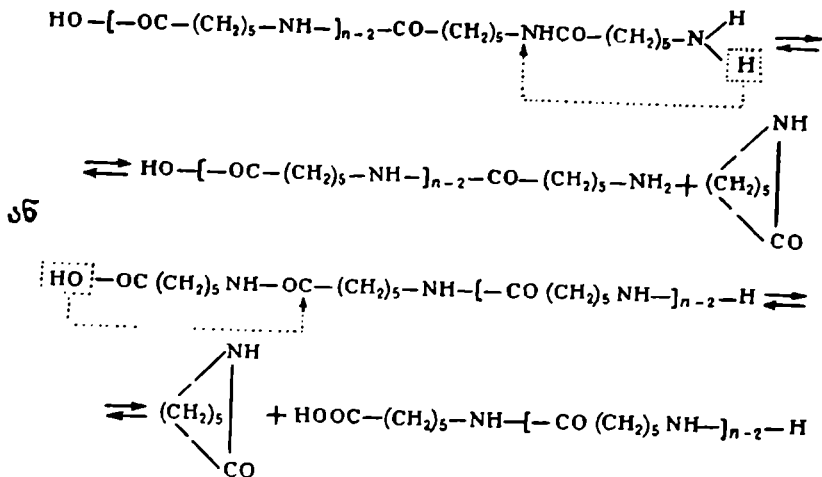
ეს რეაქცია ციკლების პოლიმერიზაციის რეაქციის ანალოგიურია და აქტიური ფუნქციონალური ჯგუფით ნახშირბად-ჰეტეროატომის ბმის<sup>2</sup> გახლეჩაზეა დაფუძნებული. რეაქციის სველაზე სააღბათო მექანიზმს ფუნქციონალური<sup>2</sup> ჯგუფის მონაწილეობით ბოლო ელემენტარული რგოლის შიგამოლეკულური მოწყვეტა წარმოადგენს:



ან



პოლიკაპროამიდის დეპოლიმერიზაცია შეიძლება ასე მიმდინარეობდეს:

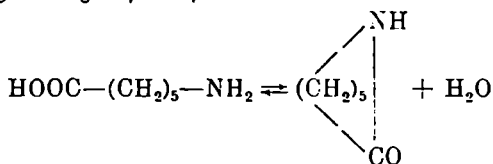


თუ გამოყოფილ მონომერს რეაქციის სფეროდან გამოვიყვანთ, ამით წონასწორობა ციკლის წარმოქმნის მხარეზე გადაინაცვლებს და მთელ პოლიმერს შეუძლია რაოდენობრივად განიცადოს დეპოლიმერიზაცია.

რეაქციის მოყვანილი მექანიზმის დასაბუთებას წარმოადგენს დეპოლიმერიზაციის სიჩქარის მნიშვნელოვანი შემცირება იმ შემთხვევებში, როდესაც ერთ-ერთი ფუნქციონალური ჯგუფია ბლოკირებული.

თუ ჰეტეროჯაჭვური პოლიმერის პიდროლიზის დროს წარმოიქმნება ბიფუნქციონალური ნაერთი, რომელსაც ციკლიზაციისადმი მიდრეკილება გააჩნია, მაშინ პოლიმერის დეპოლიმერიზაცია, ციკლური მონომერის რეგენერაციისათვის (მაგალითად,  $\epsilon$ -კაპროლაქტამის რეგენერაცია კაპრონის წარმოების ნარჩენებისაგან), შეიძლება ჩატარდეს წყლის დიდი რაოდენობის თანამყოფობისას (წყლის რაოდენობა უნდა იყოს საკმარისი, რათა პოლიმერის პოლიმერიზაციის ხარისხი შემცირდეს ერთმდე).

$\epsilon$ -კაპროლაქტამისათვის წონასწორობა



პრაქტიკულად მთლიანად ლაქტამის წარმოქმნის მხარეზეა გადაინაცვლებული. თუ ბიფუნქციონალური ნაერთის ციკლიზაცია გაძნელებულია წარმოქმნილი ციკ-

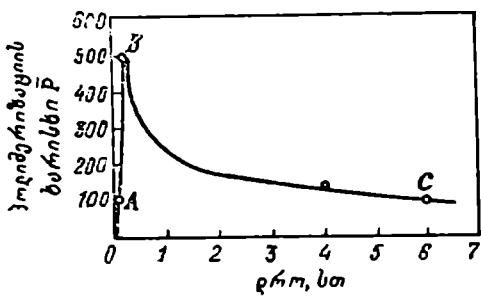
ლის დიდი დაძაბულობის გამო (მაგალითად, წინანტოლაქტამის), მაშინ პოლიმერის ჰიდროლიზს ხაზოვანი მონომერის— $\alpha$ -ამინოენანტმეივას წარმოქმნამდე მივყავართ.

### ციკლების პოლიმერიზაცია იონური კატალიზატორებით

ციკლებისა და ხაზოვანი პოლიმერების ურთიერთგარდაქმნის თერმოდინამიკა ერთნაირია ნებისმიერი ციკლისათვის. ამ პროცესების კინეტიკა კი მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ციკლური ნაერთის ხასიათსა და პოლიმერიზაციის პირობებზე.

სულ სხვაგვარად მიმდინარეობს პეტეროციკლების პოლიმერიზაციის რეაქცია ლითონური ნატრიუმის, სიდას, ფრიდელ-კრაფტის კატალიზატორების თანამყოფობისას, ვიდრე აქტივატორების თანამყოფობისას. ციკლების პოლიმერიზაციის პროცესების მექანიზმი ამ პირობებში ნაკლებადაა შესწავლილი.

$\varepsilon$ -კაპროლაქტამის პოლიმერიზაცია  $\text{Na}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ის თანამყოფობისას წყლის გარეშე მიმდინარეობს დიდი სიჩქარით. ამ დროს შეიმჩნევა წარმოქმნილი პოლიმერის მოლეკულური წონის მეტად თავისებური ცვლილება (ნახ. 37). მოლეკულური წონა ძალიან სწრაფად (3—25 წუთის განმავლობაში) აღწევს მაქსიმალურ მნიშვნელობას (მონაკვეთი AB); რომელიც

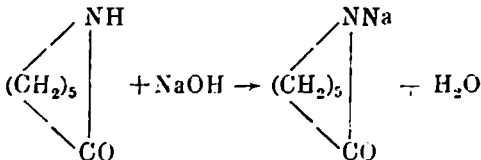


ნახ. 37.  $\varepsilon$ -კაპროლაქტამის პოლიმერიზაცია  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  თანაობ-სას  $270^\circ\text{C}$ -ზე

ბევრად აღემატება პოლი- $\varepsilon$ -კაპროამიდის მოლეკულური წონის მნიშვნელობას, მიღებულს წყლის თანამყოფობისას იმავე ტემპერატურაზე. შემდეგ პოლიმერის მოლეკულური წონა იწყებს შემცირებას სიჩქარის თანდათანობითა შემცირებით და ნ საათის შემდეგ ჯერ კიდევ ვერ აღწევს მუდმივ მნიშვნელობას (BC მონაკვეთი). ამასთან, მოლეკულური წონის საერთო შემცირება ძალიან მნიშვნელოვანია.

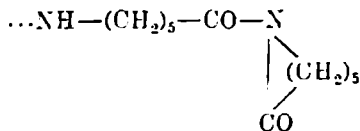
$\varepsilon$ -კაპროლაქტამის პოლიმერიზაციის დროს მოლეკულური წონის ცვლილების ხასიათი იონური კატალიზატორების თანამყოფობისას აღებული კატალიზატორის არც ბუნებასა და რაოდენობაზე და არც პოლიმერიზაციის ტემპერატურაზე არ არის დამოკიდებული. პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირების პროცესში მონომერული ლაქტამის შემცველობა მუდმივი რჩება. ეს გვიჩვენებს, რომ წონასწორობა ციკლი  $\rightleftharpoons$  პოლიმერი მყარდება მაქსიმალური მოლეკულური წონის მიღწევას მომენტში, ხოლო შემდეგ მიმდინარეობს მხოლოდ წარმოქმნილი პოლიმერის გახლეჩა.

ნატრიუმის, ტუტეებისა და კარბონატების თანამყოფობისას ლაქტამის პოლიმერიზაცია, ალბათ, იწყება ნატრიუმის ძარილის წარმოქმნით



რომელიც შემდგომ პოლიმერიზაციის პროცესს აჩქარებს. ნატრიუმკარბოლაქტამის კატალიზური მოქმედების მექანიზმი საბოლოოდ არ არის გარკვეული.

ბოლო ჯგუფებით (განსაკუთრებით კარბოქსილის) პოლიმერის მოლეკულური წონის განსაზღვრისას მიიღება ძალიან გადიდებული შედეგები. ეს საშუალებას გვაძლევს ვივლისისხმით, რომ პოლიმერი თითქმის არ შეიცავს ბოლო კარბოქსილის ჯგუფებს. მათ ნაცულოდ ჯაქვის ერთ ბოლოზე ლაქტამის ბირთვია

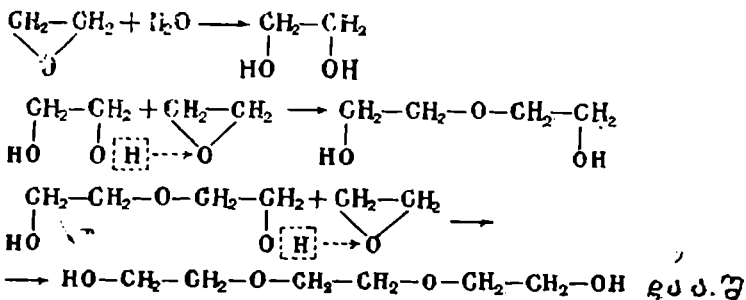


ბოლო ამინოჯგუფებში წყალბადის ატომები შეიძლება ნაწილობრივ ნატრიუმით იქნას ჩანაცვლებული. პოლიმერიზაციის პროცესის დასასრულს მთელი ნატრიუმი აღმოჩნდება დაკავშირებული პოლიმერთან. პოლიმერის წყლით დამუშავების შემდეგ ბოლო ლაქტამური ჯგუფები გაისაპნება კარბოქსილის ჯგუფის განთავისუფლებით. წყლით დამუშავების შემდეგ პოლიმერის დნობის ტემპერატურამდე გახურებისას, პოლიკონდენსაციის შედეგად, ნაღვობის სიბლანტე მკვეთრად იზრდება.

### სამწვერიანი ციკლების პოლიმერიზაცია

ციკლების ხაზოვან პოლიმერებად გარდაქმნის რეაქციებს შორის სამწვერიანი ციკლების პოლიმერიზაციის რეაქციას განსაკუთრებული ადგილი უკავია. სამწვერიანი ციკლები ძლიერ დაძაბული და მიერთების რეაქციის უნარით ოლეფინების ორმაგ ბმებს ემსგავსება. ანიტომ სამწვერიანი ციკლებისათვის წონასწორობა ციკლი  $\rightleftharpoons$  პოლიმერი მთლიანად პოლიმერის წარმოქმნის მხარეზეა გადაინაცვლებული და ამ ციკლების პოლიმერიზაციის რეაქცია შეუქცევადია. ანტივატორის ან კატალიზატორის ზასიათას მიხედვით სამწვერიანი ციკლები საფეხურებრივად ან ჯამყური მექანიზმით პოლიმერიზდება.

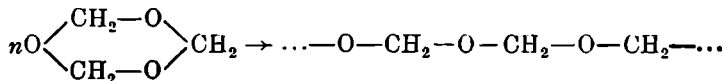
წყლისა და ტუტეების თანამყოფობისას სამწვერიანი ციკლები, ალბათ, საფეხურებრივი მექანიზმით პოლიმერიზდება. მაგალითად, წყლის თანამყოფობისას ეთილენის უანგის პოლიმერიზაცია შეიძლება შემდეგი სქემით იქნას წარმოდგენილი:



### ციკლების პოლიმერიზაცია მყარ ფაზაში

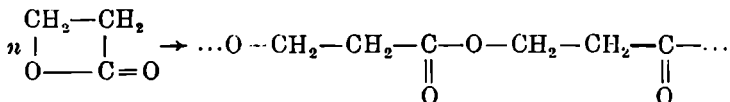
ციკლების პოლიმერიზაციის განსაკუთრებულ, ძალიან საინტერესო სახეს წარმოადგენს პოლიმერიზაცია მყარ ფაზაში მაიონიზებული გამოსხივების ზემოქმედებით.

ამ მეთოდით γ-გამოსხივების მოქმედებით შექმლეს ტრიოქსანის პოლიმერიზაცია:

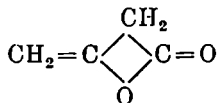


მიღებული პოლიმეთილენოქსიდი კრისტალურობის მაღალი ხარისხით გამოირჩევა. სხვა პირობებში ტრიოქსანის პოლიმერიზაცია არ არის აღწერილი.

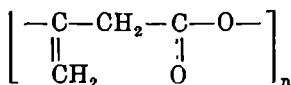
γ-გამოსხივების ზემოქმედებით მიღებულია აგრეთვე კრისტალური პოლიეთერი β-პროპიოლაქტონისაგან:



ანალოგიურ პირობებში წარმატებით მიმდინარეობს დიკეტენის

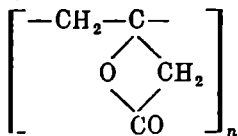


პოლიმერიზაცია. ამ დროს კრისტალური პოლიეთერი მიიღება:





თხვეად ფაზაში გადიდებულ ტემპერატურაზე ლიკეტენის პოლიმერიზაციისას ინილური პოლიმერი მიიღება:



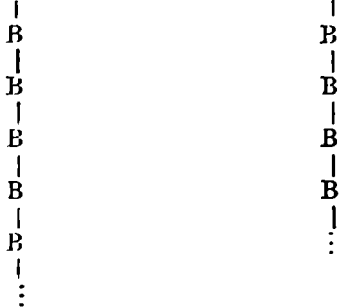
მყარ ფაზაში ციკლების პოლიმერიზაციისას მიღებულია აგრეთვე ზოგიერთი თანაპოლიმერი, თანაც ნაჩვენებია, რომ ზოგჯერ თანაპოლიმერიზაცია უფრო დიდი სიჩქარით მიმდინარეობს, ვიდრე იმავე ციკლური ნაერთების პომოპოლიმერიზაცია

#### ლიტერატურა

1. Стрелихеев А. А., Диссертация „Исследование в области полимеризации циклических соединений“, ВНИИВ, 1950.
2. Стрелихеев А. А., Успехи химии и технологии полимеров. Сборник 1, Госхимиздат, 1957, стр. 3.
3. Кнунянц И. Л., Роговин З. А., Рымашевская Ю. А., Хаит Э. В., ЖОХ, 17, 9-7 (1947); Роговин З. А., Кнунянц И. Л., Рымашевская Ю. А., Хаит Э. В., ЖОХ, 17, 1316 (1947).
4. Dainton F. S., Delvin T. R. E., Small P. A., Trans. Farad. Soc., 51, № 12, 1710-1720 (1955).
5. Стрелихеев А. А., Волохина А. В., ДАН СССР, 89, № 2, 467 (1954); Скуратов С. С., Стрелихеев А. А., Козина М. Л., ДАН СССР, 117, № 3, 452 (1957); Волохина А. В., Научно-исследовательские труды ВНИИВ, вып. 2 1955, стр. 129; Скуратов С. С., Стрелихеев А. А., Воеводский В. В., Канарская Е. Н., ДАН СССР, 86, № 6, 1145 (1952); Скуратов С. М., Стрелихеев А. А., Воеводский В. В., Канарская Е. Н., Муромова Р. С., Ученые записки МГУ, вып. 164, 87 (1953); Скуратов С. М., Воеводский В. В., Стрелихеев А. А., Канарская Е. Н., Муромова Р. С., Фок Н. В., ДАН СССР, 95, № 3, 591 (1954); Скуратов С. М., Воеводский В. В., Стрелихеев А. А., Канарская Е. Н., Муромова Р. С., ДАН СССР, 95, № 4, 829 (1954); ДАН СССР, 95, № 5, 1017 (1954).
6. Гривль В., в кн. „Степиграмма совещания по научно-техническому сотрудничеству СССР и стран народной демократии в области производства химических волокон“, Гизлегпром, 1956, стр. 163; Wichterle O., Forschforsch. u. Textiltech. 6, 273 (1955); Wichterle O., Sebenda I., Chem. Listy, 49, 1:93 (1955); Wichterle O., Sebenda I., Králíček I., Химия и технология полимеров, № 7, 59 (1961).
7. Вагнер Р., Успехи химии и технологии полимеров, Сборник 2, Госхимиздат, 1957, стр. 270; Нашипи К., Angew. Chem., 63, 231 (1951); Берлин А. А., Успехи химии и технологии полимеров, Сборник 1, Госхимиздат, 1955, стр. 63; Розенберг Б. А., Людвиг Е. Б., Успехи химии полимеров, изд. „Химия“, 1966.
8. Волохина А. В., Жур. ВХО им. Менделеева, 7, № 2, 140 (1962); Окамура Сэйдзо и др., Химия и технология полимеров, № 1, 107 (1962); G. C. Eastmond J. Appl. Chem., 13, 221 (1962).



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



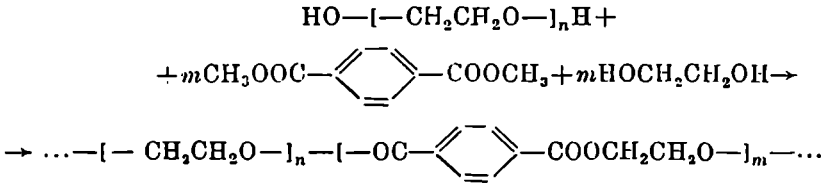
ასეთი თანაპოლიმერების სინთეზის მეთოდების განვითარება მნიშვნელოვნად აფართოებს სხვადასხვა თვისებების მქონე პოლიმერული მასალების მიღების შესაძლებლობას, რადგანაც შენაძლებელი ხდება ერთ მოლეკულურ ჯაჭვში შეხამებულ იქნას ბუნებრივი და სინთეზური, მოქნილი და ხისტი, ჰიდროფილური და ჰიდროფობური პოლიმერების უბნები, რომლებიც სხვადასხვა მეთოდებითაა მიღებული. ბლოკთანაპოლიმერები და დამკვრობილი თანაპოლიმერები უკვე საკმაოდ ფართოდ გამოიყენება პლასტიკური მასების, სინთეზური კაუჩუკებისა და სინთეზური ბოჭკოების მრეწველობაში.

**ბლოკთანაპოლიმერების მიღების ხერხები**

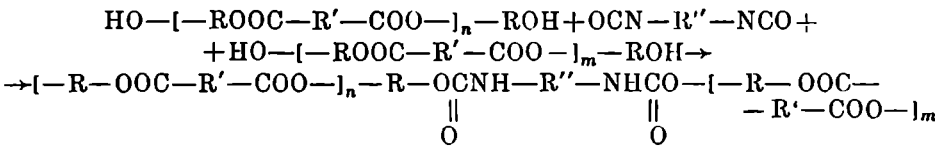
ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზის ხერხები ოლიგომერების ან ანიონური პოლიმერიზაციით მიღებული „ბლოკული“ ოლიგომერების ბოლო ფუნქციონალური ჯგუფების გამოყენებაზეა დაფუძნებული. იგი აგრეთვე A რგოლებსაგან აგებული ოლიგომერული რადიკალებით B მონომერის პოლიმერიზაციის ინიცირებაზეა დაფუძნებული. განსაზღვრული ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველი ოლიგომერები შეიძლება სინთეზირებულ იქნას პოლიკონდენსაციით ან ერთობლივი საფეხურებრივი პოლიმერიზაციით ისეთ პირობებში, როდესაც ერთი კომპონენტის ჭარბი რაოდენობაა აღებული ან კიდევ პოლიმერის მოლეკულური წონის შემზღუდავი მონოფუნქციონალური ნაერთის თანაობისას (იხ. გვ. 147), აგრეთვე ზოგიერთი ინიციატორისა და რეგულატორის თანამყოფობისას ჯაჭვური პოლიმერიზაციის მეთოდით.

ერთ-ერთი კომპონენტის სიჭარბისას პოლიეთერების სინთეზის ჩატარების დროს შეიძლება მივიღოთ ოლიგოეთერები, რომლებიც მოლეკულის ბოლოებზე მხოლოდ ჰიდროქსილის ან მხოლოდ კარბოქსილის ჯგუფებს შეიცავენ. ანალოგიურად შეიძლება სინთეზირებულ იქნას ოლიგოამიდები, რომლებიც ბოლოებზე მხოლოდ ამინის ან მხოლოდ კარბოქსილის ჯგუფებს შეიცავენ. ოლიგომერები, რომლებიც შეიცავენ ერთსახელიან ბოლო ფუნქციონალურ ჯგუფებს, შეიძლება მივიღოთ აგრეთვე საფეხურებრივი პოლიმერიზაციით. ერთ-ერთი კომპონენტის ჭარბი რაოდენობით შეყვანის გზით (მაგალითად, პოლიურეთანების სინთეზისას გლიკო-

ლის ან დიიზოციანატის) ბლოკთანაპოლიმერების მიღებისათვის შეიძლება გამოყენებულ იქნას ოლიგოეთილენოქსიდები, რომლებიც მაკრომოლეკულის ბოლოებზე ჰიდროქსილის ჯგუფებს შეიცავენ. ასე, მაგალითად, ოლიგოეთილენოქსიდის, ეთილენგლიკოლისა და დიმეთილტერეფთალატის გახურებისას სინთეზირებულია პოლიეთილენოქსიდისა და პოლიეთილენტერეფთალატის ბლოკთანაპოლიმერები:



ჯაჭვური პოლიმერიზაციის მეთოდით მიღებული პოლიმერების ბოლო ჯგუფების ხასიათი ჩვეულებრივ დამოკიდებულია არჩეულ ინიციატორზე. ინიციატორად წყალბადის ზეჟანგის, რკინის მარილების გამოყენებისას, შეიძლება მივიღოთ პოლიმერი, რომელიც მოლეკულის ბოლოებზე ჰიდროქსილის ჯგუფებს შეიცავენ. ერთსახელიანი ბოლო ჯგუფების შემცველი ოლიგომერების მოლეკულები შეიძლება ერთმანეთთან ბიფუნქციონალური ნაერთებით იქნას დაკავშირებული. ასე, მაგალითად, დიიზოციანატებით ოლიგოეთერების შეერთების გზით მიღებულია სინთეზური კაუჩუკი:



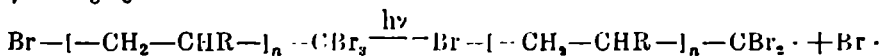
რომელსაც მაღალი სიმტკიცე ცვეთაზე და სხვა ძვირფასი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები გააჩნია.

„სოცხალი“ ოლიგომერები შეიძლება მიღებულ იქნას ანიონური პოლიმერიზაციით ლითონორგანული ნაერთების ან კომპლექსური კატალიზატორების თანაობისას (იხ. გვ. 91, 94). ასეთ ოლიგომერზე მონომერის დამატებით პოლიმერიზაცია მიმდინარეობს და სხვადასხვა მონომერისაგან აგებული ორი ან რამდენიმე ბლოკისაგან შემდგარი თანაპოლიმერი წარმოიქმნება ამ პრინციპზე დაფუძნებული ალომერების სინთეზის მეთოდით: ერთი მონომერის პოლიმერიზაციით (მაგალითად, პენტენ-1) ლებლობენ „სოცხალ“ ოლიგომერს, მეორე მონომერის (მაგალითად, ბუტენ-1) შემდგომი დამატებისას მიმდინარეობს ბლოკთანაპოლიმერიზაცია. მეორე მონომერის მთლიანი გარდაქმნის შემდეგ შეიძლება ხელახლა დავამატოთ პირველი და ა. შ. ამ მეთოდით შეიძლება მივიღოთ ბლოკთანაპოლიმერები, ბლოკების სხვადასხვა შეხამებით, რომლებიც განსხვავდებიან როგორც ქიმიური აგებულებით, ასევე მოლეკულური წონით. მეთოდის უპირატესობად ითვლება ის, რომ გამორიცხულია პომოპოლიმერიზაცია.

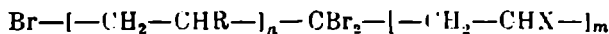
ოლიგომერული რადიკალების მისაღებად, რომლებიც ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზის დროს მონომერის პოლიმერიზაციას აინიცირებენ, შეიძლება სხვადასხვა მეთოდები იქნას გამოყენებული.

1. ოლიგომერში თავისუფალი რადიკალების ადვილწარმოქმნელი ბოლო ჯგუფების შეყვანა. რეგულატორების—პლოგენაკილების, მაგალითად  $\text{CBr}_4$  ან  $\text{CBrCl}_3$  თანამყოფობისას, პოლიმერიზაციის ჩატარების დროს, ოლიგომერი —  $\text{CBr}_3$  ან —  $\text{CBrCl}_2$  ბოლო ჯგუფებს შეიცავს.

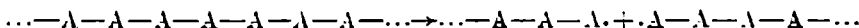
ოლიგომერის შემოსხივების დროს ეს ჯგუფები იშლება და მაკრორადიკალები წარმოიქმნება.



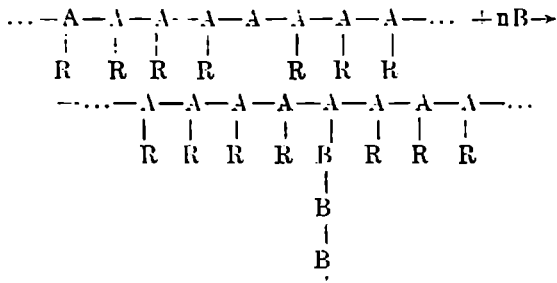
რომლებიც აინიცირებენ მონომერის  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  პოლიმერიზაციას, ბლოკთანაპოლიმერის წარმოქმნით:



2.  $(A)_n$  პოლიმერზე, რომელიც არ შეიცავს აქტიურ ბოლო ჯგუფებს, რომელიმე სახის ენერჯის: სითბური, მექანიკური, სინათლის, მაიონიზებული გამოსხივებისა და სხვათა მოქმედება (იხ. გვ. 65). ამ დროს პოლიმერის მაკრომოლეკულა მაკრორადიკალებად იშლება:



თუ  $(A)_n$  პოლიმერის გახურებას, შემოსხივებას ან მექანიკურ დამუშავებას ვაწარმოებთ B მონომერის თანამყოფობისას, მაშინ წარმოქმნილი მაკრორადიკალები აინიცირებენ B მონომერის პოლიმერიზაციას და ბლოკთანაპოლიმერი მიიღება. რამდენადაც მაკრორადიკალი შეიძლება შეიცავდეს გაუწყვილებელ ელექტრონს არა მარტო ბოლოში, არამედ ჯაჭვის შუაში, ამგვ გზით შეიძლება აგრეთვე განტოტვილი დამყნობილი თანაპოლიმერები იქნას სინთეზირებული:

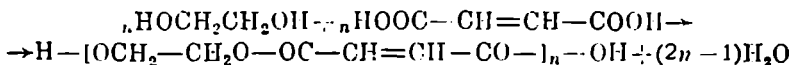


B

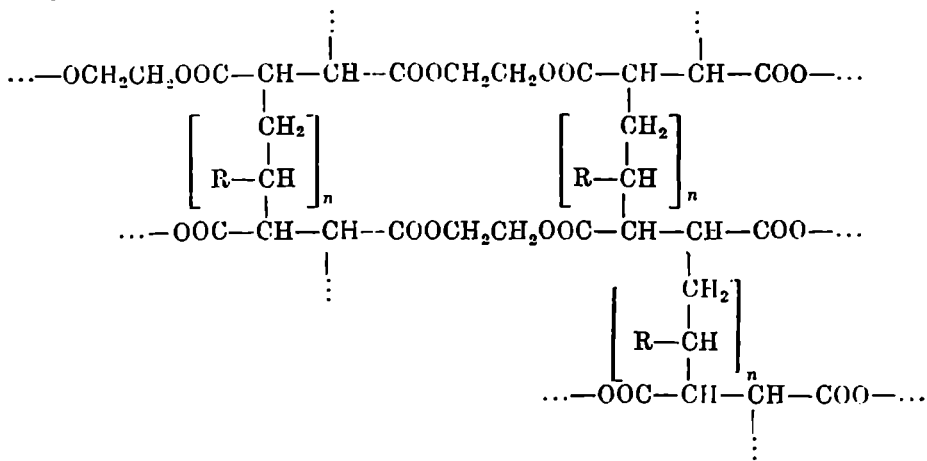
ბლოკთანაპოლიმერისა და დამყნობილი თანაპოლიმერის ნარევი შეიძლება აგრეთვე მივიღოთ ორი პოლიმერის ნარევის მექანიკური დამუშავების (დაფქვით, ვალცირებით და სხვ.) გზით. ამ ღროს მიმდინარეობს მაკრორადიკალების რეკომბინაცია და ბლოკ- და დამყნობილი თანაპოლიმერები წარმოიქმნება. ასეთი გზით ნატურალური და სინთეზური კაუჩუკების, პოლისაქარიდებისა და კარბოჰაქტურის პოლიმერების და სხვ. თანაპოლიმერებს ღებულობენ.

ოლიგოეთერების, ოლიგოამიდების, სილიციუმორგანული ოლიგომერების საფუძველზე ღებულობენ სივრცით ბლოკთანაპოლიმერებს, რომლებიც ტექნიკაში ფართოდაა გამოყენებული.

ჩაქეში ორმაგი ბმების შემცველი ოლიგოეთერები წარმოიქმნება გლიკოლების უჯერ მკაეებთან პოლიკონდენსაციის შედეგად, მაგალითად, მალინის:

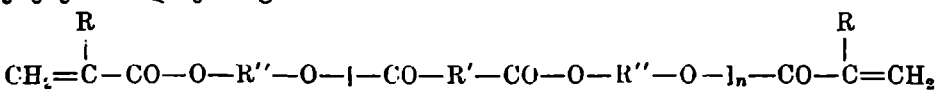


ასეთი ოლიგოეთერის ურთიერთქმედებისას, მაგალითად, ვინილურ მონომერთან ( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ) შემდეგი აგ. ბულების სივრცითი პოლიმერი წარმოიქმნება:



ასეთი პოლიმერები არ ღნება, უხსნადია, აქეთ მაღალი თერმომდეგობა და გამოიყენებიან პლასტიკური მასების მრეწელობაში, უმთავრესად მინაპლასტების მისაღებად.

სივრცითი ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზის სხვა უფრო პერსპექტიულ მეთოდად ითვლება მხოლოდ ბოლო რგოლებში ორმაგი ბმების შემცველი ოლიგოეთერების პოლიმერიზაცია:



ასეთი ოლიგომერები ადვილად შეიძლება იქნას მიღებული გლიკოლის ორ-ფუძიან მჟავასთან პოლიკონდენსაციით უჯერი ერთფუძიანი მჟავას (მაგალითად, აკრილის) თანამყოფობისას. ამ ოლიგომერების შემდგომი პოლიმერიზაციისას ოლიგომერებისა და შესაბამისი უჯერი მჟავის სივრცითი ბლოკთანაპოლიმერები წარმოიქმნება. ოლიგომერების სინთეზის დროს საწყისი კომპონენტებისა და პოლიმერიზაციის ხარისხის ცვლილებით შეიძლება ფართო ზღვრებში ვცვალოთ მისაღები პოლიმერების თვისებები. რადგანაც აღნიშნული ოლიგომერების პოლიმერისაცია ძლიერგანტოტეილი და სივრცითი (სამგანზომილებიანი) პოლიმერების წარმოქმნასთანაა დაკავშირებული, ამიტომ პოლიმერიზაციის ძალიან ადრეულ სტადიებზე ეარჩიონ სიბლანტის მქონე ზრდა შეიმჩნევა, რაც პროცესის კინეტიკაზე ძლიერ გავლენას ახდენს.

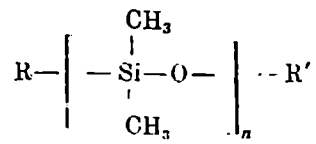
სამგანზომილებიანი პოლიმერიზაციის კინეტიკა ნაალებადია შესწავლილი, ამიტომ შეიძლება აღინიშნოს მხოლოდ მისი ყველაზე ზარბადი თავისებურებები. ოლიგომერების პოლიმერიზაცია, ალბათ, ძალიან ანალოგიური ნახშირწყალბადების სამგანზომილებიან პოლიმერიზაციასთან (ა-პოლიმერის წარმოქმნა, ის. გვ. 96). ოლიგომერების პოლიმერიზაციისათვის დამახასიათებელია პოლიმერიზაციის სიჩქარის ზრდა დროისაგან დამოკიდებულებით, რაც აჩვენება გარემოს სიბლანტის ზრდითა და ჯაჭვის წყვეტის რეაქციის სიჩქარის შესაბამისი შემცირებით, აგრეთვე, ალბათ, პოლიმერული ბაღის დაძაბულ უბნებში ბმების გაწყვეტის შედეგად ახალი ოავესტფალი რადიკალების წარმოქმნით.

ცნობილია, რომ პოლიმერიზაციის ყოველთვის თან ახლავს ხვედრითი მოცულობის შემცირება (კლება).

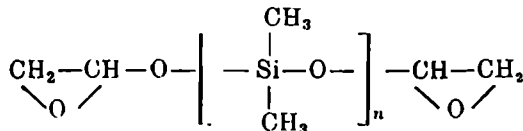
მაგრამ ოლიგომერებს პოლიმერიზაცია მნიშვნელოვნად მცირე კლებით მიმდინარეობს, ვიდრე თანაპოლიმერიზაცია მონომერის თონაწილეობით, რაც ამ მეთოდის სერიოზულ უპირატესობას წარმოადგენს.

პოლიმერიზაციის დროს სტადიებზე, როდესაც გარემოს სიბლანტე ძალიან დიდია, ხოლო მოლეკულების ძვრადობა ძალიან მცირე. შეიმჩნევა პოლიმერიზაციის შენელება, ხოლო ზოგიერთ შემთხვევაში კი—მისი პრაქტიკულად შეწყვეტა. ეს მაღალბლანტ გარემოში მოლეკულების მცირე ძვრადობით აიხსნება. ტემპერატურის გადიდება შემდგომ პოლიმერიზაციამდე მიუყავართ.

სივრცითი სილიციუმორგანული ბლოკთანაპოლიმერების მისაღებად სინთეზის იგივე მეთოდი გამოიყენება. სილიციუმორგანული ოლიგომერები ზოგადი ფორმულია:



(სადაც R და R'—ვინილის ან ალილის რადიკალია) პოლიმერიზდება მესამეული პეტროლის ზეჟანგის თანამყოფობისას. სივრცითი ბლოკთანაპოლიმერების წარმოქმნით. ბოლო ეპოქსიჯგუფების შემცველი სილიციუმორგანული ოლიგომერები



აგრეთვე წარმოქმნით შეიძლება გამოყენებულ იქნას სივრცითი ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზისათვის.

### დამყნობილი თანაპოლიმერების მიღების ხარხები

დამყნობილი თანაპოლიმერების სინთეზის ხერხები დაფუძნებულია პოლიმერთი ჯაჭვის გადაცემის რეაქციებზე, ერთი მონომერის რგოლებისაგან აგებული ბაკრორადიკალით მეორე მონომერის პოლიმერიზაციის ინიცირებაზე ან  $(\Delta)_n$  პოლიმერის ელემენტარული რგოლის შედგენილობაში შემაგალი ფუნქციონალური ჯგუფების რეაქციებზე.

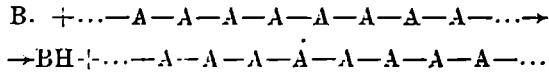
დამყნობილი თანაპოლიმერების სინთეზის დროს შეიძლება წარმოართოს სულ ცოტა ორი პროცესი—შესაბამისი მონომერის დამყნობა პოლიმერზე დამყნობილი თანაპოლიმერის წარმოქმნით და მონომერის პოლიმერიზაცია ჰომოპოლიმერის წარმოქმნით. რეაქციის შედეგად ჩვეულებრივ მიიღება ამ ორი პროდუქტის ნარევი საწყისი შეუტყელები პოლიმერის რაღაც წილით. ასეთი ნარევის დაყოფა საკმაოდ გაძნელებულია და, როგორც წესი, ორგანული გამსხნელების დიდი რაოდენობით ხარჯვასთანაა დაკავშირებული.

რომ მივიღოთ სუფთა სახის დამყნობილი თანაპოლიმერი, საჭიროა რეაქცია ისეთ პირობებში ჩატარდეს, რომლის დროსაც ჰომოპოლიმერიზაცია პრაქტიკულად არ მიმდინარეობს, დამყნობილი თანაპოლიმერისა და ჰომოპოლიმერის გამოსავლათა უარდობა განისაზღვრება ამ რეაქციების სიჩქარეთა უარდობით. დამყნობილი თანაპოლიმერის მიღება, რომელიც პრაქტიკულად არ შეიცავს ჰომოპოლიმერს, იმ შეთხვევაშია შესაძლებელი, როდესაც დაბუნების სიჩქარე მნიშვნელოვნად აღემატება ჰომოპოლიმერიზაციის სიჩქარეს ან ჰომოპოლიმერიზაცია მიმდინარეობს დიდი ინდუქციონი პერიოდით. რომელიც საკმაოდსა და მყნობილი თანაპოლიმერის წარმოქმნისათვის. სამწუხაროდ, აქვას ეს უაზრებული დამყნობილი თანაპოლიმერების სინთეზის მეთოდები უკარგესობა დამყნობილი თანაპოლიმერისა და ჰომოპოლიმერის ნარევის ან როგორც მექანიკურ-ქიმიური ინაციირების შემთხვევაში, დამყნობილი და ბლოკთანაპოლიმერების საოკეია მიღების საშუალებას იძლევა.

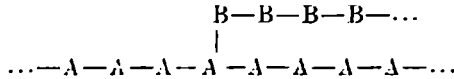
განვიხილოთ დაახლოებით თანაპოლიმერების სინთეზის ძირითადი. ყველაზე უფრო გავრცელებული მეთოდები.



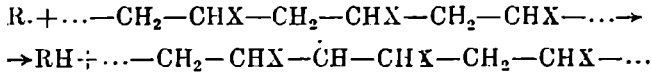
1. (A)<sub>n</sub> პოლიმერის თანამყოფობისას B მონომერის პოლიმერიზაცია. ჯაჭვის გადაცემის შედეგად წარმოიქმნება მაკრორადიკალი



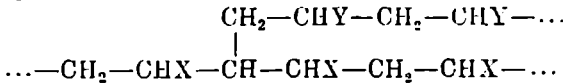
რომელიც იწვევს B მონომერის პოლიმერიზაციის აქტივაციას გვერდითი ჯაჭვების წარმოქმნით:



მაგალითად, ინიციატორების თანამყოფობისას, კარბოჯაჭვეური დამყნობილი თანაპოლიმერების სინთეზის დროს, წარმოქმნილი R· რადიკალი პოლიმერის მაკრომოლეკულას გადასცემს გაუწყველებელ ელექტრონს მაკრორადიკალის წარმოქმნით:

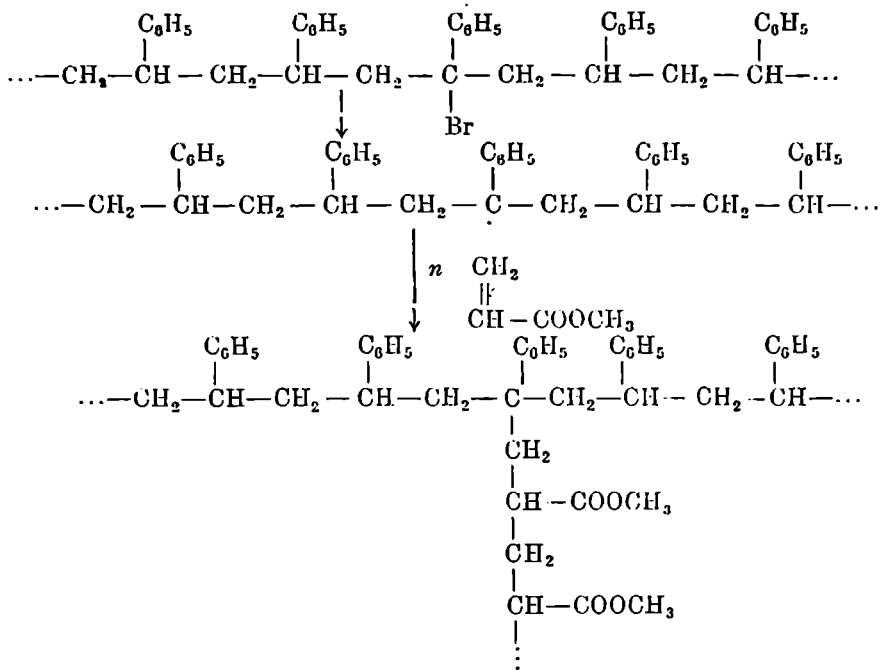


რომელიც ააქტიურებს (CH<sub>2</sub>=CHY მონომერის პოლიმერიზაციას გვერდითი ჯაჭვების წარმოქმნით:

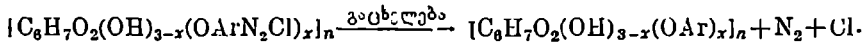
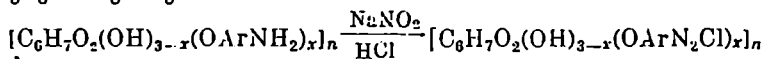


ამ მეთოდით მიღებულია დამყნობილი თანაპოლიმერების დიდი რიცხვი— პოლიენილაცეტატი პოლიეთილენის ან პოლიაკრილონიტრილის გვერდითი ჯაჭვებით. პოლიმეთილაკრილატი პოლი-პ-ქლორსტიროლის გვერდითი ჯაჭვებით. პოლისტიროლი პოლიენილქლორიდის გვერდითი ჯაჭვებით და სხვ. ამ მეთოდის ნაკლად ითვლება ის, რომ მიიღება არა სუფთა დამყნობილი თანაპოლიმერი. არამედ მისი ნარევი საწყის (A)<sub>n</sub> პოლიმერთან და სინთეზის პროცესში წარმოქმნილ (B)<sub>n</sub> პოლიმერთან.

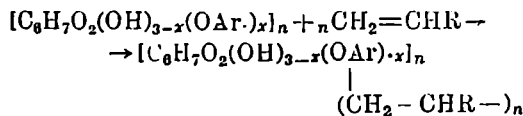
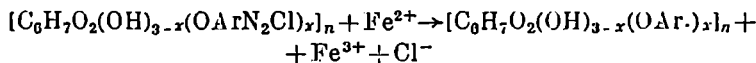
ასეთი გზით მიღებული დამყნობილი პოლიმერების განტოტვის ხარისხი ჯაჭვის გადაცემის რეაქციის სიჩქარეზე დამოკიდებული. უკანასკნელი, თავის მხრივ, პოლიმერის კონცენტრაციაზე, ტემპერატურაზე, დასამყნობი მონომერის რადიკალის რეაქციის უნარიანობაზე და პოლიმერული ჯაჭვის შედგენილობაში შემავალი ატომების „ძვრადობაზე“ დამოკიდებული. ჯაჭვის გადაცემის რეაქციის სიჩქარის ვადიდებისათვის სმარად პოლიმერში წინდაწინ შეყავთ „მოძრავი“ ატომების შემცველი ჯგუფები. ასე, მაგალითად, სტიროლის თანაპოლიმერიზაციით ბრომსტიროლთან ან პოლისტიროლის ბრომირებით მიიღება ბრომ შემცველი პოლიმერი. რომელიც ადვილად გამოყოფს ბრომს. მისი თანამყოფობისას მეთილმეტაკრილატის პოლიმერიზაციისას დამყნობილი თანაპოლიმერი წარმოიქმნება:



ამავე მიზნით პოლიმერში ბენზოატისა და სხვა ადვილხლეჩადი ჯგუფები შეყავთ, მაგალითად, ღებულობენ ამინოჯგუფის შემცველ ცელულოზის წარმოებულებს, რომელსაც დიაზოტირებენ უნარი გააჩნია და მიღებულ ნაერთზე ვინილურ მონომერებს ამყნობენ:



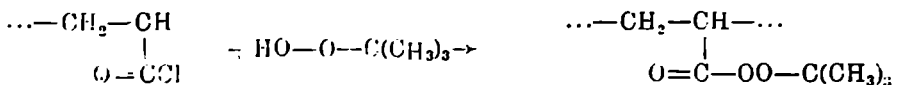
იმისათვის, რომ თავიდან ავიცილოთ Cl. რადიკალით ჰომოპოლიმერიზაციის ინიცირება, პროცესს ორვალენტიანი რკინის მარილების თანამყოფობისას ატარებენ:



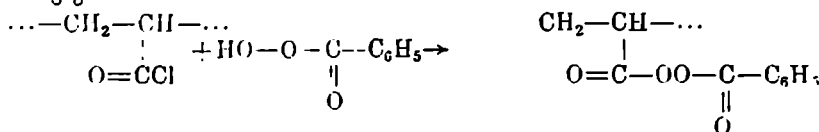
ამ მეთოდით იქნა მიღებული, მაგალითად, ცელულოზის დამყნობილი თანაპოლიმერი ვინილპირიდინთან ისე, რომ ჰომოპოლიმერიზაცია პრაქტიკულად არ მიმდინარეობდა.

2. პოლიმერში ჯგუფების შეყვანით (მაგალითად, ზეჟანგის), რომლებიც ადვილად იშლებიან გახურებით ან წუმოსხივებით. მაკორადიკალების წარმოქმნით. ასეთ რადიკალს სხვა მონომერის პოლიმერიზაციის ინიცირებისათვის იყენებენ.

ზეჟანგის ჯგუფები წარმოიქმნება პოლიმერის შემოსხივებით ჟანგბადის თანამყოფობისას ან ორი მონომერის ხზოვანი თანაპოლიმერიზაციით. რომელთაგან ერთი ზეჟანგს წარმოადგენს (მაგალითად, იზოპროპილის პიდროზეჟანგი, მალენ-მეჟავას პიდროზეჟანგი  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{OH}$ , ზეაკრილმეჟავა  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{OH}$  და სხვ.). აგრეთვე პოლიმერული მეჟავების კლორანჰიდრიდების მესამეულ-ბუტილის პიდროზეჟანგთან



ან ზებენზომეჟავასთან



და სხვ. ურთიერთქმედების შედეგად.

3. ბიფუნქციონალური ნაერთების ურთიერთქმედება პოლიმერის ელემენტარული რგოლების ფუნქციონალურ ჯგუფებთან. ამ გზით მოძრავი წყალბად-ატომების შემცველ პოლიმერებს შეიძლება „დაემყნას“ პოლიეთილენოქსიდის ჯაჭვები. მიღებულია, მაგალითად, დამყნობილი თანაპოლიმერები ცელულოზისა და სახამებლის. პოლიამიდების (გვ. 329), პოლიურეთანების (გვ. 330), პოლივინილის სპირტის (გვ. 301) საფუძველზე. რომლებიც გვერდით ეთილენოქსიდის ჯაჭვებს შეიცავენ.

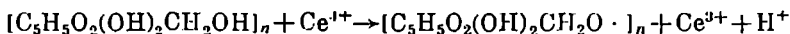
პოლიმერის ელემენტარული რგოლის ფუნქციონალური ჯგუფების როლი შეიძლება შეასრულონ ორმაგმა ბეჭემა, რის მეშვეობითაც დამყნობილი პოლიმერების სინთეზის ეს ხერხი შეიძლება გამოყენებულ იქნას. მაგალითად, კაუჩუკების მისაღებად. ასეთი გზით მიღებულია ნატურალური კაუჩუკის დამყნობილი თანაპოლიმერები პოლისტიროლის, პოლიაკრილონიტრილის, პოლიმეთილმეტაკრილატის, პოლივინილიდენქლორიდის გვერდითი ჯაჭვებით. მიღებული თანაპოლიმერებიდან ბევრს მაღალი ფიზიკო-მექანიკური მაჩვენებლები. დაძველებისადმი გადიდებული მედეგობა გააჩნია.

ცელულოზის ან სახამებლის ალაღის ეთერების, ცელულოზისა და უჯერი მეჟავების (ჰეტაკრილის. კროტონის) ეთერების საფუძველზე მიღებულია ცელულოზისა და სახამებლის დამყნობილი თანაპოლიმერები გვერდითი პოლივინილის ჯაჭვ-

ვებით. ვინილური მონომერის (მეთილმეტაკრილატის, სტიროლისა და სხვათა) პოლიმერიზაციას ამ შემთხვევაში ატარებენ ცელულოზის აღნიშნული ეთერისა და ინიციატორის თანამყოფობისას (იხ. გვ. 327). მიღებულია აგრეთვე ცელულოზის დამყნობილი თანაპოლიმერი ცილისა და პოლიამიდების გვერდითი ჯაჭვებით.

დამყნობილი თანაპოლიმერების მიღებისას ქანგვა-აღდგენითი სისტემების გამოყენება საშუალებას გვაძლევს წარმატებით ჩავატაროთ ზოგიერთი ადვილყანგვადი პოლიმერების თანაპოლიმერიზაცია ჰომოპოლიმერების წარმოქმნის გარეშე.

აქეთ სისტემებში დამყანგველებად იყენებენ ცვლადი ვალენტობის ლიფონების მარილებს. ისეთებს, როგორიცაა  $Ce^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Mn^{3+}$ , აღმდგენლის როლს ასრულებს პოლიმერი, მაგალითად, ცელულოზა ან პოლივინილის სპირტი:



დამყნობისათვის ისეთი მონომერების გამოყენება, რომლებიც თანაპოლიმერიზაციის პირობებში არ იქანგება (ან იქანგება დიდი ინდუქციური პერიოდით), შეიძლება ჩატარდეს თანაპოლიმერიზაცია ჰომოპოლიმერის წარმოქმნის გარეშე, ასე იყო მიღებული ცელულოზის დამყნობილი თანაპოლიმერები აკრილონიტრილისა და რიგი სხვა მონომერების გვერდითი ჯაჭვებით. თანაპოლიმერიზაციის დროს დამყანგველის რაოდენობის შეცვლით შეიძლება გვერდითი დამყნობილი ჯაჭვების სიგრძისა და რიცხვის რეგულირება.

დამყნობილი თანაპოლიმერიზაცია შეიძლება წარმართოს აგრეთვე იონური მექანიზმითაც სხვადასხვა კატალიზატორების თანამყოფობისას. ასე, მაგალითად,  $BF_3$  ან  $SnCl_4$  თანამყოფობისას პოლი- $\alpha$ -მეტაკრილსტიროლის და სტიროლის დამყნობილი თანაპოლიმერები იქნა სინთეზირებული.

## ლიტერატურა

1. Immergut E. H., Mark H., Makromol. Chem., 18/10, 322 (1956); Успехи химии и технологии полимеров, сборник 2, Госхимиздат, 1957, стр. 237; Акутин М. С., Хим. наука и пром., 5.11, 515 (1957).
2. Bayer O., Angew. Chem. 50, 257. (1947); Bayer O., Windemuth E., Angew. Chem., 62, 57 (1950); Abernotny H. H., Rubb. World, 131 765 (1955).
3. Angie D. J., Watson W. F., J. Polimer Sci., 18, 141 (1955); 20, 235 (1956); Trans. Proc. Inst. Rubb. Ind., 33, 22 (1957).
4. Берлент У., Хофман А., Привитые и блоксополимеры, Издательств. 1963.
5. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Хим. пром., 12, 870 (1962).
6. Hahn W., Fischer A., Makromol. Chem., 10, 36 (1955).
7. Jones M. H., Melwille H. W., Robertson W. G., Nature, 174, 78 (1954)
8. Merrett F. M., Trans. Farad. Soc., 50, 759 (1954); Blomfield G. F., Merrett F. M., Popham S. S., Meswift P. L., Rubber Technol Conference, London, Jones, 1954.
9. Ушаков С. Н., Труды 1-й и 2-й конференций по высокомолекулярным соедине-

ниям, Изд. АН СССР. 1945, стр. 55; Берлин А. Л., Макаров Г. А., ЖОХ, 21, 1383 (1951).

10. Michael F., J. Polymer Sci., 12, 577 (1954); Michael F., Ewars J., Makromol. Chem., 3, 200 (1949); Michael F., Heuer U., Makromol. Chem. 3, 217 (1949).
11. Сунь-Гун, Деревицкая В. А., Роговин З. А. Высокомолекулярное соединение, 1, № 11, № 11, 1625 (1959).
12. Шварц, Химия и технология полимеров, № 3, 59 (1965).
13. Химия и технология полимеров, № 5, 87, 89, 94, 107, 115 (1965).
14. Шурц, Химия и технология полимеров, № 6, 51 (1965).

მოლეკულების მნიშვნელოვან მახასიათებელს წარმოადგენს მათი მოლეკულური წონა. პოლიმერული ნივთიერებებისათვის არანაკლებ მნიშვნელოვანია მეორე მახასიათებელი—მოლეკულათა განტოტვის ხარისხი, რომელსაც ჯერ კიდევ არა აქვს ზუსტი რაოდენობრივი გამოსახულება. ამ მახასიათებელს ძალიან დიდი მნიშვნელობა ენიჭება. რადგან პოლიმერის ფიზიკურ თვისებათა მთავარი თავისებურებები ყველაზე მკაფიოდ ვლინდება ხაზოვან პოლიმერებში, რომლის მოლეკულებს განტოტვები არ გააჩნია (პოლიმერის ელემენტარული რგოლის შედგენილობაში 'მემავალ ატომთა მცირე გვერდითი ჯგუფები როგორც განტოტვები არ განიხილება).

განტოტვილი პოლიმერები განტოტვის ხარისხის ზრდასთან ერთად, თავისი ფიზიკური თვისებებით სულ უფრო უახლოვდებიან ჩვეულებრივ დაბალმოლეკულურ ნივთიერებებს. ამიტომ ყველაზე დიდ ინტერესს იწვევს ხაზოვანი პოლიმერების შესწავლა, რადგან, გვეცოდინება რა კიდურ სისტემათა თვისებები. გაცილებით ადვილია შუალედურ სისტემათა თვისებების გაგება.

თავისი თვისებებით ხაზოვან პოლიმერებთან ძალიან ახლოს არიან ბაღისებური (სივრცითი) პოლიმერები, რომლებსაც მოლეკულების ერთიან ბაღში შემკერულ „კვანძთა“ მცირე რიცხვი გააჩნია. იმ შემთხვევაში, როდესაც კვანძთა შორის საკმაო სიგრძის ხაზოვანი მონაკვეთებია. ამგვარი პოლიმერების თვისებები სუფთა ხაზოვანი პოლიმერების თვისებებისაგან მცირედ განსხვავდება. მ.თი ერთმანეთისაგან არსებითად განმასხვავებელ ერთადერთ ნიშანს წარმოადგენს ის, რომ ბაღისებურ პოლიმერებს დენადობა და ხსნადობა არ გააჩნია. ამიტომ კვანძთა მცირე რაოდენობის მქონე პოლიმერების კვლევისას ზოგჯერ შესაძლებელი ხდება უფრო მკაფიოდ გამოვავლინოთ ხაზოვანი პოლიმერებისათვის დამახასიათებელი ზოგიერთი თვისება, რომლებიც მათი დენადობის გამო შენიღბულია.

შემდგომი თხრობისას ყველა შემთხვევაში, როდესაც ეს სპეციალურად არ იქნება შენიღბული. მსჯელობა ხაზოვან პოლიმერებზე გვექნება.

ხაზოვანი მაკრომოლეკულების მოქნილობა. ხაზოვანი პოლიმერების მოლე-

კულების აგებულების ძირითად თავისებურებას წარმოადგენს მათი სიგრძის განივკვეთის ზომებთან შეფარდების უზარმაზარი სიდიდე. მართლაც, ატომთა განმეორებადი ჯგუფების ზომები (ჩვეულებრივ რამდენიმე ანგსტრემი) დაახლოებით შესაბამება დაბალმოლეკულურ ნივთიერებათა მოლეკულების ზომებს და სხვ დასხვა პოლიმერებისათვის ისინი შესაძმჩნევად არ განსხვავდებიან. ცხადია, ასეთი რგოლები ერთიმეორესთან შეერთების შედეგად გრძელ ჯაჭვებს წარმოქმნიან და პოლიმერიზაციის ხარისხის ზრდასთან ერთად ჯაჭვის სიგრძე სულ უფრო აღემატება მის განივკვეთს. ამრიგად, ჯაჭვური მოლეკულის გრძივი სიგრძის ფარდობა მისი განივკვეთის ზომებთან სიდიდის რიგის მიხედვით პოლიმერიზაციის ხარისხის ტოლია. ეს სიდიდე, მაგალითად, 25000—30000 მოლეკულური წონის მქონე პოლიეთილენისათვის დაახლოებით ორი ათასს უდრის. ცნობილია  $10^5$  და უფრო მეტი პოლიმერიზაციის ხარისხის მქონე პოლიმერები.

ბუნებრივია, რომ ნებისმიერი რეალური სისაღის მასალისაგან სიგრძის დამეტრთან აღნიშნული ფარდობით დამზადებულ ძელს საკმაოდ დიდი ღუნვის უნარი ექნება. აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ პოლიმერების ჯაჭვურ მოლეკულებს აგრეთვე ახასიათებს მოქნილობა. ჯაჭვური მაკრომოლეკულების მოღუნვის უნარი უფრო მნიშვნელოვანი აღმოჩნდა, ვიდრე ამას მოველოდით ზემოთ მოყვანილი მსჯელობების საფუძველზე.

როგორც ცნობილია, ორდინარული C—C ბმა არ შეიძლება წარმოადგენდეს მოლეკულის ერთი ნაწილის მობრუნების წინააღმდეგ მეორე ნაწილის მიმართ, ამ ბმის მიმართულების (როგორც ბრუნვის ღერძის მიმართულების) ირგვლივ. ამის გამო, ნახშირწყალბადებისა და ზოგიერთი სხვა ხაზოვანი პოლიმერის მაკრომოლეკულების ფორმის შეცვლა შესაძლებელია სავალენტო კუთხეების ან ქიმიური ბმების დეფორმაციის გარეშე. ამგვარ შემთხვევაში მაკრომოლეკულების ფორმის ცვლილება ხორციელდება ჯაჭვურ მოლეკულათა ცალკეული ნაწილების მობრუნებით მისი შემავრთებული ქიმიური ბმების მიმართულებით ირგვლივ.

მაგრამ მოლეკულებში ამგვარი შინაგანი ბრუნვა სრულიად თავისუფლად არ მიმდინარეობს. ამ ბრუნვას აფერხებენ როგორც ჯაჭვის გვერდითი ატომებისა და ჯგუფების, ასევე სხვადასხვა ჯაჭვური მოლეკულების მეზობელი უბნების ატომების ან ჯგუფების. ურთიერთქმედებები. მაკრომოლეკულის ყოველ რგოლში, მთავარ ვალენტობათა ჯაჭვში განლაგებული ატომების გარდა, გვაქვს ატომები, რომლებიც მათ გვერდით არიან განლაგებული (წყალბადის ატომები, აგრეთვე წყალბადის ატომების ჩამნაცვლებელი ატომები ან ატომთა ჯგუფები). ამიტომ C—C ბმის მიმართ მობრუნებისას აუცილებლად შეიცვლება ამ გვერდით ატომებს შორის მანძილი. რადგანაც ატომთა ან ატომთა ჯგუფებს შორის ურთიერთქმედების ენერჯია დამოკიდებულია მათ შორის მანძილზე, ამიტომ შინაგანი ბრუნვისას უნდა შეიცვალოს მოლეკულის ენერჯია. მოლეკულის ერთი ნაწილის მეორე ნაწილის მიმართ მობრუნებისათვის აუცილებელია მეშაობის დახარჯვა, რომლის სიდიდე მოლეკულის ქიმიურ შედგენილობასა და სტრუქტურაზე დამოკიდებულია. რაც

უფრო დიდია ეს მუშაობა, მით უფრო ძნელად ხდება ბრუნვა და მით უფრო ხისტია მოლეკულა. ამიტომ პოლიმერებისათვის დამახასიათებელია დაამუხრუჭებული შინაგანი ბრუნვა.

მოლეკულის ენერჯის C—C ბმის ირგვლივ მობრუნების კუთხისაგან დამოკიდებულების ხასიათი შეიძლება სხვადასხვა იყოს, მაგრამ რიგ შემთხვევებში გვაქვს ენერჯის ორი ან კიდევ სამი მინიმალური და მაქსიმალური მნიშვნელობები (გვერდითი ჩანაცვლებლების ტიპის მიხედვით ერთმანეთს შორის ტოლი ან არატოლი).

მოლეკულის ფორმის შეცვლა შეიძლება მიმდინარეობდეს როგორც ბრუნვითი რხევის შედეგად ენერჯის მინიმუმების შესაბამის მდგომარეობებთან, ასევე ენერჯის ერთი მინიმუმის შესაბამისი მდგომარეობიდან. ენერჯის სხვა მინიმუმის შესაბამის მდგომარეობაში ნახტომისებური გადასვლის შედეგად.

პირველ შემთხვევაში მოლეკულის მოქნილობა განისაზღვრება ენერჯის მატების სიჩქარით, რომელსაც ადგილი აქვს ენერჯის მინიმუმის შესაბამისი მდგომარეობიდან მოლეკულის ნაწილის გადახრისას. რაც უფრო სწრაფად მიმდინარეობს ეს მატება, მით უფრო მცირეა მოლეკულის ერთი ნაწილის მეორის მიმართ მობრუნების კუთხე თბური ფლუქტუაციების შედეგად მიღებული ენერჯის დამატებითი მარაგის ხარჯზე. ამრიგად, გვერდითი ჩანაცვლებლების ურთიერთქმედების ენერჯია მისი მინიმუმის მახლობლად რაც უფრო მკვეთრადაა დამოკიდებული შინაგანი ბრუნვის კუთხისაგან, მით უფრო ხისტია მოლეკულა.

მეორე შემთხვევაში მოლეკულის მოქნილობა განისაზღვრება ჩანაცვლებლების ურთიერთქმედების ენერჯის მაქსიმალური და მინიმალური მნიშვნელობების სხვაობით; ამ სხვაობას მოლეკულებში შინაგანი ბრუნვის პოტენციალური ბარიერის სიმაღლე ეწოდება. ურთიერთქმედების მინიმუმის შესაბამისი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლისათვის საჭიროა ენერჯია, რომელიც საკმარისი იქნება შინაგანი ბრუნვის პოტენციალური ბარიერის გადასალახავად. რადგანაც თბური ენერჯის საერთო მარაგიდან ენერჯის საჭირო ნაქარბს მოლეკულები ფლუქტუაციის გზით ღებულობენ, ამიტომ ცხადია, რომ რაც უფრო მაღალია ბარიერი, მით უფრო ნაკლებად აქვს ადგილი ამგვარი სახის ბრუნვით გადასვლებს, ე. ი. მით უფრო ხისტია მოლეკულა.

ამრიგად, ჭაჭვეურ მოლეკულებში შინაგანი ბრუნვის შესაძლებლობა ნიშნულადაა აღიარებული მათ მოქნილობას. მაკრომოლეკულების ქიმიური შედგენილობისა და აგრეთვე გარემოს მიხედვით მათი მოქნილობა შეიძლება ფართო ზღვრებში იცვლებოდეს. სწორედ ჭაჭვეური მაკრომოლეკულების მოქნილობა და მათი უზარმაზარი სიგრძე განაპირობებს განსაკუთრებულ თვისებათა მთელ კომპლექსს, რომლებიც მაღალპოლიმერებისათვის არის დამახასიათებელი.

მაკრომოლეკულების სითბური მოძრაობა. პოლიმერის თვისებებთან და მათ მოლეკულებს შორის კავშირის შეცნობისათვის აუცილებელია წარმოვიდგინოთ ამგვარ სხეულებში სითბური მოძრაობის მექანიზმი,



მცირე ზომის მოლექულებისაგან შედგენილ მყარ სხეულში სითბური მოძრაობა მთელი მოლექულის ან მასში შემავალი ატომების ჩვეულების სხვადასხვა რხევების გზით ხორციელდება. სითხეებში იგი მიმდინარეობს წონასწორობის დროებით მდგომარეობებთან მოლექულათა რხევით, რომელიც მოინაცვლება მოლექულების გადახტომით წონასწორობის ერთი მდგომარეობიდან მეორეში. დაბოლოს, აირად ნივთიერებებში სითბური მოძრაობა მდგომარეობს მოლექულათა ქაოსურ წინსვლით მოძრაობებში, რომელსაც თან სდევს შემთხვევითი დაჩახებები.

პოლიმერისათვის ერთდროული რხევითი ან წინსვლითი მოძრაობა მთელი მოლექულისათვის შეუძლებელია. პოლიმერის მოლექულის დიდი სიგრძის გამო მეზობელ მოლექულებთან მისი ურთიერთქმედების ჩამური ენერგია ბევრად აღემატება ნებისმიერი ქიმიური ბმის ენერგიას. ამრიგად, მთელი დიდი ჯაჭვური მოლექულების ერთდროული გადაადგილება შეუძლებელია, რადგანაც გადაადგილებისათვის საჭირო ენერგია, რომელიც მოლექულას მიეწოდება, უპირველეს ყოვლისა ქიმიური ბმების გაწყვეტას გამოიწვევს. სწორედ ამ მიზეზის გამო შეუძლებელი ხდება პოლიმერის აორთქლება: თუ მოლექულას სითბური ენერგია იმ რაოდენობით გადაეცემა, რომელიც საკმარისია სხვა მოლექულებთან მისი ურთიერთქმედების გადასალახავად, პრაქტიკულად ადვილი ექნება პოლიმერის მთლიან აორთქლ დაშლას.

მაგრამ გრძელი ჯაჭვური მოლექულების მნიშვნელოვანი მოქნილობის გამო აღიქმება მათი სითბური მოძრაობის განხორციელების შესაძლებლობები—მოქნილი მოლექულის ცალკეული ნაწილების გადაადგილებით ჯაჭვის უფრო დაშორებული ნაწილები მდგომარეობის შეცვლის გარეშე. ამიტომ პოლიმერულ სხეულში მიმდინარეობს გრძელი ჯაჭვური მოლექულების ცალკეული უბნების რავიითი და წინსვლითი მოძრაობა, რომლებიც მცირე მოლექულების შესაბამისი სითბური მოძრაობის მსგავსია. სითბური მოძრაობის პროცესში ჯაჭვური მოლექულები განუწყვეტლივ იცვლიან თავის ფორმას, იღუნება, იგრახება და სწორდება, ჯაჭვის ცალკეულ უბნებზე მოქმედი შემთხვევითი სითბური ბიძგების შესაბამისად. ბუნებრივია, რომ ამ უბნების ზომები ზუბატად არ არის განსაზღვრული და მისი ცვლილება დამოკიდებულია მოლექულების განლაგების შემთხვევით ხასიათსა და სითბური მოძრაობის ფლუქტუაციაზე. ამგვარი უბნის საშუალო სიდიდემ მიიღო ჯაჭვური მოლექულის სეგმენტის სახელწოდება. რაც უფრო მეტია ჯაჭვური მოლექულის მოქნილობა, მით უფრო მცირე მის უბნებს (სეგმენტებს) აქვთ სხეითი სითბური მოძრაობის უნარი, ე. ი. კინეტიკურად დასაბუთებელი არიან. ამრიგად, სეგმენტის სიდიდემ მაკრომოლექულის მოქნილობის საზომს წარმოადგენს. უფრო მოქნილ ჯაჭვურ მოლექულებში სეგმენტი შეიძლება მრავალი ათეული რგოლისაგან შედგებოდეს. მაკრომოლექულათა კონფორმაცია და პოლიმერების კინეტიკური თეორია.

თუ სითბური მოძრაობა იმდენად ინტენსიურია, რომ მას აქვს უნარი გადალახოს

სემენტებს შორის ურთაერთქმედების ძალები, მაშინ იგი განუწყვეტლოვ იწვევს ჯაჭვური მოლეკულების ფორმის შეცვლას. რადგან ეს ცვლილება შემზღვევითობის კანონის საფუძველზე მიმდინარეობს, ამიტომ ჯაჭვურ მოლეკულას შეუძლია რიგ-რიგობით მიიღოს მისთვის მსაწვდომი ყველა ფორმა. ერთი და იგივე ჯაჭვური მოლეკულის სხვადასხვა ფორმამ, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდება არა ატომთა განლაგების წესით, არამედ მხოლოდ მოლეკულობით, რომლებიც შექცე-ვადი შინაგანი ბრუნვების გზით მიიღწევა, მიიღეს კონფორმაციების სა-ხელწოდება.

პირველ მიხლოებაში შეიძლება ჩაითვალოს, რომ ყველა კონფორმაცია თა-ნაბრად შესაძლებელია, ამიტომ მოლეკულა მათ შორის ნებისმიერს ერთნაირად ხშირად ლებულობს. მაგრამ, როგორც პირველად მარკმა, გუტმა და კუნმა<sup>1,2</sup> გვიჩვენეს, ძლიერდახვეული ჯაჭვური მოლეკულების შესაბამისი კონფორმაციების რიცხვი გასწორებული მოლეკულების შესაბამისი კონფორმაციების რიცხვს ბევრად აღემატება. ეს აღვილად გასაგებია, თუ გავითვალისწინებთ, რომ სრულიად გასწო-რებულ ჯაჭვურ მოლეკულას შეიძლება შეესაბამებოდეს მხოლოდ ერთი კონფორ-მაცია, მაშინ როდესაც დახვეულ მოლეკულას, რომლის დახვევის ხარისხი მის ბოლოთა შორის მანძილით განისაზღვრება, კონფორმაციათა მნიშვნელოვანი რიცხ-ვი შეესაბამება.

შესაძლებელი კონფორმაციების იზოლირებული ჯაჭვური მოლეკულის ბო-ლოება შორის მანძილისაგან დამოკიდებულების სტატისტიკური გამოთვლა გვიჩე-ენებს, რომ მოლეკულების სიგრძის მიხედვით კონფორმაციების განაწილების ფუნქ-ცია ფორმით თანხვდება აირის მოლეკულების სიჩქარის მიხედვით განაწილების კანონს. ეს თანხვდენა სავსებით კანონზომიერია, რადგან ორივე შემთხვევაში განა-წილება განპირობებულია შემთხვევითი სითბური ბიძგების ზემოქმედებით. მაგრამ ერთ შემთხვევაში სითბურ ფლუქტუაციებს სიჩქარეების გადაწილებამდე მიყყა-ვართ, მეორე შემთხვევაში კი—მოლეკულების ფორმების გადაწილებამდე. ამით აიხსნება აირების კინეტიკური თეორიისა და პოლიმერების კინეტიკური თეორიის ანალოგია.

აირის მოლეკულას სითბური თანადარტყმების გამო შეუძლია ფართო ზღე-რებში შეიცვალოს თავისი სიჩქარე, მაგრამ მოლეკულათა დიდი რიცხვის სიჩქარე ყველაზე საალბათო სიჩქარეს უახლოვდება. ამას იმიტომ აქვს ადგილი, რომ იღებს რა თანაბარი ალბათობით ნებისმიერ შესაძლო სიჩქარეს, მოლეკულა, ბუნებრივია, ყველაზე ხშირად ლებულობს იმ სიჩქარეებს, რომლებიც მოლეკულების შემთხვე-ვითი შეჯახებებისას ხერხთა ყველაზე დიდი რიცხვით მიიღება. ასევეა ჯაჭვური მო-ლეკულებისათვისაც. თუმცა ყოველი კონფორმაცია თანაბარი ალბათობით რეა-ლიზდება, მაგრამ უფრო მზხრილ კონფორმაციათა რიცხვი იმდენად აღემატება უფრო გასწორებულთა რიცხვს, რომ ჯაჭვურ მოლეკულას დროის უმეტეს ნაწილში მზხრილი ფორმა აქვს. აპიტომ გრძელი ჯაჭვური მოლეკულების თერმოდინამიკურად წონასწორულ ერთობლიობაში მათი უმეტესი ნაწილი ყოველ-

თვის დახვეულია (თუკი არ იყო მოდებული გარე ძალები, რომლებიც ხელს უშლიან მოლექულების დახვევას). უფრო მეტი, გასწორებული მოქნილი ჯაჭვეური მოლექულების სისტემა, რომელიც მხოლოდ სითბური მოძრაობის მოქმედებას განიცდის. აუცილებლად უნდა გადავიდეს კონფორმაციების ყველაზე სააღბათო განაწილებისაკენ, რომელშიც დახვეული მოლექულები ჭარბობენ.

უკანასკნელი 30 წლის მანძილზე ამორფული პოლიმერული სხეულის სტრუქტურის ამგვარი სურათი წარმოადგენდა პოლიმერების მოლექულური ფიზიკის განვითარების საფუძველს. გრძელი ჯაჭვეური მოლექულების ქაოსურად გადახლართული სისტემის შესახებ წარმოდგენები ფართოდ გამოიყენებოდა პოლიმერული სხეულების მექანიკური და ფიზიკური თვისებების ბევრი თავისებურების ასახვად, რამაც ამ მნიშვნელოვანი თავისებურებების, კერძოდ, მაღალელასტიკურობის წარმოქმნის ბუნების, მექანიკური რელაქსაციური მოვლენების კომპლექსის, პოლიმერების დენადობის ანომალიებისა და მინისმაგვარი პოლიმერული სხეულების ანომალიების ბუნების გაგების საშუალება მოგვცა.

მაგრამ ქაოსურად გადახლართული გრძელი მაკრომოლექულების იგივე სურათს მთელ რიგ წინააღმდეგობებამდე მივყავდით, რომლებიც განსაკუთრებით მწვავედ ვლინდება კრისტალური პოლიმერების ფიზიკური თვისებებისა და სტრუქტურის ანალიზისას. ასე, მაგალითად, ზოგიერთი პოლიმერის კრისტალიზაციის დიდი სიჩქარე არ ეთანხმებოდა კარგად ცნობილ ჯაჭვეური მაკრომოლექულების ურთიერთგანლაგების შეცვლის რელაქსაციური პროცესების შენელებას, რომელსაც ადგილი აქვს მაკრომოლექულების ურთიერთგანლაგების ცვლილების დროს.

ყოველივე აიან მიგვიყვანა იმ რწმენამდე, რომ პოლიმერულ სხეულებში მოლექულების განლაგება საერთოდ მიღეაულ წარმოდგენებს არ შეესაბამება. იმდროინდელი მონაცემების საფუძველზე წამოყენებული იყო პოლიმერების დასტური აგებულიების ჰიპოთეზა, რომელიც შემდგომ წლებში ბევრი ექსპერიმენტით დამაჯერებლად იყო დამტკიცებული. ახალი შეხედულებები, რომელთა სწრაფი განვითარება დღემდე გრძელდება, პოლიმერების ზემოლექულური სტრუქტურის თანამედროვე წარმოდგენების საფუძველს წარმოადგენს.

ახალი თეორიის არსი შემდეგში მდგომარეობს. ასიმეტრიული მოლექულების შემცველ დაბალმოლექულურ სითხეებშიც კი მკაფიოდ შეიმჩნევა ახლოს განლაგებული მოლექულების მოწესრიგება (ე. წ. ახლო წესრიგი). ამორფულ მდგომარეობაში გრძელი ჯაჭვეური მაკრომოლექულებისათვის მოწესრიგებისადმი სწრაფვა გაცილებით მევეთრად უნდა იყოს გამოსახული. ამიტომ ამორფულ პოლიმერებში ჯაჭვეური მაკრომოლექულები ქაოსურად კი არ არიან განლაგებული, არამედ მოწესრიგების გარკვეული ხარისხით—დასტების სახით. ასეთ დასტებში მაკრომოლექულების მეზობელი უბნები შეძლებისდაგვარად შეთანხმებულად განლაგდება. ამგვარი განლაგების შედეგად სრულ ქაოსურობას ადგილი არ ექნება და მაკრომოლექულები ერთმანეთის მიმართ მეტად თუ ნაკლებად პარალელურები აღმოჩნდება. მიუხედავად ამისა, მოწესრიგება დასტებში ძალიან შორსაა მოწესრიგებისაგან კრისტალურ სხეულში.

მაკრომოლეკულების სიგრძე, ისევე როგორც მათგან შემდგარი დასტების სიგრძე. მისი განივკვეთის ზომებს გაცილებით აღემატება (დასტის განივკვეთში რამდენიმე ათეულიდან ერთი-ორი ასეული მაკრომოლეკულაა აღმოჩენილი, ე. წ. დასტის სისქე არა უმეტეს 10—15 მოლეკულას შეესაბამება); დასტას შეიძლება გააჩნდეს გარკვეული მოქნილობა და შესაბამისად, ძვრადობა.

აუცილებელია განსაკუთრებით იქნას აღნიშნული, რომ ამორფულ პოლიმერ-ში მაკრომოლეკულათა დასტა რაღაც განსაზღვრულ ნაწილს კი არ წარმოადგენს, არამედ ურთიერთმოქმედი ჯაჭვური მოლეკულების ქაოსური სითბური მოძრაობის შედეგად წარმოიქმნება. ამიტომ დასტას, სითხეებში მცირე ზომის მოლეკულის გროვის მსგავსად, აქვს სუფთა ფლუქტუაციური ბუნება—იგი წარმოიქმნება შემთხვევითობის კანონით და ასევე იღუპება. მაგრამ მაკრომოლეკულათა დასტის სიცოცხლის საშუალო დრო შეიძლება ძალიან დიდი იყოს, მაშინ, როდესაც მცირე ზომის მოლეკულათა გროვები წამის ძალიან მცირე ნაწილის გაჩაგვლობაში არსებობენ. ამგვარ განსხვავებას, რომელიც უზარმაზარი მაკრომოლეკულების მცირე ძვრადობათა განპირობებული, მეორე განსხვავებაც ემატება—ძალიან გრძელი მაკრომოლეკულებისაგან შემდგარი დასტების გრძივი ზომების მნიშვნელოვანი სიდიდე.

დასტების დიდ ზომებს და მათი სიცოცხლის მნიშვნელოვან ხანგრძლივობას მივყავართ პოლიმერული სხეულების თვისებათა მთელი კომპლექსის არსებით ცვლილებამდე, რაც შემდეგ თავში იქნება ნაჩვენები. აქ, მაგალითად, მხოლოდ აღვნიშნავთ, რომ კრისტალიზაციის დროს მიმდინარეობს რთული ზემოლეკულური სტრუქტურების განვითარება, რომლის ელემენტებს დაკრისტალბული მაკრომოლეკულების დასტები წარმოადგენს. კრისტალიზაციის პირობების მიხედვით ეს ზემოლეკულური სტრუქტურები მეტად მრავალფეროვანი აღმოჩნდა, რაც ელექტრული და შექოპტური მიკროსკოპების საშუალებით კარგად შეიმჩნევა.

აუცილებელია აგრეთვე აღინიშნოს. რომ პოლიმერულ სხეულებში მაკრომოლეკულების დასტებთან ერთად შემჩნეულია სრულიად სხვაგვარი წარმონაქმნები. მათელ რიგ შემთხვევებში მოქნილი მაკრომოლეკულები დახვეულია ქაოსურ ან მოწესრიგებულ მორგვად, თითოეული მათგანი მხოლოდ ერთი მაკრომოლეკულისაგან შედგება. ამგვარი მორგვები, რომლებსაც გლობულებს უწოდებენ. გვჩანს როგორც ამორფულ, ასევე კრისტალურ პოლიმერებში. ისინი ისევე, როგორც დასტები, შეიძლება იყოს უფრო მსხვილი კრისტალური წარმონაქმნების ელემენტები (ცნობილია, მაგალითად, პოლიმერების გლობულარული კრისტალები), აგრეთვე განლაგდნენ ამორფულ პოლიმერებში დასტებს შორის და კრისტალურ პოლიმერებში დასტურ ზემოლეკულურ სტრუქტურებს შორის. გლობულარულ სტრუქტურებს განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვთ ბიოლოგიაში, რადგან ცილებისა და ვირუსების დიდი რაოდენობა მაღალმოლეკულურ ნაერთებს წარმოადგენს და ხშირად გლობულარულ ფორმაში გვხვდება.

ბუნებრივია, რომ ერთნაირი ქიმიური აგებულების, მაგრამ სხვადასხვა ზე-

მოლეკულური სტრუქტურების მქონე პოლიმერულ სხეულებს მექანიკურ თვისებათა განსხვავებული კომპლექსი აქვს, ამიტომ უკანასკნელ წლებში განვითარება დაიწყო მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ფიზიკა-ქიმიის ახალმა დარგმა—პოლიმერების სტრუქტურულმა მექანიკამ<sup>1-6</sup>. მის ამოცანას წარმოადგენს პოლიმერებში ზემოლეკულური სტრუქტურების ზრდისა და დაშლის კანონზომიერების დადგენა, პოლიმერული სხეულის სტრუქტურასა და მექანიკურ თვისებებს შორის დამოკიდებულების შესწავლა, წინასწარდასახული სტრუქტურების ტიპის მიღების ხერხების დამუშავება და შესაბამისად, თვისებათა სააუზრელო კომპლექსით აღჭურვილი პოლიმერული სხეულების მიღება.

პოლიმერებში ზემოლეკულური სტრუქტურების აღმოჩენამ მიგვიყვანა იმის აუცილებლობამდე, რომ სხვა მასალებია, რომლებსაც რაღაც სტრუქტურული ელემენტები გააჩნიათ (მაგალითად, ლითონები). თვისებებისა და სტრუქტურის შესწავლის დარგში დაგრაფილი გამოცდილება იქნას გათვალისწინებული. საჭიროა აგრეთვე გრძელი, მოქნილი მაკრომოლეკულებსა და რთული სტრუქტურების წარმოქმნის სპეციფიკოს გარკვევა და პოლიმერების შესაბამისად აღრინდელი წარმოდგენის გადახედვა, რომლებიც ქაოსურად გადახლართული მაკრომოლეკულების მცდარ სურათზე იყო დაფუძნებული.

ამჟამად აღვიღო აქვს ძველი და ახალი ურთიერთსაწინააღმდეგო წარმოდგენების თავისებურ არამდგრად თანაარსებობას. ამავე დროს მკაფიოდ გამოხატულია ახალი იდეების თანდათანობითი განვითარების ტენდენცია, რომლებიც საერთოდ უფრო ნაყოფიერია.

რამდენადაც ორივე მიდგომის ცოდნის გარეშე პოლიმერების თვისებებში გარკვევა შეუძლებელია, ამიტომ ამ წიგნში ვაღმოცქეულია როგორც ერთი, ასევე მეორე მიდგომა.

## ლიტერატურა

1. Kuhn W. Koll. Z., 68, 2(1934); 76, 25(1938).
2. Guth E., Mark H., Modatsch., 65, 93(1934).
3. Каргин В. А., Кнутагородский А. И., Слобимский Г. Л., Коллоид. ж., 19, 131 (1957).
4. Каргин В. А., Вестник АН СССР, № 4, 19 (1961).
5. Каргин В. А., Соголова Т. И., Талишев Г. Ш., ДАН СССР, 142, 227, 842 (1962).
6. Соголова Т. И., Механика полимеров, № 1, 5 (1965).

## პოლიმერების ფიზიკურ მდგომარეობათა თავისებურებანი

ოთახის ტემპერატურაზე მრავალრიცხოვან პოლიმერულ ნივთიერებათა მექანიკური თვისებების მიხედვით დაჯგუფებისას მკაფიოდ გამოიყოფა მასალების სამი დიდი ჯგუფი:

1. დენადი პოლიმერები, რომლებსაც ძალიან მცირე მექანიკური ძაბვის მოქმედების ზეგავლენით უნარი აქვთ შეუქცევად შეიცვალონ თავისი ფორმა. მათ, თხევადი სხეულების ანალოგიურად, ამორფული აგებულება გააჩნიათ.

ამგვარი პოლიმერების მაგალითებად შეიძლება დავასახელოთ დაბალმოლეკულური პოლიიზობუტილენი (და უფრო მაღალმოლეკულური პოლიიზობუტილენი გარეშე ძალების საკმაოდ ხანგრძლივი ზემოქმედებისას), აგრეთვე ფენოლფორმალდეჰიდური პოლიმერები გამყარების საწყის სტადიაში (რეზოლები).

2. მაღალელასტიკური პოლიმერები, რომლებსაც შედარებით მცირე ძაბვების ზემოქმედებისას მრავალი ასეული პროცენტით უკუდეფორმირების უნარი გააჩნიათ. დაუძაბავ მდგომარეობაში ასეთი ელასტომერები ამორფულებია. მაღალელასტიკური პოლიმერების მაგალითებს ყველა კაუჩუკი და სხვა ინგრედიენტებთან ნარევეში მათგან მიღებული სივრცით-სტრუქტურირებული პოლიმერები—რეზინები წარმოადგენენ.

ბევრი პოლიმერი, რომელიც ოთახის ტემპერატურაზე მყარია, გახურებისას მაღალელასტიკური ხდება. მათ რიცხვს მიეკუთვნება, მაგალითად, პოლისტიროლი, პოლივინილქლორიდი, პოლიმეთილმეტაკრილატი, პოლივინილის სპირტი, პოლივინილაკეტატი.

3. მყარი პოლიმერები, ე. ი. პოლიმერები, რომლებიც მცირე დეფორმაციებისათვისაც კი შედარებით მაღალ ძაბვებს საჭიროებენ და ძალთა მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ თავის საწყის ფორმას აღვილად აღიდგენენ. ამ პოლიმერებს შეიძლება ჰქონდეთ როგორც ამორფული, ასევე კრისტალური აგებულება. გარდა

ამისა, ორივე შემთხვევაში ისინი შეიძლება იყვნენ იზოტროპული ან ანიზოტროპული\*.

თავიდან შემოვიფარგლოთ მხოლოდ ამორფული იზოტროპული პოლიმერების განხილვით, რომლებიც შეიძლება შეგვხვდეს სამ ფიზიკურ მდგომარეობაში — მყარ, მაღალელასტიკურ და დენადში.

მყარი და დენადი მდგომარეობები კარგადაა ცნობილი აგრეთვე დაბალმოლეკულური სხეულებისათვის. დაბალმოლეკულური ამორფული მყარი სხეულის მაგალითს წარმოადგენს სწრაფად გაციებულნი გამდნარი შაქარი, გლიცერინი დაბალტემპერატურებზე და სხვ. ამგვარი მყარი სხეულები გამჭვირვალე და მყიფეები, ე. ი. მოგვარავენ სილიკატურ მინას. ამიტომ მყარი სხეულების მდგომარეობას, რომლებმაც გაციებისას დაკრისტალება ვერ მოასწრეს, მაგრამ დენადობა დაკარგეს, მინისმაგვარი მდგომარეობა ეწოდება.

მთელ რიგ შემთხვევებში მყარ ამორფულ პოლიმერებს უშუალოდ სინთეზით ღებულობენ, მათი მიღება შეიძლება აგრეთვე ბლანტიდნადი ან მაღალელასტიკური პოლიმერების გაციებით ისეთ პირობებში, რომლებიც კრისტალიზაციის შესაძლებლობას გამორიცხავენ. ბევრი მათგანი გამჭვირვალეა და განსაზღვრულ პირობებში მყიფე ხდება. ამიტომ ამგვარ პოლიმერებს მინისმაგვარს ან ოვანულ მინებს უწოდებენ. ამრიგად, მყარი ამორფული პოლიმერები მინისმაგვარ მდგომარეობაში იმყოფებიან.

ბლანტიდნად ელგომარეობაში მყოფი პოლიმერები ბევრი თვისებით ემსგავსებიან სითხეებს. მაგრამ მათგან უპირველეს ყოვლისა განსხვავდებიან ძალიან მაღალი სიბლანტით. ამიტომ პოლიმერების ამგვარ მდგომარეობას, ჩვეულებრივი სითხეების დენადობის მდგომარეობააგან ვანსხვავებით, პლანტიდნად მდგომარეობას უწოდებენ.

ამრიგად, ამორფული პოლიმერები შეიძლება იმყოფებოდეს მინისმაგვარ, მაღალელასტიკურ და ბლანტიდნად მდგომარეობებში, ანავე დროს მაღალელასტიკური მდგომარეობა სპეციფიკურია მხოლოდ მაღალპოლიმერებისათვის.

### პოლიმერების ერთი ფიზიკური მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლა

ერთი და იგივე პოლიმერი განურებისას ან გაციებისას შეიძლება გადავიდეს ერთი მდგომარეობიდან მეორეში<sup>1,2,3,6,10,14</sup>. ასე, მაგალითად, პოლინიზობუტილენი

\* იზოტროპული ეწოდება იეთ მასალას, რომლის თვისებები ერთნაირია ყველა მიმართულებით. იზოტროპის ცნება აქუნდა ავტოთორთოგვარონების ცნებასთან, ე. ი. სხეულის სხვადასხვა წერტილში თვისებების ერთნაირობასთან. ანიზოტროპულ (არაიზოტროპულ) სხეულებს წარმოადგენენ, მაგალითად, საუქიკო ბოკკობი, რომელთა თვისებები გრძივ და განივ მიმართულებებში სხვადასხვაა.

რომელიც ოთახის ტემპერატურაზე მაღალელასტიკურ მდგომარეობაში იმყოფება, გახურებისას შეიძლება გადაყვანილ იქნას ბლანტუნად მდგომარეობაში, გაცივებით კი — მინისმაგვარში.

მეორე მხრივ, ერთმა და იმავე პოლიმერმა, მექანიკურ ძალთა ზემოქმედების სიჩქარისაგან დამოკიდებულებით. შეიძლება გამოავლინოს თვისებები, რომელიც დანაპასიათებელია ამ სამი მდგომარეობიდან ნებისმიერისათვის. ასე. მაგალითად, იგივე პოლიიზობუტილენი, რომელიც ოთახის ტემპერატურაზე ჩვეულებრივი ძალების ზემოქმედებისას იქცევა როგორც მაღალელასტიკური სხეული, იმავე ტემპერატურაზე შეიძლება გამოავლინოს დენადობა, თუკი ძალები ძალიან დიდხანს მოქმედებენ, ან შეიქცეს როგორც მყარი სხეული, თუ ძალების მოქმედების ხანგრძლივობა მცირეა, ხოლო მათი მოდების სიჩქარე კი ძალიან დიდია. მაშასადამე, ამორფული ხაზოვანი პოლიმერების ფიზიკური მდგომარეობა განპირობებულია არა მარტო პოლუკულათმორისი ურთიერთქმედების ბუნებით და ნაწილაკთა განლაგების მოწესრიგებით, არამედ აგრეთვე შეიძლება იცვლებოდეს მექანიკური ძალების მოქმედების სიჩქარისა და ხანგრძლივობისაგან დამოკიდებულებით. ეს დამოკიდებულება იმაზე მიგვიითითებს, რომ ამორფული პოლიმერების ყველა სამი ფიზიკური მდგომარეობა პრინციპულად განსხვავდება კრისტალური ან თხევადი ფაზური მდგომარეობებისაგან, შესაბამისად, ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლენს ფაზურ გარდაქმნებთან საერთო არაფერი აქვთ.

მაშინ, როდესაც ფაზური გარდაქმნების ტემპერატურები (მაგალითად, ყინულის ლღობის, წყლის დუღილის ტემპერატურები და სხვა) მთლიანად განისაზღვრება წინდა თერმოდინამიკური პარამეტრებით (მაგალითად, წნევით), ამორფული პოლიმერების ერთი ფიზიკური მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლის ტემპერატურები არათერმოდინამიკურ პარამეტრებზე არსებითადაა დამოკიდებული, პირველ რიგში კი — დეფორმაციის დინამიკურ პირობებზე. ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლის სხვა. მეტად მნიშვნელოვან ნიშანთვისებას, რომელიც მათ ფაზური გარდაქმნებისაგან განსხვავებს, წარმოადგენს ის, რომ მათ გადასვლების ზუსტი ტემპერატურული წერტილები არა აქვთ. ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლის განსაზღვრული ტემპერატურის ნაცირ, როგორც ამას ადგილი აქვს კრისტალების ლღობისა ან სითხეების აორთქლებისას, მიმდინარეობს ტემპერატურის გარკვეულ ინტერვალში თვისებებით დათანხობითი ცვლილება. ამ ინტერვალის სიდიდე და ტემპერატურულ სკალაზე მისი მდებარეობა დამოკიდებულია პოლიმერის აკრებულებაზე და მთელ რიგ თერმოდინამიკურ ფაქტორებზე, ისეთებზე, როგორიცაა მექანიკური ზემოქმედების სიჩქარე, გახურების ან გაცივების სიჩქარე და სხვ.

ფაზური გადასვლები და ამორფული პოლიმერების ერთი ფიზიკური მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლენს მათის განსხვავება იქიდანაც ჩანს, რომ პირველი გვარის ფაზური გარდაქმნის ტემპერატურაზე ყოველთვის შესაძლებელია ორი ფაზის თანაარსებობა. ხოლო მეორე გვარის ფაზუ-



რი გარდაქმნების შემთხვევაში, როდესაც გარდაქმნის ტემპერატურის დროს ფაზები იგივეურია, ყოველთვის არსებობს ამ ფაზათა თერმოდინამიკურ თვისებებს შორის სხვაობა ფაზური გარდაქმნის ტემპერატურის ზევით და ქვემოთ. მაღალელასტიკური პოლიმერის მინისმაგვარ ან ბლანტდენაღში გარდაქმნის დროს იგი არ შეიძინევა. ერთი და იგივე პოლიმერის ორ სხვადასხვა ამორფულ მდგომარეობაში თანაარსებობა შეუძლებელია. ამორფული პოლიმერი ყოველთვის იმყოფება ამა თუ იმ მდგომარეობაში (ტემპერატურისა და მექანიკური ზენოქმედების პირობებზე დამოკიდებულებით) და თერმოდინამიკური თვისებების ნახტომისებური ცვლილებების გარეშე განუწყვეტლივ გადადის ერთი მდგომარეობიდან მეორეში.

მასალაზე, ამორფული პოლიმერის ფაზური მდგომარეობა მის ყველა ფიზიკურ მდგომარეობაში ერთი და იგივეა. რამდენადაც აირადი პოლიმერები არ არსებობენ, ამიტომ ამორფული პოლიმერი ყველა სამივე ფიზიკურ მდგომარეობაში (მინისმაგვარში, მაღალელასტიკურსა და ბლანტდენაღში) თხევად ფაზას წარმოადგენს.

ბუნებრივია დაისვას კითხვა, რატომაა, რომ მინისმაგვარ მდგომარეობაში მყოფი პოლიმერი, ავლენს რა მყარი სხეულის მექანიკურ თვისებებს, ამავე დროს თხევად ფაზურ მდგომარეობაშია. ამ კითხვაზე პასუხის გასაცემად საჭიროა მხედველობაში მივიღოთ, რომ ფაზის ცნება სუფთა თერმოდინამიკურ ცნებას წარმოადგენს, მაშინ როდესაც აგრეგატულ მდგომარეობაზე წარმოდგენები არათერმოდინამიკური თვისებების განხილვაზეა დაფუძნებული. მაგალითად, ისეთზე, როგორიცაა საკუთარი მოცულობა და ფორმა და ამა თუ იმ პირობებში მათი შენარჩუნების უნარი. ამიტომ არაფერია საწინააღმდეგო მტკიცებაში, რომ მინისმაგვარი პოლიმერი თავისი აგრეგატული მდგომარეობაა მყარია, ხოლო თერმოდინამიკური თვისებებით თხევად ფაზას წარმოადგენს.

### რეალისტური მოვლენები და პოლიმერების კვლევის თერმოდინამიკური მეთოდი

პოლიმერული მასალების პრაქტიკული გამოყენებისას მეტად წინშეწევლოვან მახასიათებლებს წარმოადგენენ მათი მექანიკური თვისებები და პირველ რიგში დრეკადი თვისებები და სინტიკლე, აგრეთვე ამ თვისებების ტემპერატურისაგან დამოკიდებულება, რადგანაც პოლიმერისაგან დაზღუდებული ნაკეთობები შეიძლება გამოიყენონ სხვადასხვა ტემპერატურულ პირობებში.

გარდა ამისა, პოლიმერების დრეკადი თვისებების ტემპერატურული დამოკიდებულება მათი შინაგანი აგებულების ზევით ფაქტორებზეა ასახავს. ამიტომ იქა შეიძლება წარმატებით იქნეს გამოყენებული პოლიმერების მოლეკულების აგებულებისა და პოლიმერული მასალების თვისებებთან კავშირის შესახებ წარმოდგენათა განვითარებისათვის. და შესაბამისად, წინასწარდასახული თვისებებით აღჭურვილი პოლიმერული მასალების წარმოების მეცნიერული საფუძვლების ჩამოსაყალიბებ-

ლად. ამით აიხსნება ის ფართო გავრცელება, რომელიც მიიღო პოლიმერების კვლევის თერმომექანიკურმა მეთოდმა. აღნიშნული მეთოდი ემყარება ფიქსირებული პირობებში მექანიკური ძაბვების ზემოქმედებას და გახურების მოცემული სიჩქარის დროს პოლიმერული ნიმუშის დეფორმაციის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების განსაზღვრას. აუცილებელია მექანიკური ზემოქმედების განსაზღვრული რეჟიმისა და ტემპერატურის შერჩევა, რადგან პოლიმერული სხეულების მდგომარეობა ამ ფაქტორებზეა დამოკიდებული.

პოლიმერების ქცევის ზემოქმედების ხანგრძლივობასა და სიჩქარეზე დამოკიდებულება იმაზე მივითითებს, რომ სისტემაში წონასწორობა არ არის დაცული. სანამ დაწერილებით განვიხილავთ პოლიმერების კვლევის თერმომექანიკური მეთოდის არსს, მიზანშეწონილია გავეცნოთ პოლიმერების ქცევაზე დროის ფაქტორების გავლენის ზოგად კანონზომიერებებს. ყველაზე კარგად ეს შეიძლება ვაჩვენოთ მექანიკური თვისებების დროში ცვლილების\* მაგალითზე, რომლებსაც მექანიკური თვისებების რელაქსაციის მოვლენებს უწოდებენ. ეს მოვლენები მეტად მრავალფეროვანია, მაგრამ ყველა მათგანი გარეშე ძალების ზემოქმედებისას პოლიმერული სხეულის თერმოდინამიკური წონასწორობის დარღვევითაა განპირობებული და მექანიკურად დაძაბულ პოლიმერულ სხეულებში წონასწორობის აღდგენის პროცესებს წარმოადგენენ. განვიხილოთ რამდენიმე მაგალითი.

**დრეკადი შერმეჭმელება (ტოცვალობა)**• თუ ზოლის სახით აღებულ პოლიმერის ნიმუშს მივაყენებთ მექანიკურ გამჭიმავ ძაბვას (ზოლზე რაიმე ტვირთს დაკიდებთ), მაშინ ზოლის განივკვეთის ერთდროულ შემცირებასთან ერთად მისი სიგრძე თანდათან გაიზრდება. გამჭიმავი ძალის მოქმედებით ნიმუშის ნელი წაგრძელების პროცესი შეიძლება ძალიან დიდხანს გაგრძელდეს (ზოგიერთ შემთხვევაში წლების მანძილზეც კი). შეიძლება გვევარაუდა, რომ ამ პროცესის მიზეზს, ნიმუშის განივკვეთის შემცირების გამო, ნიმუშზე მოქმედი მექანიკური ძაბვის\*\* განუწყვეტელი მატება წარმოადგენს. მაგრამ მუდმივი ძაბვის შენარჩუნების შემთხვევაში აგრეთვე შეიმჩნევა გარკვეულ დროში ნიმუშის წაგრძელების ნელი მატება.

38-ე ნახ.ზე წარმოდგენილია ფარდობითი წაგრძელების დატვირთვის დროისაგან დამოკიდებულება, რომელიც ხაზოვანი და სივრცითი ამორფული პოლიმერების ნიმუშების გამოცდისასაა განსაზღვრული. როგორც ნახაზიდან ჩანს, პირველ შემთხვევაში წაგრძელება დროის მიხედვით უსაზღვროდ იზრდება, მაგრამ ფარდო-

\* საჭიროა მხედველობაში გვქონდეს, რომ აქ არ ვვლით სიმართლას პოლიმერის ქიმიური შედგენილობის ან აგებულების თანდათანობითი ცვლილების შედეგად მისი თვისებების ცვლილებას, მაგალითად, თანდათანობითი ენერჯის შედეგად ქიმიურ გარდაქმნებს, რომლებსაც პოლიმერის თვისებების ცვლილებამდე მივყავართ, და ძველებს პროცესებს უწოდებენ.

\*\* მექანიკურ ნორმალურ ძაბვას უწოდებენ ძალის ფარდობას ნიმუშის განივკვეთის ფართობზე, რომელზეც ეს ძალა მოქმედებს.

ბითი წაგრძელების ცვლილების სიჩქარე რაღაც მუდმივი მნიშვნელობისავენ ისწრაფვის.

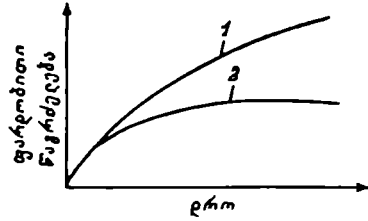
სივრცითი პოლიმერების წაგრძელება, მატებისას, განსაზღვრული საბოლოო მნიშვნელობისავენ ისწრაფვის. ცდა გეიჩვენებს, რომ ეს ზღვრული წაგრძელება მით უფრო მეტია, რაც მეტია მოქმედი ძაბვა და უფრო იშვიათია პოლიმერის სივრცითი ბადე.

აღწერილი მოვლენა ასზე მეტი წლის წინათ იქნა აღმოჩენილი და მიიღო დრეკადი კვლავქმედების სახელწოდება, რადგან მასალის დრეკადი თვისებები მაშინვე ეი არ ვლინდება, არამედ თანდათანობით. ძალთა ზემოქმედების დაწყების მომენტიდან ხანგრძლივი დროის განსაულოებაში. სასწრაფო იქნა შემჩნეული, რომ დრეკადი მერმექმედების მოვლენა ტემპერატურაზე ძლიერაა დამოკიდებული. მაგრამ ამ მექანიზმის ახსნა შესაძლებელი გახდა არც თუ ისე დიდი ხნის წინათ, მას შემდეგ, რაც გარკვეულ იქნა პოლიმერული სხეულების აგებულების თავისებურებანი.

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, მოლეკულური ჯაჭვების მოქნილობის გამო პოლიმერებში სითბური მოძრაობა მაკრომოლეკულების კონფორმაციების განუწყვეტელ ცვლილებაში მდგომარეობს. გარეგანი ვაჰქმედი ძალის ზემოქმედებამ უნდა იგივეყვანოს დახვეული მოლეკულების გასწორებამდე, რომელთანაც დაკავშირებულია ზემოლეკულური სტრუქტურების ცვლილება და ძალების მოქმედების მიმართულებით მოლეკულების გადაადგილებამდე. ე. ი. დეფორმაციის განვითარებამდე. შიგნ- და მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედებების არსებობა ორივე ამ პროცესს ხელს უშლის და ამიტომ დეფორმაციის განვითარებისათვის საჭიროა განსაზღვრული დრო.

პოლიმერული სხეულის სტრუქტურის ცვლილების სიჩქარე დამოკიდებულია არა მარტო მექანიკური ძაბვის სიჩქარეზე. არამედ აგრეთვე მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების ენერგიისა და სითბური მოძრაობის ენერგიის თანაფარდობაზე. ტემპერატურის გადიდება ზრდის სითბური მოძრაობის ენერგიას და აჩქარებს დაძაბულ მდგომარეობაში მყოფი მოქნილი მოლეკულებისა და მათი დასტების გასწორებასა და გადაადგილებას. ამიტომ ტემპერატურის გადიდებასთან ერთად დრეკადი მერმექმედება უფრო ისწრაფავ ვითარდება. ხოლო საკმაოდ გაცივების შემთხვევაში იმდენად ნელდება, რომ შეიძლება მცირედ შესაჩნევი გახდეს.

ხაზოვანი ამორფული პოლიმერისათვის გარკვეული დროის შემდეგ მყარდება განსაზღვრული წონასწორობა მუდმივი მექანიკური ძაბვის მოქმედებასა (რომელიც



ნახ. 38. მუდმივი მექანიკური ძაბვისას ამორფული პოლიმერის ნაშენის ფარდობითი წაგრძელების დროისაგან დამოკიდებულება (ზემოქმედების დაწყების მომენტი კოორდინატთა სათავედა არჩეული): 1— სივრცითი პოლიმერი; 2— სივრცით-სტრუქტურირებული პოლიმერი

იწვევს დასტური სტრუქტურის შემცველი (დახვეული მოლექულების გასწორებას და ერთმანეთის მიმართ გადაადგილებას) და სითბური მოძრაობის მოქმედებას შორის, რომელიც მათ დახვევას იწვევს ამის შედეგად ნაწილობრივად გასწორებული მაკრომოლეკულები იწყებენ ნელ გადაადგილებას და შემდგომ თავისი დახვევის საშუალო ხარისხს უკვე აღარ იცვლიან: დაძაბულ ნიმუშში იწყება სტაციონარული ბლანტი დინების პროცესი.

ადვილი გასაგებია, რომ ნიმუშის წაგრძელება ორი შესაკრებისაგან უნდა შედგებოდეს. წაგრძელების პირველი შესაკრები გარეშე გამჭიმავი ძალის მოქმედებით ჯაჭვური მოლეკულების გასწორების შედეგად წარმოიქმნება, მეორე კი — ბლანტი დინების განვითარების შედეგად. რაც უფრო დიდხანს მოქმედებს ძაბვა, მით უფრო დიდი იქნება მეორე შესაკრები. პირველი შესაკრები მიაღწევს რა განსაზღვრულ მნიშვნელობას მანამდე, სანამ იმოქმედებს მოდებული მუდმივი ძაბვა, იგი უცვლელი დარჩება. ბუნებრივია, რომ წაგრძელების პირველი შესაკრები მით უფრო მეტი იქნება, რაც უფრო დიდი იქნება მექანიკური ძაბვის სიდიდე. მანამდე, სანამ მიმდინარეობს დასტური სტრუქტურის თანდათანობითი ცვლილების პროცესი და ჯაჭვური მოლეკულების გასწორება, ნიმუშის სიგრძის გადიდებას არატაციონარული ხასიათი ექნება. შემდგომი წაგრძელება კი ბლანტი სისტემების დინების კანონების მიხედვით უნდა მიმდინარეობდეს. მართლაც, დროის მიხედვით ფარდობითი წაგრძელების ცვლილების სიჩქარე მისწრაფვის მუდმივი მნიშვნელობისაკენ.

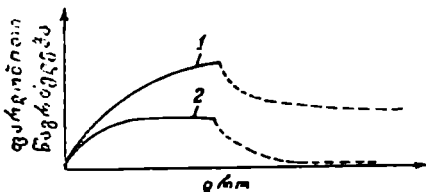
გარე ძალების მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ, ე. ი. ნიმუშის განტვირთვის შემდეგ, წაგრძელება, რომელიც ბლანტი დინების პროცესში მაკრომოლეკულების გადაადგილებით იყო გამოწვეული, უცვლელი დარჩება. ეს იმით არის გამოწვეული, რომ არ მოქმედებენ ის ძალები, რომლებიც გადაადგილებულ მაკრომოლეკულებს საწყის მდგომარეობაში დააბრუნებენ. სხვაწილად რომ ვთქვათ, ბლანტი დინების ფორმის შეუქცევად ცვლილებამდე მიეყვარათ.

სხვაწილად საჭიერია წაგრძელების იმ ნაწილში, რომელიც მაკრომოლეკულების ან მათი დასტების გარკვეული გასწორებითაა განპირობებული. როგორც კი შეწყდება მაკრომოლეკულების გამასწორებელი ძალების მოქმედება, იწყება შემთხვევითი სითბური მოძრაობების გავლენით მათი უკან დახვევის პროცესი, ე. ი. კონფორმაციების ყველაზე სააღბათო განაწილებისაკენ დაბრუნების პროცესი. ადრე გასწორებული მაკრომოლეკულების თანდათანობით დახვევის შედეგად უნდა მოხდეს ნიმუშის სიგრძის გარკვეული შემცირება. ამრიგად, წაგრძელების ეს ნაწილი შექცევადია, ამავე დროს, წონასწორობის აღდგენის სიჩქარე ბოთ შეტია, რაც უფრო მაღალია ტემპერატურა. ყოველივე ზემოთ აღნიშნული ცდითაა დადასტურებული.

გამჭიმავი მუდმივი ძაბვის მოქმედებისა და ამ მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ ფარდობითი წაგრძელების ღრისაგან დამოკიდებულება 39-ე ნახაზზეა გამოსახული. მექანიკური ჯემოქმედების შეწყვეტის შემდეგ ნიმუშის შემცირების რელაქსაციურ პროცესს აგრეთვე უშუოდებენ დრეკად მერმექმედებას, რადგანაც მათვე დროს მიმდინარეობს დეფორმაციის (ფარდობითი წაგრძელების) წონა-

სწორული მნიშვნელობის დამყარების პროცესი, რომელიც ორივე შემთხვევაში სითბური მოძრაობის შემწობით ხორციელდება. ზოგჯერ სხეულების ფორმის ცვლილების ამ ნელ პროცესებს ციციადიას უწოდებენ (პენს ლიტერატურაში სულ უფრო ნაკლებად ხმარებული ტერმინი „creep“ ქართულ ენაზე „ციციადობას“ ნიშნავს).

39-ე ნახ-ზე ნაჩვენებია აგრეთვე სივრცითი პოლიმერის ქცევა. ყველა ნაქრო-მოლეკულის ერთ მთელში დამაკავშირებელი ბადის არსებობის გამო ნათი დამოუ-კიდებელი ურთიერთგადაადგილება გამოირიცხვლია და სტრუქტურის მთლიანობის შენარჩუნების პირო-ბებში ზლანტი დინება შეუძლე-ბელია. განვითარებული წაგრძე-ლება, რომელიც გამკმინავი ძაბვის მოქმედების შედეგად ვითარდება.



გე-ნოი მექანიკური ძაბვის მოქმედებისას და ამ მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ ამოღებულ პოლიმერის ნიმუშის ფარგობით წაგრძელების დროისაგან დამო-კიდებულება (ცვლილებები, რომლებიც ძაბვის მოქმე-დების შეწყვეტის შემდეგ მიმდინარეობს, წაუვლილია აღნიშნული: 1—ხაზოვანი პოლიმერი; 2—სივრცით-სტრუქტურირებული პოლიმერი

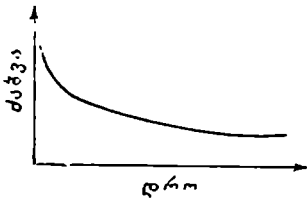
მხოლოდ სივრცითი მოლეკულური ბადის სწორხაზობრივი უბნების გასწორებითაა განპირობებული, ამიტომ ძაბვის გამასწორებელ მოქმედებასა და სითბური მოძრაობის დამხვევ მოქმედებას შორის წონა-სწორობის დამყარების შედეგ ნი-მუშის შემდგომი დეფორმაცია წყდება და წაგრძელება მუდმივი რჩება, ე. ი. მყარ-დება წონასწორული დაძაბული მდგომარეობა. ძალების მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ წაგრძელება თანდათან მცირდება ნულამდე, რადგან ბადის ხაზოვანი უბნები კვლავ ეხვევა და კონფორმაციების საწყისი განაწილება აღდგება.

რაც უფრო სტრუქტურირებულია პოლიმერი, ე. ი. რაც უფრო მოკლეა ბა-დის კვანძებს შორის ხაზოვანი უბნები, მით უფრო ხისტია ბადე და მით უფრო მცირეა წონასწორული დეფორმაციის სიდიდე. უკანასკნელი გაუმოგება საშუალე-ბას გვაძლევს განვსაზღვროთ სწავისი მექანიკური კვლევის დახმარებით სივრცითი პოლიმერების ბადის სიხშირე, რაც შეუძლავ მნიშვნელოვანია პოლიმერების რიგი ქიმიური გარდაქმნების შესწავლისათვის.

ძაბვის რელაქსაცია. თუ ამოღებულ პოლიმერის ნიმუშს სწრაფად გავცი-მავთ გარკვეულ სიგრძემდე, მაშინ მექანიკური ძაბვა, რომელიც საჭიროა იმისათ-ვის, რომ ეს სიგრძე მუდმივი დარჩეს, დროთა განმავლობაში თანდათან შემცირ-დება (ნახ. 40). ცხადია, რომ ნიმუშის სწრაფი გაკმინავისას ბის სტრუქტურა ვერ ასწრებს ცვლილებას, რადგან ჯაჭვური მოლეკულას არ შეუძლიათ მყისვე გასწორ-დნენ, ანდა, მით უფრო, ძალის მოქმედების გავლენით ერთიმეორის შიშართ გა-დაადგილდნენ. ამიტომ გაკმინავი მიმდინარეობს არა მარტო ჯაჭვური მოლეკულების ან მათი დასტების გასწორების ხარჯზე, არამედ ნაწილაკებს შორის პანაჟილის ცვლილების ხარჯზე, ე. ი. ისევე, როგორც ანას ადგილი აქვს, მაგალითად, კონს-

ტალის დეფორმაციის დროს. მაგრამ ატომებს შორის მანძილის შეცვლის ანდა სავალენტო კუთხეების დამახინჯებისათვის გაცილებით მეტი ძალაა საჭირო, ვიდრე ჯაჭვური მოლეკულების გასწორებისათვის.

რაც უფრო სწრაფად იჭიმება პოლიმერი, მით უფრო ნაკლებად ასწრებს სტრუქტურა ცვლილებას და დეფორმაცია უმთავრესად ატომებს შორის მანძილის ცვლილების ხარჯზე მიმდინარეობს. შესაბამისად, რაც უფრო მეტია დეფორმაციის სიჩქარე. მით უფრო დიდი ძალის მოდებია საჭირო იმავე ნიმუშზე, რომ ადგილი ჰქონდეს იგივე დეფორმაციას. ამრიგად, დრეკადობის მოდული (ძაბვის ფარდობა დეფორმაციასთან) დეფორმაციის სიჩქარეზეა დამოკიდებული და მის გადიდებასთან ერთად იზრდება.



ნ.ხ. 40. ძაბვის რელაქსაცია.

თუ გაკიმვის შემდეგ დავტოვებთ ნიმუშს ძაბვის ქვეშ, მაშინ სითბური მოძრაობის შედეგად მიმდინარეობს მისი სტრუქტურის თანდათანობითი ცვლილება, რომელიც მოქნილი ჯაჭვური მოლეკულებისა და მათი დასტების გასწორებასა და გადაადგილებას იწვევს. ამიტომ ნიმუში თანდათან გრძელდება (ეითარდება მერმეკმედება) და მოცემული წაგრძელების შენარჩუნებისათვის საჭიროა ზღვება შესაბამისად შემცირდეს მოდებული ძაბვა. ძაბვის ხანგრძლივი მოქმედებისას მიმდინარეობს სტრუქტურის ელემენტების შესამჩნევი შეუქცევი გადაადგილება, ე. ი. ბლანტი დინება. ამის შედეგად ძაბვის სიდიდე, რომელიც აუცილებელია მოცემული წაგრძელების შესანარჩუნებლად, განაგრძობს შემცირებას. ამავე დროს თანდათანობით აღდგება ატომებს შორის საწყისი მანძილები, ე. ი. ნიმუშის საწყისი მოცულობა. სხეულის სტრუქტურის ყველა მომხდარ გადაჯგუფებათა შედეგს წარმოადგენს ნიმუშის ფორმის შეუქცევი ცვლილება. რომელიც მოცემულ წაგრძელებას შეესაბამება.

სხვაწარად რომ ვთქვათ, სტრუქტურის ელემენტების თანდათანობითი გადაჯგუფების შედეგად მაკრომოლეკულები გადაადგილებიან მანამდე, სანამ ნიმუშში კიდევ ეწნება ადგილი ძაბვას და ისე განლაგდებიან, რომ გარე ძალების მოქმედების შედეგად მიცემულ ახალ ფორმაში გაკიმული ნიმუში აღმოჩნდება დაუძაბავ, ე. ი. წონასწორულ მდგომარეობაში. ამრიგად, მოლეკულების განლაგების ხასიათი და მათი კონფორმაციების განაწილება საწყის და მთლიანად რელაქსირებულ ნიმუშებში ერთნაირია. შეიძლება ვთქვათ, რომ ძაბვის რელაქსაციის აღწერილი პროცესის შედეგად პოლიმერული ნივთიერება ერთი ფორმიდან მეორეში „გადადინდა“

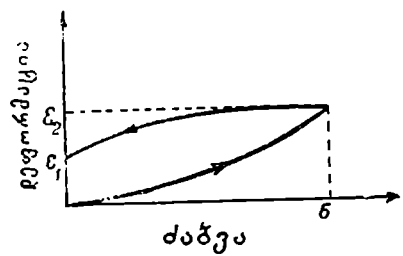
თუ ნიმუშს განვტვირთავთ ძაბვის რელაქსაციის დამთავრებამდე, მაშინ იგი ნაწილობრივ აღიდგენს თავის საწყის ფორმას, მაგრამ მხოლოდ თანდათან და მით უფრო ნაკლებად, რაც უფრო დიდხანს მიმდინარეობს ძაბვის რელაქსაციის პროცესი.

ძაბვის რელაქსაციის პროცესი, დრეკადი მერმეკმედებისა და ყველა სხვა სახის რელაქსაციური მოვლენების მსგავსად, მით უფრო სწრაფად ვითარდება,

რაც უფრო მაღალია ტემპერატურა და რაც უფრო სუსტია მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედებები, რომლებიც პოლიმერის ქიმიური აგებულებით განისაზღვრება.

სივრცითი პოლიმერისათვის ბლანტი დინება შეუძლებელია და ანიტომ ძაბვის რელაქსაცია მხოლოდ რაღაც მუდმივი ძაბვის მიღწევამდე მიმდინარეობს. ცხადია, რომ რაც უფრო ხშირია ბადე, მით უფრო დიდია ძაბვის ეს ზღვრული სიდიდე, რომელიც წარმოადგენს აგრეთვე ბადის სიხშირის საზომს. იმის გამო, რომ სივრცით პოლიმერებს არ გააჩნიათ ბლანტი დინება, მათი ნიმუშები, ძაბვის რელაქსაციის წინასწარი პროცესის ხანგრძლივობისაგან დამოუკიდებლად, განტვირთვის შემდეგ მთლიანად აღიდგენს თავის საწყის ფორმას.

ღრეკადი პისტერეზისი. თუ ნიმუშს მოვდებთ ნელ-ნელა მზარდ მექანიკურ ძაბვას. ხოლო შემდეგ კი შევამცირებთ მას იგივე სიჩქარით, მაშინ ნიმუში თავიდან დაიწყებს დეფორმირებას. ხოლო შემდეგ აღადგენს თავის საწყის ფორმას. დეფორმაციის განვითარება რომ მიმდინარეობდეს ძაბვის მოდებასთან ერთად, მაშინ ძაბვის ერთი და იგივე მნიშვნელობისას დეფორმაციის სიდიდე ძაბვის გაზრდისა და შემცირებისას ერთნაირი იქნებოდა. მაგრამ რელაქსაციური პროცესების შედეგად ისინი სხვადასხვა აღმოჩნდა. ძაბვის სწრაფი მატებისას დეფორმაციის ნამატი ნაკლებია, ვიდრე იგი შეიძლებოდა ყოფილიყო ძაბვის უფრო ნელი მატებისას. ხოლო ძაბვის სწრაფი შემცირებისას დეფორმაციის კლება ნაკლებია, ვიდრე ის შეიძლებოდა ყოფილიყო ძაბვის უფრო ნელი შემცირების დროს. ამრიგად, დეფორმაციის ცვლილება ყოველთვის ჩამორჩება ძაბვის ცვლილებას, რაც ბუნებრივია, რადგანაც მონილი ჯაჭვური მოლეკულების ნებისმიერი გადაჯგუფებისათვის განსაზღვრული დროა საჭირო. ამიტომ დეფორმაციის ძაბვისაგან დამოკიდებულება ძაბვის მატებისას და კლებისას ერთმანეთს არ თანხვედბა. ძაბვის ერთი და იგივე მნიშვნელობისას, დეფორმაცია, რომელიც ვითარდება ძაბვის გადიდებისას, ყოველთვის ნაკლებია, ვიდრე მისი კლებისას. გრავიკს, რომელიც ამ დამოკიდებულებას გამოსახავს, მარყუჟის ფორმა აქვს (ნახ. 41) და ჰისტერეზისის მარყუჟს უწოდებენ.



41. პისტერეზისის მოკენა (ძაბვის ზრდა და კლება მარყუჟის შესაბამის შტოებზე სტრუბოაა აღნიშნული)

საჭიროა განსაკუთრებული ყურადღება მიექცეს იმ გარემოებას, რომ ძაბვის კლებისას (მარყუჟის ზედა შტო) დეფორმაცია ნიმუშის მოლიანი განტვირთვისას გარკვეული საბოლოო  $\epsilon_1$  სიდიდის ტოლი რჩება (დეფორმაციის ღერძზე მოკე-

თილი მონაკვეთი). ასეთ განტვირთულ ნიმუშზე გარკვეული დროის განმავლობაში დაკვირვებით შეიძლება დავრწმუნდეთ, რომ ეს „ნარჩენი“ დეფორმაცია თანდათან მცირდება. ცხადია, რომ თუ ძაბვის ციკლის მოქმედების დროში შესამჩნევი ბლანტი დინება განვითარდა, მაშინ ნიმუში თავის საწყის ფორმას მთლიანად ვერასოდეს ვერ აღიდგენს (შეიმჩნევა ტემპარიტი ნარჩენი დეფორმაცია). თუკი ციკლი იმდენად სწრაფად იყო ჩატარებული, რომ ბლანტმა დინებამ ვერ მოასწრო დაწყება, მაშინ პრაქტიკულად მთელი „ნარჩენი“ დეფორმაცია შემდგომში გაკრება (მოჩვენებადი ნარჩენი დეფორმაცია).

საესებით ცხადია, რომ სივრცით-სტრუქტურირებულ პოლიმერებში ტემპარიტი ნარჩენი დეფორმაცია პოლიმერის ქიმიური სტრუქტურის დაშლის გარეშე შეუძლებელია.

სისტემებში, რომლებშიც შეიძლება ბლანტი დინების უკულებელებოდა (ბადისებული პოლიმერები, ხაზოვანი პოლიმერები საკმაოდ ხანმოკლე ზემოქმედებისას) ძაბვის ცვლილებისაგან დეფორმაციის ცვლილების ჩამორჩენის ხარისხი, შესაბამისად. ჰისტერეზისის მარყუჟის ფორმა და ფართი, ძაბვის მოდებისა და დეფორმაციის განვითარების სიჩქარეთა ფარდობაზეა დამოკიდებული. რაც უფრო ნაკლებია დატვირთვისა და განტვირთვის სიჩქარე, მით უფრო ნაკლებად იქნება განსხვავებული დეფორმაციის სიდიდეები ძაბვის მატებისას და კლებისას. მეორე მხრივ, რაც უფრო სწრაფად მატულობს ძაბვა, მით უფრო ნაკლებია განვითარებული დეფორმაციის სიდიდე (როგორც ამბობენ, მასალა უფრო ხისტია შედარებით სწრაფი ზემოქმედებისას).

ამიტომ დატვირთვის მცირე სიჩქარისას დრეკადი ჰისტერეზისის მარყუჟის შტოები ერთიმეორესთან ახლოს ლაგდება და მარყუჟის ფართი მცირეა; დატვირთვის მოდების ძალიან დიდი სიჩქარეებისას მკვეთრად მცირდება დეფორმაციის სიდიდე და მარყუჟის ფართი კვლავ მცირე აღმოჩნდება. ამრიგად, დრეკადი ჰისტერეზისის მარყუჟის ფართი მოქმედი ძაბვის ერთნაირი აბსოლუტური სიდიდისას ძაბვის მოდების რაღაც შუალედური სიჩქარეების დროსაა მაქსიმალური.

ანალოგიურ გავლენას ახდენს ტემპერატურის ცვლილება. ტემპერატურის გადიდებას ძაბვის მოდებისა და მოხსნის უცვლელი სიჩქარის შენარჩუნებისას იქამდე მივყავართ, რომ დეფორმაციის ცვლილება უფრო სწრაფად მიმდინარეობს და საკმაოდ მაღალი ტემპერატურისას თითქმის არ ჩამორჩება ძაბვის ცვლილებას. ამ შემთხვევაში ჰისტერეზისის მარყუჟის შტოები ერთმანეთთან ახლოს განლაგდება და მარყუჟის ფართი მცირეა. ტემპერატურის შემცირებისას სტრუქტურის ელემენტების გადაჯგუფების სიჩქარე მცირდება და საკმაოდ მცირე ტემპერატურისას იმდენად მცირე ხდება, რომ მზარდი ძაბვის მოქმედების დროს დეფორმაცია პრაქტიკულად ვერ ასწრებს განვითარებას. ამიტომ ჰისტერეზისის მარყუჟის ფართი კვლავ მცირე აღმოჩნდება. მხოლოდ შუალედური ტემპერატურებისას, როდესაც ნიმუშის დეფორმაცია შესამჩნევი სიჩქარით მიმდინარეობს, მაგრამ ძაბვის



ცვლილებასთან შედარებით უფრო გვიან, პისტერეზისის მარყუჟის ფართი მაქსიმალურ სიდიდეს აღწევს.

ამრიგად, ძაბვის მოდების სიჩქარე და ტემპერატურა პისტერეზისის მოვლენაზე მსგავს გავლენას ახდენს. ეს გასაგებია, რადგან დრეკადი პისტერეზისის დროს არსებითს წარმოადგენს გარეგანი ზემოქმედებისა და სტრუქტურული გადაჯგუფებების სიჩქარეთა შორის ფარდობა და არაარსებითია, გარეგანი ზემოქმედების სიჩქარის ცვლილებით, თუ ტემპერატურის ცვლილებითაა მიღწეული ეს ფარდობა.

გარეგანი ზემოქმედების სიჩქარის მატება და ტემპერატურის შემცირების ერთნაირი გავლენა—ყველა მექანიკური რელაქსაციური პროცესების დამახასიათებელი ნიშანია, რომლის კერძო შემთხვევას დრეკადი პისტერეზისი წარმოადგენს.

განსაკუთრებული მნიშვნელობა აქვს პისტერეზისის მარყუჟის ფართს, რამდენადაც იგი დეფორმაციის ციკლისას გაფანტული ენერჯის სიმკვრივის ტოლია. მართლაც, მარყუჟის ფართი  $S$  (იხ. ნახ. 41) ორი ინტეგრალის ჯამის სახით შეიძლება იქნას წარმოდგენილი:

$$S = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma_1 d\varepsilon + \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma_2 d\varepsilon \quad (1)$$

სადაც  $\sigma_1$  შეესაბამება ძაბვის მნიშვნელობებს მისი ზრდისას, ხოლო  $\sigma_2$ —მის მნიშვნელობებს კლებისას.

გაჭიმვისას დეფორმაციის საზონს წარმოადგენს ფარდობითი წაგრძელების სიდიდე:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (2)$$

სადაც  $l$  და  $l_0$  ნიმუშის ბოლო და საწყისი სიგრძეა.

დეფორმაციის დროს მუშაობის სიმკვრივე (დაზარალებული ან დაბრუნებული  $F$  ძალის მოქმედებით ნიმუშის  $dl$ -ით წაგრძელების ან შემცირებისას) გამოისახება განტოლებით:

$$\sigma dl = \frac{F}{S} \cdot \frac{dl}{l_0} = \frac{F dl}{V} \quad (3)$$

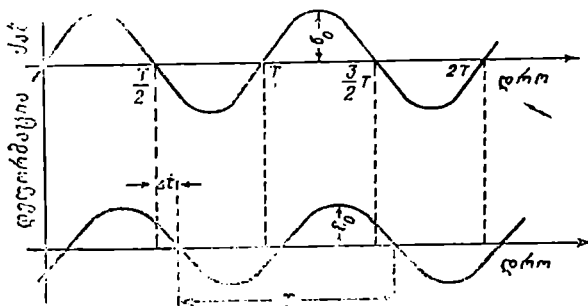
სადაც  $S$ —ნიმუშის განივკვეთის ფართია;

$V$ —ნიმუშის მოცულობა.

ამიტომ პირველი ინტეგრალი (1) განტოლებაში გვაძლევს გარე ძალებით ნიმუშის გაჭიმვის მუშაობას, რომელიც მიეკუთვნება ნიმუშის მოცულობის ერთეულს, ხოლო მეორე ინტეგრალი—მუშაობის სიმკვრივეს, დაბრუნებულს ნიმუშის შემცირებისას.

ბუნებრივია, რომ მუშაობა მეორე შემთხვევაში უარყოფითია, რადგან ნიშნე-  
ში შეპკირებისას მუშაობას აწარმოვეს; ფორმალურად უარყოფითი ნიშანი იქი-  
დან გამოდინარეობს, რომ ძაბვა შემცირებისას დადებითი რჩება, მაშინ როდესაც  
დეფორმაცია მცირდება.

ამრიგად, ორი ინტეგრალის ჯამი გვაძლევს დახარჯული და დაბრუნებული  
ენერგიების სიმკვრავეთა სხვაობას. რაც უფრო დიდია მარყუეის ფართი, მით



ნახ. 42. ძაბვის მიმართ დეფორმაციის დაგვიანება  
ზემოქმედების სინუსოიდური რეჟიმისას

უფრო მეტი ენერგია რჩება (ციკლის დამთავრების შემდეგ) დეფორმირებულ ნი-  
მუში. დაბრუნებული ენერგია მხოლოდ სითბოდ შეიძლება გარდაიქმნას. აქედან  
გამომდინარე, დრეკადი პისტერეზისის მოვლენას, როგორც ყოველ რელაქსაციურ  
პროცესს, თან ახლავს ენერგიის დანაკარგები, რომელიც სითბურ ენერგიად გარ-  
დაიქმნება. ბუნებრივია, რომ ამ დროს ხდება პოლიმერის დეფორმირებული ნიმუ-  
შის გახურება. ამიტომ, პისტერეზისის მარყუეის ფართის დამოკიდებულება და-  
ტვირთვის მოდების სიჩქარესა და ტემპერატურაზე საშუალებას გვაძლევს ვიმსჯე-  
ლოთ სითბოს წარმოქმნის პროცესებზე და მექანიკური ენერგიის დანაკარგებზე,  
რომლებსაც ადგილი აქვს სხვადასხვა ტემპერატურულ და დინამიკურ პირობებში  
პოლიმერების დეფორმაციის დროს.

რელაქსაციური მოვლენები პერიოდულ ძალოვან ზემოქმედებათა დროს.  
რამდენადაც პერიოდული ძალოვანი ზემოქმედებები სხვა არაფერია, თუ არა  
დეფორმაციის ციკლების განმეორება, მაშინ ცხადია, რომ იგი დაკავშირებული  
უნდა იყოს დრეკადი პისტერეზისის მოვლენასთან.

მეორე მხრივ, კარგადაა ცნობილი, რომ ნებისმიერი პერიოდული ზემოქმე-  
დება შეიძლება წარმოდგენილ იქნას როგორც განსაზღვრული სიხშირეებისა და  
ამპლიტუდების სინუსოიდური ზემოქმედებების ჯამი. ამიტომ საკმარისია განვი-

ხილეთ პოლიმერის ნიმუშზე მექანიკური ძაბვის ზემოქმედება, რომელიც იცვლება კანონით:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

სადაც  $\sigma_0$ —ძაბვის ამპლიტუდაა;

$\omega = 2\pi/T$ —წრიული სიხშირე ( $T$ —ძაბვის რხევის პერიოდი);

$t$ —დრო.

ესა გვიჩვენებს, რომ უკვე ციკლების მცირე რიცხვს წვდევ ნიმუშის დეფორმაცია იწყებს ცვლილებას ანალოგიური კანონის წინხედით:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin (\omega t - \varphi) \quad (5)$$

სადაც  $\varepsilon_0$ —დეფორმაციის ამპლიტუდაა;

$\varphi$ —ძაბვასა და დეფორმაციას შორის ფაზათა ძვრის კუთხე.

თუ დავხაზავთ ძაბვასა და დეფორმაციის დროისაგან დამოკიდებულებას გრაფიკულად, მაშინ აღვივლია ფაზათა ძვრის კუთხის აზრის გაგება. როგორც 42 ნახ. - დან ჩანს, სინუსოიდა, რომელიც დეფორმაციას გამოსახავს, ძაბვის გამომსახვევს სინუსოიდის მიმართ მარჯვნივადაა გადაადგილებული  $\Delta t = \frac{\varphi}{\omega} = \frac{\varphi}{2\pi} T$  დროით, ე. ი.

დეფორმაცია იმავე კანონით იცვლება როგორც ძაბვა, მას მხოლოდ დროში ჩამორჩება.

ძაბვის პერიოდული ზემოქმედებისას ყოველ ცალკეულ ციკლში ვიჯარდება ყველა ზემოთ აღწერილი პისტერეზისული ნოვლევა. ამიტომ რელაქსაციური პროცესები ციკლური დეფორმაციისას აგრეთვე შეიძლება დახასიათებულ იქნას შესაბამისი მარყუქის ფართით, რომელიც ბევრი განმეორებითი ციკლებისას იძენს მდგრად ფორმას. ასეთი ჩამოყალიბებული მარყუქის ფართი შეიძლება ვერაინუნად დაკავშირებულ იქნას [გამოსახულების დახმარებით, რომელიც ანალოგიურია (1), (4) და (5)] ფარდობების დეფორმაციის ამპლიტუდასა და ფაზათა ძვრის კუთხესთან. ამ კავშირს აქვს გამოსახულება:

$$S = \pi \tau \varepsilon_0 \sin \varphi \quad (6)$$

$\varepsilon_0$  და  $\sin \varphi$  სიდიდეები, პისტერეზისის მარყუქის ფართის შესაფასად, ტემპერატურასა და ზემოქმედების სიჩქარეზეა დამოკიდებული, რომელიც განისაზღვრება ძაბვის სიხშირის ცვლილებით. ამიტომ, როგორც ეს პირველად უჩვენეს ალექსანდროვმა და ლანუოკინმა, დეფორმაციის ამპლიტუდისა და ფაზათა ძვრის კუთხის ტემპერატურული და სიხშირული დამოკიდებულებები პოლიმერების რელაქსაციური თვისებების მეტად მნიშვნელოვან მახასიათებლებს წარმოადგენს.

საკმაოდ დაბალი ტემპერატურებისას, როდესაც მოლეკულებსა და სტრუქტურის სხვა ელემენტების გადაჯვადებათა სიჩქარე მეტად მცირეა, დეფორმაცია მხოლოდ მექანიკური ძაბვის მოქმედების შედეგად ატომთა შორის მანძილის ცვლილების შედეგს წარმოადგენს. ჯაჭვური მაკრომოლეკულებს კონფორმაციებს

ცვლილება, მით უმეტეს მათი გადაადგილება მოქმედი ძალების მიმართულებით ამ პირობებში ვერ ხერხდება. ამიტომ ძაბვის ზერიოდული ზემოქმედება იწვევს დეფორმაციის პერიოდულ ცვლილებას, რომელიც ფაზით თანხველება ძაბვის ცვლილებას, ე. ი. ამ პირობებში მალაქოლიმერების ქცევა ჩვეულებრივი დრეკადი სხეულების ქცევისაგან არ განსხვავდება. დეფორმაციის ამპლიტუდის სიდიდე, შესაბამისად დრეკადობის მოდულების მნიშვნელობები, ჩვეულებრივი მყარი სხეულების შესაბამის მაჩვენებლებთან ახლოსაა (დრეკადობის მოდული კვადრატულ მილიმეტრზე ასეული და ათასეული კილოგრამების რიგისა).

უფრო მაღალი ტემპერატურების პირობებში ძალების მოდების სიჩქარე ციკლური ზემოქმედების იგივე სიხშირისას სტრუქტურულ გადაჯგუფებათა სიჩქარეებთან შედარებით უკვე არასაკმაროდ დიდი აღმოჩნდება. ამიტომ, ჩვეულებრივ დრეკად დეფორმაციასთან ერთად აგრეთვე იწყებს განვითარებას დეფორმაცია, რომელიც დახვეული მაკრომოლეკულების გასწორებითაა განპირობებული. ამ შესაკრებმა დეფორმაციამ, რომელიც ფორმალურად დრეკადს\* წარმოადგენს, მიიღო მაღალ-ელასტიკური დეფორმაციის განსაკუთრებული სახელწოდება.

ცხადია, რომ მაღალელასტიკური დეფორმაციის სიდიდე, რომელიც დროის მიხედვით ჩამოაჩება მოცემული სიხშირის ციკლურ ძაბვას, მით უფრო დიდი იქნება, რაც უფრო მაღალია ტემპერატურა. ამიტომ დეფორმაციის ამპლიტუდა ტემპერატურის გადიდებასთან ერთად იზრდება. ხოლო იმ ტემპერატურის მიღწევისას, რომლის დროსაც გადაჯგუფებათა სიჩქარე იმდენად დიდია, რომ დეფორმაცია დაგვიანება უმნიშვნელო ხდება, ამპლიტუდა მუდმივ მნიშვნელობას აღწევს. დეფორმაციის ამპლიტუდა, რომელიც დრეკადი (სიტყვის ვიწრო გაგებით) და მთლიანად განვითარებული მაღალელასტიკური დეფორმაციის ჯამის ტოლია, მუდმივ რჩება იმ ტემპერატურამდე, რომლის დროსაც იწყება ბლანტი დინების პროცესი. ჩვეულებრივ ტემპერატურებზე პოლიმერების ძალიან დიდი სიბლანტის გამო ბლანტი დინების პროცესი იწყება მხოლოდ საკმაროდ მაღალ ტემპერატურაზე, რომელიც უზრუნველყოფს მეტად ინტენსიურ სითბურ ნაძრავობას (სიბლანტე ტემპერატურის გადიდებისას კლებულობს). ამიტომ ასეთ ტემპერატურებზე დინება შესაძინევი ხდება და დეფორმაციის ამპლიტუდა კვლავ იწყებს გადიდებას. ტემპერატურათა ამ უბანზე დეფორმაცია უკვე სამი შესაკრებისაგან შედგება: დრეკადი, მაღალელასტიკური და პლასტიკურისაგან (შეუქცევი). მუდმივი ამპლიტუდისა და სიხშირის ძაბვის პერიოდული მოქმედებისას დეფორმაციის ამპლიტუდის ტემპერა-

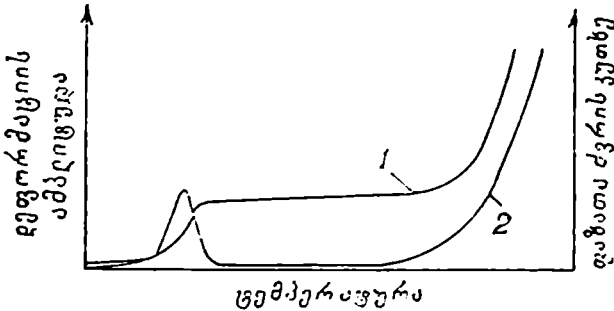
---

\* დრეკად დეფორმაციას უწოდებენ დეფორმაციას, რომელიც ძალების მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ მთლიანად ქრება. მაღალელასტიკური დეფორმაცია ასევე მთლიანად ქრება განტოლების შემდეგ, მაგრამ არა ერთბაშად, არამედ რაღაც დროის შემდეგ (დრეკადი მერმექმედება). ამათგან, თუკი ფარულურად იგი დრეკად დეფორმაციას წარმოადგენს, მაგრამ თავისი ბუნებით განსხვავდება ჩვეულებრივი მყარი სხეულების დრეკადობისაგან, ამ სიტყვის ვიწრო გაგებით.

ტურისაგან დამოკიდებულება ნახ. 43-ზეა ნაჩვენები. ამ დამოკიდებულების გრაფიკმა მიიღო თერმომექანიკური მრუდის სახელწოდება.

43-ე ნახ.-ზე ნაჩვენებია აგრეთვე ფაზათა ძვრის კუთხის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულება.

თერმომექანიკური მრუდის მიხედვით შეიძლება განვსაზღვროთ ტემპერატურების ინტერვალები, რომლებშიც შესაბამისად ვითარდება მხოლოდ დრეკადი დე-



ნახ. 43. მდნეი ამლ-ტელისა და სიხშირის მქ-ზე ძაბვის პერიოდული შემოქმედების დეფორმაციის ამპლიტუდისა და ფაზათა ძვრის კუთხის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულება: 1—დეფორმაციის ამპლიტუდა; 2—ფაზათა ძვრის კუთხე

ფორმაცია, დრეკადი და მაღალელასტიკური დეფორმაციები და, ბოლოს, ყველა სამი შესაქრები დეფორმაცია (დრეკადი, მაღალელასტიკური და პლასტიკური). ეს სამი ტემპერატურული ინტერვალი შეესაბამება ამორფული პოლიმერების სამ სხვადასხვა ფიზიკურ მდგომარეობას. ტემპერატურათა ინტერვალი, რომელშიც სხეული მხოლოდ დრეკად დეფორმირდება, შეესაბამება პოლიმერის მინისმაგვარ მდგომარეობას. ტემპერატურათა ინტერვალში, რომელშიც ვითარდება აგრეთვე მაღალელასტიკური დეფორმაცია, პოლიმერი იწყობება მაღალელასტიკურ მდგომარეობაში. და ბოლოს, ტემპერატურის მიღწევისას, რომელიც შეესაბამება ბლანტი დინების განვითარებას, პოლიმერი ბლანტდენად მდგომარეობაში გადადის.

ამრიგად, ამორფული ხაზოვანი პოლიმერი გზხტრებისას თანმიმდევრულად გაივლის მინისმაგვარ, მაღალელასტიკურ და ბლანტდენად მდგომარეობებს. ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლა იღება თანდათანობით, გარკვეულ ტემპერატურულ ინტერვალში (წ.10). ამ ინტერვალებში, რომლებსაც გამინების ინტერვალსა და დენადობის გაჩენის ინტერვალს უწოდებენ, შეიძლება რამდენიმე ათეულ გრადუსს მიაღწიოს. შემოქმედების მოცემული დინამიკური პირობებისას ტემპერატურულ სკალაზე ამ ინტერვალსებს აბსოლუტური მდგომარეობა მხოლოდ მაკრომოლეკულების ქიმიურ შედგენილობასა და აგებულებაზეა დამოკიდებული. ამგვარად, ჩნდება პოლიმერების ორი ახალი მნიშვნელოვანი მახა-

სიათებელი—გამინების ტემპერატურა ( $T'_a$ ) და დინების ტემპერატურა ( $T'_c$ ). ორვე პირობითი ტემპერატურებია, რომლებიც უხეშად განსაზღვრავენ გამინებისა და დენადობის დაწყების ინტერვალების მდგომარეობას.

ამჟამად ამ ტემპერატურების განსაზღვრის საყოველთაოდ მიღებული მეორე არ არებოდა, რითაც შეიძლება აისინას ის, რომ სხვადასხვა მკვლევარების მიერ მიღებული მონაცემები ერთმანეთს არ თანხვდება. უფრო სწორად გამინებისა და დენადობის ტემპერატურები განისაზღვრება როგორც ტემპერატურები, რომლის დროსაც მაღალელასტიკური, ან შესაბამისად, პლასტიკური დეფორმაცია განსაზღვრულ სიდიდეს აღწევს, მაგალითად, 5%. არსებობს აგრეთვე ტემპერატურათა ინტერვალების პირობითი აღნიშვნის სხვა სერხები, რომლებშიც მიმდინარეობს ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლა. ასე, მაგალითად, ზოგჯერ მიუთითებენ ტემპერატურას, რომელიც შეესაბამება თერმომექანიკური მრუდის გადაღუნვას გამინების უბანში ან ტემპერატურებს, რომლებიც მიიღება თერმომექანიკური მრუდის აღმავალ უბნებთან მხების გატარებით ტემპერატურათა ღერძის გადაკვეთამდე.

დავუბრუნდეთ ფაზათა ძვრის კუთხის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას. მინისმაგვარი მდგომარეობის უბანში დეფორმაციები მცირე და მათი ცვლილება ფაზით ძაბვის ცვლილებას თანხვდება. ამიტომ ამ უბანში ფაზათა ძვრის კუთხე, როგორც ჩვეულებრივი დრეკადი დეფორმაციებისას, პრაქტიკულად ნულის ტოლია. მაღალელასტიკურ მდგომარეობაში გადასვლისას ფაზათა ძვრის კუთხე მნიშვნელოვანი ხდება, რადგან ტემპერატურათა ამ უბანში მაღალელასტიკური დეფორმაცია ფაზით ძაბვას მნიშვნელოვნად ჩამორჩება და აღწევს მნიშვნელოვან აბსოლუტურ სიდიდეს. დრეკადობის მოდულს, რომელსაც ამ შემთხვევაში მაღალელასტიკურობის მოდულს უწოდებენ, შედარებით დაბალი მნიშვნელობები აქვს: კვადრატულ მილიმეტრზე კილოგრამის ასეული ნაწილიდან რამდენიმე კილოგრამამდე მაღალელასტიკური მდგომარეობის უბანში, როდესაც დეფორმაცია სწრაფად ვითარდება და ძაბვას თითქმის არ ჩამორჩება, ფაზათა ძვრის კუთხე კვლავ მცირე ხდება. ამრიგად, ფაზათა ძვრის კუთხე, პისტერეზისის მარყუყუის ფართის მსგავსად (იხ. გვ. 228) მაქსიმუმზე გადის (იხ. ნახ. 43) მინისმაგვარი მდგომარეობიდან მაღალელასტიკურში გადასვლის უბანში. ეს დამთხვევა კანონზომიერია, რადგანაც ეს ორივე სიდიდე იძლევა რელაქსაციური პროცესების რაოდენობრივ დახასიათებას, რომლებიც ყველაზე მეტჯერ ფორმამში ვლინდება ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლის უბნებში.

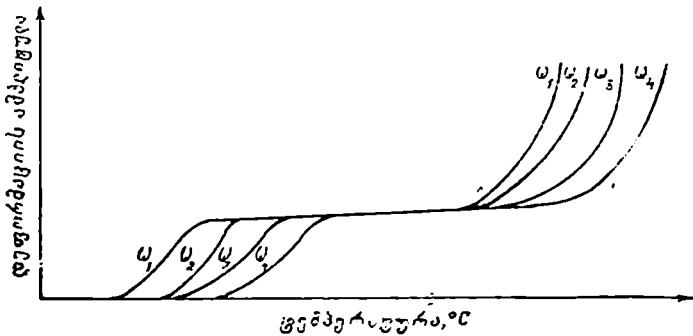
ზღანუდენად მდგომარეობაში გადასვლისას ფაზათა ძვრის კუთხე კვლავ იწყებს პატებას, მაგრამ არ გადის მაქსიმუმზე და ისწრაფვის  $90^\circ$  სიდიდისაკენ, რადგან ზღანტი სითხისათვის ძაბვა დეფორმაციის სიჩქარის პროპორციულია. ამი-

\* ტემპერატურა, რომელსაც უფრო ხანსა ძვრის კუთხე მაქსიმუმს აღწევს, აგრეთვე შეიძლება გამოვიყენოთ როგორც გამინების პირობითი ტემპერატურა.

ტომ ძაბვის სინუსოიდური კანონით ცვლილებისას ბლანტი სითბის დეფორმაცია უნდა იცვლებოდეს კოსინუსის კანონით, ე. ი.  $90^\circ$ -ით უნდა იყოს გადაწეული.

აქამდე განიხილებოდა ტემპერატურის გავლენა დეფორმაციის ამპლიტუდაზე და ზემოქმედების მოცემული სიხშირისას ძაბვასა და დეფორმაციას შორის ფაზაა ძვრაზე. ანლა საჭიროა განვიხილოთ ზემოქმედების სიხშირის გავლენა ამ სიდიდეების ტემპერატურულ დამოკიდებულებაზე.

ზემოქმედების სიხშირის ზრდა რელაქსაციურ პროცესებზე ისეთივე გავლენას ახდენს, როგორც ტემპერატურის დაწევა. ამიტომ ზემოქმედების უფრო მაღალი სიხშირისას მაღალელასტიკური და, შესაბამისად, პლასტიკური დეფორმაციები



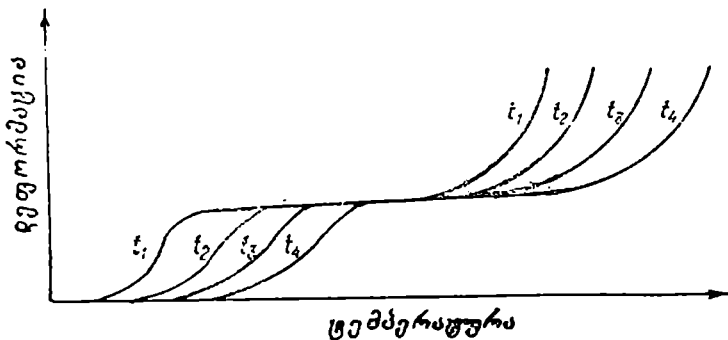
ნახ. 44. ზემოქმედების სიხშირის მ გავლენა დეფორმაციის ამპლიტუდაზე ( $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3 < \omega_4$ )

უფრო მაღალ ტემპერატურაზე იწყებენ განვითარებას. ეს იმას ნიშნავს, რომ გამინებისა და დეფორმაციების დენადობის ტემპერატურები, აგრეთვე მათელი თერმომექანიკური მრული გადაადგილება უფრო მაღალი ტემპერატურების უბანში. ნახ. 44-ზე ნაჩვენებია თერმომექანიკური მრუდების ოჯახი, რომლებიც შეესაბამება ზემოქმედების სხვადასხვა სიხშირეებს ( $\omega$ ), ნათლად ჩანს ამ გადაადგილების ხასიათი. სიხშირის ცვლილებასთან ერთად ზუსტად ამგვარად გადაადგილდება ფაზაა ძვრის კუთხის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულების მრუდენა.

ზემოქმედების სიხშირისაგან გამომდინარეობს და დენადობის ტემპერატურების დამოკიდებულება ნათლად კვირვებებს მათ კავშირს უწონასწორო პროცესებთან და ადასტურებს ამ მახასიათებლების თანაბრი გარდაქმნების ტემპერატურული წერტილებისაგან პრინციპულ განსხვავებას. ეს გააჩნდება საჭიროა ყოველთვის გვეჩვენოს მხედველობაში და აუცილებლად მივხდეთ იმ დინამიკურ პირობებზე, რომლებშიც იჩნება განსაზღვრული გამინებისა და დენადობის ტემპერატურები. სხვადასხვა დინამიკურ პირობებში მიღებული მონაცემების არაკრიტიკულმა შედარებამ ადვილად შეიძლება მიგვიყვანოს სრულიად მცდარ დასკვნებამდე პოლიმერის თვისებებსა და ექსპლუატაციის რეალურ პირობებში მის ქცევაზე.

ძალიან დიდი პერიოდით პერიოდული ზემოქმედების ზღვრულ შემთხვევას წარმოადგენს მუდმივი ძაბვის სტატიკური ზემოქმედება. ბუნებრივია, რომ ზემოქმედების ამ პირობებში აგრეთვე შეიძლება თერმომექანიკური მრუდის მიღება, თუ ყოველი ტემპერატურისას ფიქსირებული იქნება არჩეული მუდმივი ძაბვის მოქმედების ხანგრძლივობა (ნახ. 45).

როგორც დრეკადი მერმექმედების მოვლენის განხილვისას იქნა ნაჩვენები, ქუდმივი ძაბვის მოქმედებისას მაღალელასტიკური და პლასტიკური დეფორმაციების სიდიდეები ძაბვის მოქმედების ხანგრძლივობასთან ერთად იზრდება. ამიტომ თერმომექანიკური მრუდები, რომლებიც მიღებულია შედარებით ხანგრძლივი ზე-



ნახ. 45. თერმომექანიკური მრუდები, რომლებიც მიღებულია ყოველ ტემპერატურაზე მუდმივი ძაბვის ზემოქმედებისას განსაზღვრული დროის ( $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$ ) განმავლობაში

მოქმედებისას, უფრო დაბალი ტემპერატურების მხარეს აღმოჩნდება გადაადგილებული (ეს შეესაბამება ზემოქმედების სიხშირის შემცირებას, ე. ი. ძაბვის მოქმედების პერიოდის გადიდებას). მრუდების ხასიათი ნახ. 44-ზე გამოსახული მრუდების ხასიათის ანალოგიურია, ე. ი. დაბალი ტემპერატურებისას ( $T_g$  დაბლა) აუცილებელი იქნება მხოლოდ დრეკად დეფორმაციას. მაშინ როდესაც  $T_g$ -ის მაღლა განვითარებას იწყებს მაღალელასტიკური დეფორმაცია, ხოლო  $T_g$ -ის ზევით უფრო დაბალია ტემპერატურა, რომლის დროსაც შესამჩნევი ხდება მაღალელასტიკური და შესაბამისად პლასტიკური დეფორმაცია (იხ. ნახ. 45).

პოლიმერების კვლევის თერმომექანიკური მეთოდი. ეს მეთოდი, რომელიც ვ. კარგინისა და თ. ი. სოგოლოვას<sup>10,12</sup> მიერ განვითარებულია სტატიკური, ხოლო ა. პ. ალექსანდროვისა და ი. ს. ლაზერკინის მიერ კი—დინამიკური\* ზემოქმედებისათვის, ამა თუ იმ ტიპის თერმომექანიკური მრუდების მიღებასა და

\* კვლევის მეთოდს სინუსოიდური ფორმის დინამიკური ზემოქმედებისას უწოდებენ აგრეთვე კვლევის სინუსოიდულ-ტემპერატურულ მეთოდს.

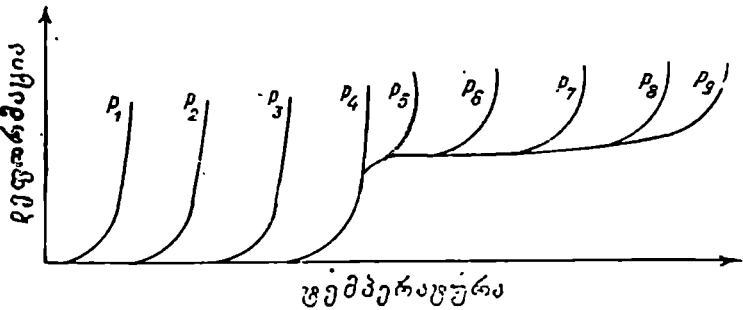


თერმომექანიკური მრუდის პარამეტრებსა და პოლიმერის სტრუქტურის მახასიათებლებს შორის კავშირის განსაზღვრაში მღვამარეობს.

რაც უფრო ნაკლებია პოლიმერის ჯაჭვების მოქნილობა, მით უფრო ძნელად მიმდინარეობს მათი სეგმენტების გადაადგილება. ამიტომ ერთნაირი შედგენილობის, მაგრამ განსხვავებული აგებულების მაკრომოლეკულები ერთნაირ დინამიკურ პირობებში სხვადასხვა ძვრადობას ავლენენ. ამის გამო ტემპერატურათა სკალაზე გამიწებისა და დენადობის ინტერვალებს სხვადასხვა მდგომარეობა ექნებათ.

ცხადია, რომ მაღალელასტიკური დეფორმაცია, რომელიც მხოლოდ მოქნილი მაკრომოლეკულის ცალკეული სეგმენტების ძვრადობითაა განპირობებული და მაკრომოლეკულების კონფორმაციათა ცვლილებაზე მიეყვარათ, პოლიმერიზაციის ხარისხზე არ არის დამოკიდებული, თუი მაკრომოლეკულის სიგრძე იმდენად დიდია, რომ შეიძლება ველაპარაკოთ მისი სეგმენტების პრაქტიკულად დამოუკიდებელ მოძრაობაზე.

პლასტიკური დეფორმაციას. როდესაც თვით მაკრომოლეკულები გადაადგილდება, მაკრომოლეკულის სიგრძის ზრდასთან ერთად, ე. ი. პოლიმერიზაციის ხარისხის გადიდებისას, ამგვარი გადაადგილებები გაქნელებულია. ამიტომ პოლიმერიზაციის ხარისხის გაკვეთელი სიდიდის\* შემდეგ გამიწების ტემპერატურა პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე არ არის დამოკიდებული, მაშინ როდესაც დენადობის ტემპერატურა, რომელიც პლასტიკური დეფორმაციის წარმოქმნას შეესაბამება, პოლიმერიზაციის ხარისხის მატებასთან ერთად განუსაზღვრელად იზრდება.



ნახ. 46. პოლიმერიზაციის სივრდასხვა ხარისხის ( $P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5 < P_6 < P_7 < P_8 < P_9$ ) მქონე პოლიმერკომოლოგების თერმომექანიკური მრუდების ოჯახი

პოლიმერკომოლოგებისათვის თერმომექანიკური მრუდის ფორმის ცვლილება პოლიმერიზაციის ხარისხის  $P$  მატებისას ნახ. 46-ზეა ნაჩვენები.

როგორც ამ ნახაზიდან ჩანს, დაბალი პოლიმერკომოლოგები (პოლიმერიზა-

\* ჯაჭვური მოლეკულების მცირე სიგრძისას (დაბალი პოლიმერკომოლოგები), როდესაც მცირედ ვლინდება ჯაჭვის მოქნილობა, გამიწების ტემპერატურა პოლიმერიზაციის ხარისხის გადიდებასთან ერთად იზრდება.

ციის ხარისხამდე  $P_4$ ) არავითარ ტემპერატურაზე არ ავლენენ მაღალელასტიკურ თვისებებს. ისინი შეიძლება იმოყვებოდეს ან მინისმაგვარ, ან კიდევ ბლანტდენად მდგომარეობაში, ე. ი. მექანიკური თვისებებით არ განსხვავდებიან დაბალმოლეკულური პროდუქტებისაგან. მხოლოდ  $P_4$ -ზე უფრო მეტი პოლიმერიზაციის ხარისხისას მოცემული პოლიმერპომოლოგური რიგის პოლიმერები იწყებენ მაღალელასტიკურობის გამოვლენას, ე. ი. იქცევიან როგორც მაღალპოლიმერები. ცხადია, რომ, რაც მეტია მაკრომოლეკულის მოქნილობა, მით უფრო დაბალია პოლიმერიზაციის ხარისხი, რომლის დროსაც შესაძლებელია მაღალელასტიკური მდგომარეობა. ამიტომ, გაარგებლობთ რა თერმომექანიკური მეთოდით, შეიძლება შევავსოთ სხვადასხვა პოლიმერპომოლოგური რიგის მაკრომოლეკულათა მოქნილობა.

მეორე მხრივ, ნახ. 46-დან ნათლად ჩანს, რომ პოლიმერიზაციის ხარისხის ზრდასთან ერთად დენადობის ტემპერატურა ყოველთვის მატულობს, რის შედეგად მაღალელასტიკური მდგომარეობის ტემპერატურული ინტერვალი ფართოვდება. ეს საშუალებას გვაძლევს თერმომექანიკური მეთოდით შევაფასოთ პოლიმერების მოლეკულური წონები ნივთიერების ხსნად მდგომარეობაში გადაყვანის გარეშე, ე. ი. სუფთა მექანიკური გზით.

არ უნდა ვიფიქროთ, რომ ყველა ხაზოვანი ამორფული პოლიმერი შეიძლება არსებობდეს სამივე ფიზიკურ მდგომარეობაში. განსაკუთრებით ხისტი ჰაქვეების ან მათში ძლიერად ურთიერთქმედი ჯგუფების არსებობისას გამინების ტემპერატურა შეიძლება იმდენად მაღალი იყოს, რომ პოლიმერის თერმულ დაშლას უფრო ადრე ჰქონდეს ადგილი, ვიდრე იგი გამინების ტემპერატურამდე გასურდება. მექანიკური ძაბვის მოქმედების ხანგრძლივობის გადიდება ასევე არ მიგვიყვანს მაღალელასტიკური თვისებების გამოვლინებამდე, თუ დაშლის ტემპერატურაზე უფრო დაბალ ყველა ტემპერატურაზე მაღალელასტიკური დეფორმაციის განვითარებისათვის წარმოუდგენლად დიდი დრო იქნება საჭირო. ასეთ შემთხვევაში დაბალი პოლიმერპომოლოგები დაბალმოლეკულური ნივთიერებების მსგავსად მოიქცევა პოლიმერიზაციის იმ ხარისხის მიღწევამდე, რომლის დროსაც გამინების ტემპერატურა აღემატება დაშლის ტემპერატურას. ამის შემდეგ ყველა მაღალი პოლიმერპომოლოგი იარსებებს მხოლოდ მინისმაგვარ მდგომარეობაში.

ასეთი პოლიმერის მაგალითს ცელულოზა წარმოადგენს.

შესაძლებელია აჯრეთვე ისეთი შემთხვევებიც, როდესაც პოლიმერის დაშლის ტემპერატურა მისი გამინების ტემპერატურაზე უფრო მაღალია, მაგრამ დენადობის ტემპერატურაზე უფრო დაბალია. ასეთი პოლიმერი შეიძლება ვადავიდეს მაღალელასტიკურ მდგომარეობაში, მაგრამ შემდგომი გახურებისას ბლანტდენად მდგომარეობაში გადასვლის გარეშე დაიწყებს დაშლას.

ამრიგად, იმ პოლიმერებთან ერთად, რომლებსაც ყველა სამივე მდგომარეობაში არსებობის უნარი გააჩნიათ, ვცხადება პოლიმერები, რომლებიც მხოლოდ ორ ან კიდევ მხოლოდ ერთ მდგომარეობაში არსებობენ. თერმომექანიკური მრუდი მაშინვე გააჩვენებს შეფასების საშუალებას, თუ რომელ მდგომარეობაში შეიძ-

ლებს არსებობდეს პოლიმერი და რომელი ტემპერატურების დროს ვლინდება ეს მდგომარეობები. ამ მონაცემების მიხედვით შეიძლება გავაყვითოთ დასკვნა ამა თუ იმ ტემპერატურულ და დინამიკურ პირობებში პოლიმერის გამოყენების შესაძლებლობის შესახებ, აგრეთვე მისი მექანიკური გადამუშავების პირობების შესახებ.

სიერკითი პოლიმერების თერმომექანიკური მრუდი, რომლებსაც თვითაღი და შეუძლებელია, პორიზონტალური რჩება, თითქმის მანამდე, სანამ პოლიმერი დაიშლება. ბადის სისწორის გადიდებას, ე. ი. პოლიმერის შემდგომსტრუქტურირებას, ელასტიკურობის შენეობამდე. ელასტიკურობის მოდულის გადიდებაზე და შესაბამისად, მაღალელასტიკური მდგომარეობის უბანში მრუდის სიმაღლის შემცირებამდე მიეყვანათ. ამიტომ თერმომექანიკური მრუდების მიხედვით შეიძლება ვიმსჯელოთ პოლიმერების სტრუქტურირების ხარისხზე.

თერმომექანიკური მეთოდის აღწერილი შესაძლებლობების გარდა არსებობს კიდევ ბევრი სხვა ხერხი, რომლებიც პოლიმერებში მექანიკური თვისებების ფიზიკურ და ქიმიურ პროცესებთან კავშირის დასამყარებლად მისი გამოყენების საშუალებას გვაძლევს. ასეთი დღეა შესაძლებლობების არსებობამ კვლევას ამ მეთოდის ფართო გავრცელებამდე მიგვიყვანა.

თერმომექანიკური მრუდების გადაღების მოხერხებული აპარატურა ამჟამად რამდენიმე ვარიანტშია დამუშავებული, რომელიც საშუალებას გვაძლევს აუცილებელი გაზომვები ტემპერატურებისა და მექანიკური ზემოქმედებების სისწორეთა ფართო ინტერვალში ჩავატაროთ.

### მაღალელასტიკური დეფორმაციის თერმოდინამიკური თეორია

აქამდე განხილული პოლიმერული სხეულების დეფორმაციის ყველა მოვლენა დაკავშირებული იყო ჯაჭვური მაკრომოლეკულებისა და მათი დასტების გადაჯგუფებათა რთულ პროცესებთან, რომლებიც მექანიკური ძაბვის მოქმედების გამო თერმოდინამიკური წონასწორობის დარღვევისას მიმდინარეობს. მაგრამ მეტად თავისებურია აგრეთვე თერმოდინამიკური წონასწორობის პირობებში მიმდინარე დეფორმაციის კანონზომიერებანა [3, 4].

განვიხილოთ ისინი ერთლერძიანი გაზიშვის პროცესის მაგალითზე. თერმოდინამიკის პირველი კანონის თანახმად

$$dQ = dU + dA,$$

სადაც  $dQ$  — სითბოს ოაღენობაა, რომელიც დეფორმირებულ ნიმუშს მიეწოდება;

$dU$  — დეფორმაციისას ნიმუშის შინაგანი ენერჯიის ცვლილება;

$dA$  — მუშაობაა, რომელსაც აწარმოებს სისტემა მისი დეფორმაციისას.

თერმოდინამიკის მეორე კანონის თანახმად

$$dQ \leq Tds,$$

სადაც  $T$ —აბსოლუტური ტემპერატურაა;

$dS$ —ნიმუშის დეფორმაციისას ენტროპიის ცვლილება.

პირველ განტოლებაში  $dQ$ -ს ნაცვლად უფრო ღიდი ან მისი ტოლი  $TdS$  სიდიდის ჩასმით მივიღებთ უტოლობას:

$$TdS \geq dU + dA$$

თუ  $dL$  წაგრძელება გარეშე  $f$  ძალის მოქმედებითაა გამოწვეული, მაშინ გარეშე ძალის მუშაობა  $f dL$ -ს ტოლი იქნება და შესაბამისად,  $dA = -f dL$ , ამიტომ

$$dU - TdS - f dL \leq 0$$

წონასწორობის პირობებში ამ გამოსახულების მარცხენა ნაწილი ნულის ტოლია და გაკვიმვის იზოთერმული პროცესებისათვის მივიღებთ:

$$f dL = d(U - TS) = dF,$$

სადაც  $F = U - TS$ —ნიმუშის თავისუფალი ენერჯიაა,

მაშინ ძალა  $f$  ტოლი იქნება:

$$f = \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T$$

ეს მნიშვნელოვანი ტოლობა გვიჩვენებს, რომ დეფორმაციის გამომწვევი ძალა ხვდება დეფორმირებული სხეულის წინააღმდეგობას, როგორც მისი შინაგანი ენერჯიის ცვლილების შედეგად, ასევე დეფორმაციისას ენტროპიის ცვლილების შედეგად. ამრიგად, შეიძლება ვიწინასწარმეტყველოთ ორი სხვადასხვა სახის დრეკადობის არსებობა, რომელთაგან ერთი მხოლოდ დეფორმაციისას შინაგანი ენერჯიის ცვლილებასთანაა დაკავშირებული, მეორე კი—მხოლოდ ენტროპიის ცვლილებასთან.

პირველი სახის დრეკადობის მაგალითს წარმოადგენს იდეალური კრისტალის დრეკადობა, რომლისთვისაც სრულდება ფარდობა

$$\left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = 0 \text{ და შესაბამისად:}$$

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T$$

ამ შემთხვევაში გარეგანი მადეფორმირებელი ძალის მთელი მუშაობა დეფორმირებული ნიმუშის შინაგანი ენერჯიის ცვლილებაზე იხარჯება, რომელიც ატომებისა და მოლეკულების ერთმანეთს შორის ურთიერთქმედების ენერჯიის ცვლილების გზით ხორციელდება (ატომთა შორის მანძილის ცვლილება).

მეორე სახის დრეკადობის მაგალითად შეიძლება გამოგვადგეს იდეალური აირის დრეკადობა. განვიხილოთ დღეშაინი ცილინდრი, რომელიც ამ ცილინდრში მოთავსებულ აირს 'კუმშავს. თუ დღეშეზე მოდებუღია გარეგანი  $f$  ძალა, მაშინ დღეშის  $dU$  მანძიღზე გადაადღიღებისას აირის კუმშვის მღეშაობა  $f dU$ -ს ტოღი იღნება. ცნობიღია, რომ იდეალური აირის შინაგანი ენერღია მის მოცუღობაზე არ არის დამოკიდებუღი. შესაბამისად, ამ შემშხვევაში

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0 \text{ და } f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

რამდენადღ  $dU = 0$ , აირის დეფორმაციის მთელი მღეშაობა სითბოდ გარდაიღმნება (თერმოდინამიკის პირვეღი კანონის თანახმად). იმავე დროს ტოღობიღან

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

გამომდინარეობს, რომ ცილინდრში აირის შექუმშვისას სისტემის ენტროპია კღე-ბუღობს.

მაღალღლასტიკური პოღიმერების თერმოდინამიკურად შექეღეადი დეფორმაციებისათვის თეორიულად და ექსპერიმენტულად ნაჩვენებია, რომ გაჭიმვის დეფორმაციების არც თუ იღე დიდ\* ზღვრებში (100—150%-ზე დაბღა) შინაგანი, ენერღიის წაგრძეღებისაგან დამოუკიდებღობის პირობა დიდი სიზუსტით სრულდებღ. ამიტომ მაღალღლასტიკური პოღიმერების\*\* იზოთერმული წონასწორული დეფორმაციები მყარი კრისტალური სღეშლის კი არღ, არამედ აირის დეფორმაციის ანაღოღიღრღა. მათთვის სრულდებღ ტოღობღ:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

და შესაბამისად, გაჭიმვისას გარე ძალთღ მღეშაობღ მთღინანდ გარდაიღმნება სითბოდ, ზოღო პოღიმერული ნიმუშის ენტროპია კი მღორდებღ. ამის შესაბამისად შეიძღება ნაჩვენები იღნას, რომ ადიბატური გაჭიმვისას იდეალური ეღლასტომერი (პოღიმერი მაღალღლასტიკურ მღგომარეობაში) ზურდებღ.

\* საჭიროღ მღედღეღობაში გღმონდღს, რომ მაღალღლასტიკურ პოღიმერებს ასეღი პრაციენტობით შექეღეადი გაჭმვის უნარი აქეღ.

\*\* წონასწორული დეფორმაციის დამყარებისათვის აუციღებღღია გამოირიცხოს ბღანტრდინების პროცესის შესაღღებღობღ. ამიტომ ამგვარი ექსპერიმენტული და თეორიული გამოკღღეღისათვის იღენებდნენ ძალზე იშუიათი ბადისებური სტრუქტურის სივრცითი მაღალღლასტიკურ პოღიმერებს, რომელიც საკმარისიღ დენადობის მოსაბობისათვის, მაგრამ ბადის კვანღებს ზორის გარღღებღული მაკრომოღეღუღენების გრძელი ზღხოღნი მონაღეღეღების ძვრადღაზე მღიარედ ჰღდნს გავღენას. ასეღი სისტემების ერთ საუკეღეთსო მაგალითა ნატურალღრი კაუჩუკისაგან დამზადებღი კარგად დღეღკანღზებღი რბიღი უშემღესებღო რეზინი წარმოადღენს.

პოლიმერის გაჭიმვისას ენტროპიის შემცირება ასევე ადვილი ასახსნელია. აღრე ნაჩვენებები იყო, რომ მოქნილ მაკრომოლეკულათა ყველაზე უფრო შესაძლებელ კონფორმაციებს დახვეული კონფორმაციები წარმოადგენს. ამიტომ მაღალელასტიკური პოლიმერის გაჭიმვამ, რომელიც დახვეული მაკრომოლეკულების გასწორებასთანაა დაკავშირებული, უნდა მიგვიყვანოს მაკრომოლეკულების კონფორმაციების სტატიკურად ნაკლებ სააღბათო განაწილებამდე, ე. ი. ენტროპიის შემცირებამდე. რადგანაც ეს უკანასკნელი სისტემის მდგომარეობის თერმოდინამიკური აღბათობის პოპოპოციულია. გამჭიმავი ძალების მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ ელასტომერის გაჭიმული ნიმუში თვითნებურად დაიწყებს დაბრუნებას კონფორმაციათა ყველაზე სააღბათო განაწილებისაკენ, ე. ი. შემცირებას. ამ დროს ენტროპია დაიწყებს მატებას.

საჭიროა კიდევ ერთხელ აღინიშნოს, რომ მაღალელასტიკური პოლიმერის დრეკადობის მიზენის მოლეკულების ურთიერთქმედების ენერგიის ცვლილება კი არა (როგორც ამას ადვილი აქვს კრისტალის დრეკადობის შემთხვევაში), არამედ მათი სითბური მოძრაობა (როგორც აირის) წარმოადგენს.

ცილინდრში დგუშის გადაადგილებით გამოწვეული აირის მოცულობის შემცირებას მიეყავართ კედლებზე აირის მოლეკულების დარტყმის რიცხვის გადიდებაამდე, რის შედეგად დგუშზე აირის წნევა იზრდება, ე. ი. შეკუმშვისადმი წინაღობა წარმოიქმნება. ანალოგიურად, მაღალელასტიკური პოლიმერის გაჭიმვისას დახვეული მაკრომოლეკულების გასწორებას მიეყავართ თბურ დარტყმათა (რომლებიც მაკრომოლეკულების დახვევას ცდილობენ) როლის გადიდებაამდე, ე. ი. ნიმუშის გაჭიმვისადმი წინააღმდეგობის წარმოქმნამდე.

აირის დრეკადობასა და მაღალელასტიკურობას<sup>3,4</sup> შორის ანალოგია იმდენად ღრმაა, რომ მათი დრეკადობათა ბევრი სხვა მახასიათებელი ერთმანეთის მსგავსია. ასე, მაგალითად, მაღალელასტიკურობის წონასწორული მოდული, ისევე როგორც აირის წნევა, აბსოლუტური ტემპერატურის პირდაპირპროპორციულად იზრდება. ამიტომ ელასტომერებს, ისევე როგორც აირებს, დეფორმაციისადმი წინააღობა ტემპერატურის ზრდასთან ერთად ეზრდება, მაშინ როდესაც ჩვეულებრივ დრეკად მყარ სხეულებში იგი მცირდება.

დიდი გაჭიმვებისას, როდესაც მაკრომოლეკულები შედარებით ძლიერ გასწორებულია, შემდგომმა გაჭიმვამ აუცილებლად უნდა მიგვიყვანოს მოლეკულებში ატომთა შორის მანძილის ცვლილებამდე. ამიტომ ელასტომერების დრეკადი თვისებები უნდა მიუასლოვდნენ მყარი სხეულების თვისებებს (სინამდვილეში ეს ასე არ ზდება. მაგრამ პოლიმერების დეფორმაციის თეორია ასეთი დიდი გაჭიმვებისას ჯერ კიდევ არ არის დამუშავებული).

„აირის“ ტიპის დრეკადობისაგან „კრისტალური“ ტიპის დრეკადობისაკენ გადასვლა უნდა მიმდინარეობდეს აგრეთვე მაღალელასტიკური პოლიმერის გაცივებისას (მინისმაგვარ მდგომარეობაში მისი გადასვლისას). უცხადია, რომ გაუწონასწორებელი დეფორმაციებისას დეფორმაციის სიჩქარე იმდენად იზრდება, რომ მაკრო-

ზოლექულები ვეღარ ასწრებენ თავისი კონფორმაციების ცვლილებას. ყველა ეს საკითხი თეორიულად საკმაოდ სრულად არ არის დამუშავებული.

საჭიროა აღინიშნოს, რომ თუმცა ელასტომერების დრეკადობა თავისი ტიპით შეესაბამება აირების დრეკადობას, მაღალელასტიკურ მდგომარეობაში პოლიმერების ბეჭერი სხვა თვისება შეესაბამება თხევად სხეულთა თვისებებს (მაგალითად, სითბური გაფართოება, კუმშვადობა), აგრეთვე მყარი სხეულების თვისებებს (სიმტკიცე, საკუთარი ფორმის მდგრადობა).

## პოლიმერების მინისმაგვარი მდგომარეობის თავისებურებანი

აქამდე ძირითადი ყურადღება ექცეოდა პოლიმერების მაღალელასტიკური მდგომარეობის თავისებურებებს და გარდამავალ მოვლენებს—რელაქსაციურ თვისებებს. ეს ბუნებრივია, რადგან მაღალელასტიკური მდგომარეობის წარმოქმნა მჭიდროდაა დაკავშირებული პოლიმერების მაკრომოლეკულების ხაზოვან ფორმასთან და მათ მოქნილობასთან. მაგრამ პოლიმერების სხვა მდგომარეობებსაც გააჩნიათ მათთვის დამახასიათებელი თავისებურებანი, რომლებიც მათ დაბალმოლეკულური სხეულების შესაბამისი მდგომარეობებისაგან განასხვავებენ. ეს თავისებურებანი აგრეთვე პოლიმერების მაკრომოლეკულების ხაზოვანი აგებულებითაა განპირობებული.

ნივთიერების მინისმაგვარი მდგომარეობისათვის გაცივების მომენტში მოლეკულების შემთხვევითი ურთიერთგანლაგების ფიქსაციაა დამახასიათებელი. პოლიმერების მაკრომოლეკულების ხაზოვან აგებულებასთან დაკავშირებულ თავისებურებას სტრუქტურული ელემენტების მინისმაგვარ მდგომარეობაშიც კი გაზრდილი ძვრადობა წარმოადგენს.

პოლიმერული ჯაჭვების საკმაო სიხისტისას იქმნება განსაკუთრებული წინაღობები მათი გადაჯვადებისა და გადაადგილებისათვის, ამიტომ ასეთ მინისმაგვარ პოლიმერებში მოლეკულები ნაკლები სიმჭიდროვითაა დაწყობილი. წყობის „სიფაშრე“, რომელიც ხაზოვანი მაკრომოლეკულების მცირე ძვრადობითაა გამოწვეული, უფრო მეტად ვლინდება ჯაჭვის შედარებით დიდი სიგრძისას, ე. ი. პოლიმერიზაციის უფრო მაღალი ხარისხის შემთხვევაში. მაკრომოლეკულების „ფაშარი“ წყობის შედეგია მინისმაგვარ მდგომარეობაში მათი სტრუქტურული ელემენტების მიერ გარკვეული ძვრადობის შენარჩუნება. ამიტომ ასეთ მინისმაგვარ მაღალპოლიმერებს დეფორმირებისა და დრეკადობის გარკვეული უნარი გააჩნიათ და შესაბამისად, იმდენად მყიფენი არ არიან, როგორც მათი დაბალმოლეკულური პომოლოგები.

ჯაჭვის ძალიან მაღალი მოქნილობისას მაღალპოლიმერების წყობის სიმკვრივე მცირედ განსხვავდება დაბალმოლეკულური სხეულების წყობის სიმკვრივისაგან. მინისმაგვარი მდგომარეობის ეს თავისებურება სუსტადაა გამოხატული ან სრულიად არ მჟღავნდება. ამრიგად, იმ პოლიმერებს, რომლებსაც უფრო მეკეთრად აქვთ გამოხატული მაღალელასტიკური თვისებები, მინისმაგვარ მდგომარეობაში უფრო ნაკლები თავისებურებები გააჩნიათ.

მინისმაგვარ მდგომარეობაში პოლიმერების სხვა თავისებურებას საკმაოდ დიდი ძაბვის ზემოქმედებისას მათი ძალიან დიდი დეფორმაციების უნარი წარმოადგენს.

თუ მინისმაგვარ მდგომარეობაში მყოფ პოლიმერს გავჭიმავთ, მაშინ თავდაპირველად წაგრძელება დიდი არ იქნება, რაც მყარი სხეულებისათვის ტიპურია. მაგრამ ძაბვის შემდგომი გადიდებისას მინისმაგვარ მდგომარეობაში მყოფი ნიმუში (ძაბვის შედარებით მცირე გადიდებისას) მნიშვნელოვნად გრძელდება (ააუული და ასეული პროცენტებითაც კი). ამის შემდეგ გაჭიმვის პროცესი გადადის მესამე, დასკნით სტადიაში, რომელიც ნიმუშის ნგრევით მთავრდება. გაჭიმვის ამ სტადიაზე პოლიმერი კვლავ მყარი სხეულის ანალოგიურად იქცევა. დრეკადობის მოდული პირველ და მესამე სტადიებზე სიდიდის რიგის მიხედვით ანლოსაა ერთმანეთთან და კვადრატულ მილიმეტრზე ასეულ და ათასეულ კილოგრამებს შეადგენს.

განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს, რომ წაგრძელება, რომელიც გაჭიმვის პირველ და მესამე სტადიებზე ვითარდება, შექცევადია და ძალის მოქმედების შეწყვეტის შემდეგ სწრაფად ქრება. გაჭიმვის მეორე სტადიის დროს განვითარებული წაგრძელებები ნიმუშის განტვირთვის შემდეგ პრაქტიკულად უცვლელი რჩება. ამის საფუძველზე შეიძლება ეს დეფორმაცია ნარჩენ, ე. ი. პლასტიკურ დეფორმაციად მიგველო. მაგრამ სინამდვილეში ეს დეფორმაცია შექცევადია და თავისი არსით მაღალელასტიკურს წარმოადგენს, რადგანაც გაჭიმული მინისმაგვარი ნიმუშის გახურებისას, რომელმაც ამგვარი სახის „პლასტიკური დენადობა“ განიცადა, იგი მაღაანად აღიდგენს თავის საწყის ფორმასა და ზომებს, როგორც კი ტემპერატურა გადააქარბებს გამინების ტემპერატურის მნიშვნელობას. ეს იმას ნიშნავს, რომ, როგორც კი შეიძენს სტრუქტურა ძვრადობას, ე. ი. როდესაც პოლიმერი გადადის მაღალელასტიკურ მდგომარეობაში, მაშინვე იწყება წონასწორობის აღდგენა, რომელსაც საწყისის ზომებამდე ნიმუშის შემცირებამდე მივყავართ.

გაჭიმულ მინისმაგვარ პოლიმერში ჯაჭვური მოლეკულების განლაგებისა და მათი ფორმის კვლევა ნათლად გვჩვენებს, რომ გაჭიმვის მეორე სტადიაზე მაშინ-ნარეობს გაჭიმვის მიმართულებით მოლეკულების გასწორება და ორიენტაცია, ე. ი. პროცესი არაფრით არ განსხვავდება მაღალელასტიკური დეფორმაციის განვითარების პროცესისაგან. მაგრამ, სანამ პოლიმერი მინისმაგვარ მდგომარეობაში იმყოფება, მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედების ენერგიის გადასალახავად და გასწორებული მოლეკულების დახვევისათვის თბური ძრაობის ენერგია არ არის საკმარისი. სწორედ ამით აიხსნება დეფორმაციის მეორე სტადიის მოჩვენებადი შეუქცევადობა.

პოლიმერში არასაკმაო თბური ძრაობის დროს მაკრომოლეკულათა ფიქსირებული განლაგება (გამინების ტემპერატურაზე დაბლა) მხოლოდ მნიშვნელოვანი გარე მექანიკური ძაბვის მოქმედებით შეიძლება იქნას დარღვეული. ამიტომ მინისმაგვარი პოლიმერების მაღალელასტიკურ დეფორმაციას, რომელსაც უნარი აქვს მხოლოდ საკმაოდ დიდი სიდიდის გარეგანი მექანიკური ძაბვის მოქმედებით განვი-



თარდეს, იძულებით მაღალელასტიკურ დეფორმაციას უწოდებენ, ხოლო თვით მოვლენას კი— იძულებით მაღალელასტიკურობას.

იძულებითი მაღალელასტიკურობის მოვლენა მხოლოდ პოლიმერებისათვისაა დამახასიათებელი. დაბალმოლეკულური მინები დიდი ძაბვის მოქმედებით შედარებით მცირე წაგრძელებებისას ინგრევა, რადგანაც გარეშე ძალებით გამოწვეული მცირე მოლეკულების გადაჭრუფებისას ირღვევა მათი ურთიერთკავშირი, რომელიც სხეულის მალიანობის შენარჩუნებისათვისაა საჭირო.

პოლიმერულ მინებში ჯაჭვურ მოლეკულათა მოქნილობისა და დიდი სიგრძის შემწეობით სხეულის მალიანობის დარღვევის გარეშე მაკრომოლეკულათა ცალკეული გადაჭრუფებებია შესაძლებელი, რადგან გრძელი მაკრომოლეკულები, რომლებიც დასტეხილად დაწყობილი, ცალკეული სეგმენტების მნიშვნელოვანი იძულებითი გადაადგილების დროსაც კი ურთიერთკავშირს ინარჩუნებენ.

იძულებითი მაღალელასტიკურობის გამოვლინების შეაღებლობა მინისმაგვარი სტრუქტურის ცვლილებისათვის საჭირო ძაბვისა (ამ ძაბვას ხშირად იძულებითი მაღალელასტიკურობის ზღვარს უწოდებენ) და მასალის სიმტკიცეს შორის ფარდობით განსაზღვრება. თუ სიმტკიცე ამ ძაბვაზე ნაკლებია აღმოჩნდება, მაშინ ნიმუში უბრალოდ დამსხვრევა და არავითარი იძულებითი მაღალელასტიკურობა არ შეიმჩნევა. ტემპერატურის დაწვევასთან ერთად, როდესაც თბური ძრაობა სულ უფრო სუსტი ხდება, ძაბვის სიდიდე, რომელიც საჭიროა იძულებითი მაღალელასტიკური დეფორმაციის განვითარებისათვის, იზრდება. საბოლოოდ დაბალი ტემპერატურისას აღნიშნული ძაბვა იწყებს სიმტკიცის გადაჭარბებას და მაშინ მინისმაგვარი პოლიმერული ნიმუშების მსხვრევა (მყიდვე მსხვრევა) წაგრძელების მცირე სიდიდეებისას იძულებითი მაღალელასტიკური დეფორმაციის განვითარების გარეშე მიმდინარეობს.

ჯაჭვური მაკრომოლეკულებს მოქნილობისა (რომელიც გავლენას ახდენს მათ დასტეხად წყობაზე) და მოლეკულათშორისი ურთიერთმტდების ენერჯის სიდიდის მიხედვით იცვლება სიმტკიცესა და იძულებითი მაღალელასტიკურობის გამომწვევ ძაბვას შორის ფარდობა. ამიტომ სხვადასხვა პოლიმერი იძულებით მაღალელასტიკურობას განსხვავებულად ავლენს. ზოგიერთი პოლიმერისათვის ეს მოვლენა ტემპერატურათა ფართო ინტერვალში შეიმჩნევა (გამნების ტემპერატურაზე დაბლა), მაშინ როდესაც სხვა პოლიმერებში იგი თითქმის არ შეინიშნება.

### პოლიმერების ბლანტდენადი მდგომარეობის თავისებურებაანი

პოლიმერების ბლანტდენად მდგომარეობას აქვს დამახასიათებელი თავისებურებანი, რომლებიც მაკრომოლეკულების ხაზოვანი აგებულებითაა განპირობებული. უპირველეს ყოვლისა, საჭიროა აღინიშნოს მაღალპოლიმერების უზარმაზარი

სიბლანტე\*, რომელიც მოლეკულური წონის ზრდასთან (ერთად მატულობს. იმავე დროს ბლანტი ღინების აქტივაციის ენერგია\*\*, დაწყებული მოლეკულური წონის განსაზღვრული მნიშვნელობიდან, რომლის დროსაც შესაძლებელი ხდება მაღალ-ელასტიკური მდგომარეობა, მოლეკულურ წონაზე აღარაა დამოკიდებული. ბლანტი ღინების აქტივაციის ენერგია განისაზღვრება ენერგიის სიდიდით, რომელიც აუცილებელია სტრუქტურის ელემენტის ერთი მდგომარეობიდან მეორეში გადასადგობად. სითხეებში, რომლებიც მცირე მოლეკულებისაგან შედგება, სტრუქტურის ასეთ მოძრაე ელემენტს თვით მოლეკულა წარმოადგენს. ამიტომ როგორც სიბლანტის კოეფიციენტი, ასევე ბლანტი ღინების აქტივაციის ენერგია მხოლოდ მოლეკულის აგებულებაზეა დამოკიდებული.

პოლიმერებში კი სტრუქტურის მოძრაე ელემენტს ჯაჭვური მოლეკულის მონაკვეთი—სეგმენტი წარმოადგენს. ამიტომ ბლანტი ღინების აქტივაციის ენერგიას ჯაჭვის მთლიანი სიდიდე კი არა, არამედ სეგმენტის სიდიდე განსაზღვრავს. იმავე დროს სიბლანტე, რომელიც პოლიმერის დენადობის უნარს ახასიათებს, მოლეკულების მთლიანი ძვრადობით განისაზღვრება და ამიტომ ამ ძვრადობის დაკარგვასთან ერთად (ე. ი. პოლიმერპომოლოგების მოლეკულური წონის ზრდის შემთხვევაში) სწრაფად იზრდება.

აქედან გამომდინარეობს, რომ ბლანტი ღინების აქტივაციის ენერგიის მოლეკულური წონისაგან დამოუკიდებლობა მხოლოდ მაშინ შეიძლება შეიმჩნეს, როდესაც ჯაჭვის სიგრძე საკმარისია მისი მოქნილობის გამოსავლინებლად, ე. ი. მაღალ-ელასტიკურობის გამოვლენების შემთხვევაში. ამიტომ ბლანტი ღინების აქტივაციის ენერგია შეიძლება განხილულ იქნას როგორც ჯაჭვური მოლეკულების მოქნილობის მახასიათებელი, რომელიც საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ ჯაჭვური მოლეკულების სეგმენტების საშუალო ზომა.

მოლეკულების ჯაჭვური აგებულება მეტად შესაძინეად ვლინდება აგრეთვე დეფორმაციის ხასიათში, რომელიც დენადობის დროს ვითარდება. მართლაც, ბლანტი ღინების პროცესში მაკრომოლეკულების დასტები სწრაფად უნდა გადაადგილდნენ, ხოლო თვით მოქნილი მოლეკულები კი აუცილებლად უნდა გასწორდეს და ორიენტაცია მიიღოს, ამიტომ შეუქცევად დეფორმაციებს, რომლებიც დენადობის პროცესებისათვისაა დამახასიათებელი, პოლიმერების შემთხვევაში თან ახლავს მაღალელასტიკური დეფორმაციები, რომლებიც ძალიან დიდ მნიშვნე-

\* მაგალითად, პოლიზობუტილენის სიბლანტე, რომლის მოლეკულური წონა რამდენიმე მილიონია, ოთახის ტემპერატურაზე 10<sup>12</sup>—10<sup>13</sup> პუაზის ტოლია, ე. ი. ჩვეულებრივი თხევადი დაბალმოლეკულური ნახშირწყალბადების სიბლანტეზე 15 რიგით უფრო მეტია.

\*\* ბლანტი ღინების აქტივაციის ენერგია  $U$  განისაზღვრება ფარდობით

$$U = R \frac{d \ln \eta}{d(1/T)}$$

სადაც  $\eta$ —სიბლანტე;  $T$ —აბსოლუტური ტემპერატურა და  $R$ —აირის მუდმივა.

ლობებს აღწევს (დენად პოლიმერს მკაფიოდ გამოხსახული მაღალელასტიკური თვისებები გააჩნია).

ამავე დროს პოლიმერის დენადობის პროცესში მაღალელასტიკური დეფორმაციის განვითარებას მისი დენადობის არსებით ცვლილებებზე მიყვებით. რამდენადაც მაღალელასტიკური დეფორმაცია დაკავშირებულია ჯაჭვური მოლეკულების გასწორებასთან, დენადობის პროცესში გრძელი ჯაჭვური მოლეკულები დენადობის მიმართულებით უფრო მეტად გაიჭიმება. ამიტომ სისტემის სიბლანტე განუწყვეტლივ მატულობს (გაჭიბული მოლეკულების სისტემას დახვეული მოლეკულების სისტემასთან შედარებით ყოველთვის უფრო მაღალი სიბლანტე გააჩნია), ხოლო მისი დენადობა მცირდება. ეს მოვლენა, რომელიც მხოლოდ პოლიმერებისათვის არის დამახასიათებელი (იმ პირობით, რომ დენადობის პროცესში არ მიმდინარეობს სტრუქტურირების რაიმე პროცესი), პოლიმერების შესანიშნავ თვისებას—იზოთერმულ პირობებში ბოკოსა და აფსკების წარმოქმნის უნარს განაპირობებს.

მართლაც, თუ რაიმე მასალისაგან გავვიმავთ ბოკოს ან აფსკს, რომლის ქიმიური აგებულება გაჭიმვის პროცესში არ იცვლება, მაშინ წვრილ ბოკოში (ან აფსკში) მექანიკური ძაბვა განიცვეთის მცირე ფართის გამო ბევრად უფრო დიდი აღმოჩნდება, ვიდრე მასალის საწყის მასაში. ამიტომ მასალა ბოკოს გაჭიმულ ნაჭერში გაცილებით უფრო სწრაფად დაიწყებს დენას, ვიდრე მთელ მასაში, რასაც ბოკოს სწრაფი რღვევა მოჰყვება. თუკი დენადობის პროცესში სიბლანტე სწრაფად გაიზრდება, მაშინ წარმოქმნილი ბოკოს ან აფსკის დენადობა შეიძლება მასის დენადობაზე ნაკლები გახდეს. მაშინ ბოკოსა ან აფსკში უფრო მაღალი მექანიკური ძაბვის არსებობის მიუხედავად, მასალის მასისაგან მთლიანობის დარღვევის გარეშე მათ შემდგომ ფორმირებას ექნება ადგილი.

პოლიმერების დენადობის განხილვისას არ შეიძლება არ ვახსენოთ ქიმიური დენადობა<sup>11</sup>, რომლის დროსაც შეუქცევადი დეფორმაციები დიდი მექანიკური ძაბვის მოქმედებისას პოლიმერის ქიმიური სტრუქტურის დროებითი ცვლილების შედეგად ვითარდება, მექანიკურად დაძაბული მაკრომოლეკულები წყდება და თავისუფალ მაკრორადიკალებს წარმოქმნის. მაკრომოლეკულების ნამსხვერეები, მცირე მოლეკულების მსგავსად, მოდებული ძალის მოქმედებით გადაადგილდება და თავისუფალი რადიკალების მაღალი ქიმიური აქტივობის შეეწებით ერთმანეთს შორის კვლავ რეკომბინირდება. ჯამში, პოლიმერის საწყისი და საბოლოო ქიმიური სტრუქტურა საშუალოდ ერთნაირია, მაგრამ სხეულის ფორმა შეუქცევადად იცვლება, ე. ი. დენადობა მიმდინარეობს.

ქიმიური დენადობის შედეგად შესაძლებელია ჩვეულებრივ დენადობას მოკლებული სივრცით-სტრუქტურული პოლიმერების ფორმის შეუქცევადი ცვლილება, ე. ი. მათგან ნაკეთობების ფორმირება.

ხაზოვან პოლიმერებზე მექანიკური ძაბვის ზემოქმედებისას ბლანტ დენადობასთან ერთად შესაძლებელია განვითარდეს ქიმიური დენადობაც, თუკი სიბლანტე

საკმაოდ მაღალია (მაგალითად, დაბალი ტემპერატურის პირობებში კაუჩუკის ვალცირებისას).

დაძაბული სივრცით-სტრუქტურირებული პოლიმერის შეუქცევადი დეფორმაციები, გარდა ამისა, წარმოიქმნება აგრეთვე მექანიკური ზემოქმედებისაგან დამოუკიდებლად მიმდინარე ქანგვიანი, მიმოცვლიანი და სხვა ქიმიური რეაქციების შედეგად, რომლებიც დაძაბული პოლიმერის მდგომარეობაზე ახდენენ გავლენას. სხვადასხვა შუალედური შემთხვევებიცაა ცნობილი.

საესებით ცხადია, რომ ქიმიური სტრუქტურის ცვლილების შედეგად და ამასთან დაკავშირებული შეუქცევადი დეფორმაციების განვითარება როგორც მექანო-ქიმიური რეაქციების (ქიმიური დენადობა) შემთხვევაში, ასევე სუფთა ქიმიური რეაქციების შემთხვევაში, დაძაბულ პოლიმერულ სხეულში ვლინდება რელაქსაციური მოვლენების თავისებური კომპლექსი.

ამის მაგალითად შეიძლება გამოგვადგეს განსაზღვრულ სიგრძემდე გაჭიმული სივრცით-სტრუქტურირებული პოლიმერის ნიმუშში ძაბვის რელაქსაცია. ასე, მაგალითად, ნატურალური კაუჩუკის საფუძველზე დამზადებულ გაჭიმულ რეზინში ოთა'ის ტემპერატურაზე დროის მიხედვით შემჩნეული იქნება ძაბვის მხოლოდ ნაწილობრივი ვარდნა, რომელიც ნიმუშის ფიზიკური სტრუქტურის ცვლილებითაა განპირობებული და შეუქცევადი დეფორმაციები არ აღიძვრება. მაგრამ 100°C-ზე მეტი ტემპერატურისას ქანგვიანი რეაქციების გავლენით ქიმიური სტრუქტურის ცვლილების შედეგად ადგილი ექნება დეფორმირებული ნიმუშის მთლიან დასუსტებას. ამავე დროს რელაქსაციის პროცესში ნიმუშის დეფორმაცია მთლიანად შეუქცევადი ხდება.

აქ მოკლედ აღწერილი ქიმიური დენადობისა და ქიმიური რელაქსაციის მოვლენები მაღალმოლეკულური ნაერთების შესახებ სწავლებაში ფიზიკისა და ქიმიის პრობლემების ღრმა ურთიერთშელწევისა და შერწყმის მკაფიო მაგალითებს წარმოადგენს.

### **პოლიმერების კრისტალური მდგომარეობის თავისებურებანი**

პოლიმერების კრისტალური მდგომარეობისათვის ფიზიკური თვისებების განსაკუთრებით ბევრი თავისებურებაა აღმოჩენილი.

უპირველეს ყოვლისა საჭიროა აღინიშნოს, რომ არსებობენ მიკროსკოპში ხილული, მკაფიოდ გამოსახული მოწანაგების მქონე პოლიმერების კრისტალები. ისინი ჩვეულებრივი სტრუქტურული კვლევის დროს ჯაჭვური მოლეკულების რგოლების განლაგებაში სივრცით მესერს არ ამჟღავნებენ. მაგრამ უფრო დეტალური კვლევები გვჩვენებენ, რომ სივრცითი მესერი არსებობს, მაგრამ მათ კვანძებში ქაოსურად დახვეული მაკრომოლეკულები, ე. ი. გლობულები იმყოფება. ასეთმა კრისტალებმა გლობულარულის სახელწოდება მიიღეს და ჩვეულებრივ ბიოლოგიური წარმოშობის პოლიმერებში გვხვდება, მაგრამ შეიძლება მათი ხელოვნურად

მიღებაც. გარდა ამისა, სამრეწველო პოლიმერების უმრავლესობა სტრუქტურული კვლევისას კრისტალურ მდგომარეობაში ამჟღავნებს რგოლების განლაგებაში სივრცითი მესერის არსებობას. მ.გრამ უმარტივესი კრისტალური წარმონაქმნების ზომები გაკვიმელი მაკრომოლეკულების ზომებზე გაცილებით ნაკლებია. ამიტომ მათი მოწახაგების საკითხი თავისი დაყენებით არ არის მარტივი. და ბოლოს, გვხვდება სივრცითი მესერის მქონე მოწახაგებული მიკროკრისტალები, რომელთა კვანძებში ჯაჭვური მოლეკულების რგოლებია განლაგებული.

უკან-სკნელ დრომდე ვარაუდობდნენ, რომ ჩვეულებრივ კრისტალურ პოლიმერებში რამდენიმე ათეული ანგსტრემის მოწესრიგებული უბნები მტკიცედ არიან ერთმანეთთან დაკავშირებული მათი მთლიანად გამკვალავი მაკრომოლეკულებით. ვარაუდობდნენ, რომ მოქნილი მაკრომოლეკულების გადახლართულ ქაოსურ სტრუქტურაში იქმნება კრისტალური უბნები, რომლებშიც გაცილებით უფრო გრძელი ჯაჭვური მოლეკულები გადიან. ამრიგად, ერთი და იგივე მაკრომოლეკულა რამდენიმე კრისტალური უბნის წარმოქმნაში უნდა მონაწილეობდეს. ბუნებრივია, რომ ურთიერთდაპრკოლების შედეგად ერთმანეთთან დაკავშირებული კრისტალური უბნების ზრდის პროცესში აუცილებლად უნდა წარმოიქმნას შინაგანი ძაბვა. ამიტომ ბუნებრივად უნდა გეჩვენოს, რომ რაც უფრო სწრაფად მიმდინარეობს კრისტალიზაცია, მით უფრო გაუწონასწორებელი და დაძაბული უნდა იყოს პოლიმერი. სწორედ ამით ხსნიდნენ შემჩნეულ ანომალიებს<sup>15</sup>: დნობას ტემპერატურაზე გაზრდილ ინტერვალში, რომელიც შიგა ძაბვაზე დამოკიდებული; კრისტალიზაციის სიჩქარესა და კრისტალური პოლიმერის დაყოვნების ხანგრძლივობაზე დნობის ტემპერატურის დამოკიდებულებას და სხვა. გარდა ამისა, ამ წარმოდგენებიდან გამომდინარეობდა, რომ კრისტალურ უბნებთან ერთად პოლიმერში უნდა არსებობდეს აგრეთვე ცუდად მოწესრიგებული (ამორფული) უბნები, რომლებშიც კრისტალიზაცია შეუძლებელია იმას გამო, რომ მაკრომოლეკულების ზოგიერთ უბნებს არ შეუძლიათ სივრცით მესერში მოთავსდნენ: მართლაც, თუ ერთი და იგივე ჯაჭვის ორი უბანი ორ სხვადასხვა კრისტალურ უბანში განსაზღვრული რიგით განლაგდა, მაშინ მათ შორის მდებარე მონაკვეთი, რადგან მათთან არის დაკავშირებული, არ შეიძლება განლაგდეს ნებისმიერი წესით. ამიტომ გარდაუვალია მოწესრიგების დარღვევა, ე. ი. ამორფულ და კრისტალურ ფაზათა თანაარსებობა.

მაგრამ როგორც უკვე იყო აღნიშნული, ამ წარმოდგენებმა უკანასკნელ წლებში სერიოზული გადასინჯვა განიცადეს,<sup>14,16</sup> რადგანაც უფრო ღრმა ფიზიკური ანალიზი გვიჩვენებს, რომ პოლიმერულ სხეულებში მაკრომოლეკულების სრული ქაოსური განლაგება არ შეიძლება იყოს. გარდა ამისა, რეალური კრისტალურა პოლიმერებისათვის შეუძლებელია გეომეტრიულადაც კი (განსაზღვრული ატომთაორნის მანძილებისა და სავალენტო კუთხეების მხედვლობაში მიღებისას) წარმოვიდგინოთ ზოგჯერ მოწესრიგებული და ზოგჯერ ქაოსურად გადახლართული ჯაჭვური მოლეკულების სურათი. რომელიც შეიძლება შეესაბამებოდეს პოლიმერ-

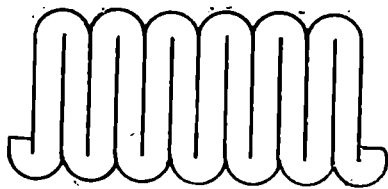
ბის სიმკვრივეების შემჩნეულ მნიშვნელობებს, აგრეთვე კრისტალური და ამორფული უბნების ზომებს.

თანამედროვე შეხედულების მიხედვით პოლიმერებში არსებობს პირველადი სტრუქტურების ორი ტიპი—დასტური და გლობულარული. დასტებისა და გლობულების უფრო რთულ მეორად მაკროსკოპულ კრისტალურ სტრუქტურებად შემდგომი მოწესრიგების პროცესები შეიძლება სხვადასხვა გზებით განხორციელდეს<sup>2,20</sup>.

განვიხილოთ ძირითადად დასტური აგებულების მქონე პოლიმერის კრისტალიზაცია. კრისტალიზაციისას უპირველეს ყოვლისა დასტებში მაკრომოლეკულათა რგოლების სწორი განლაგება წარმოიქმნება. ეს იმას ნიშნავს, რომ დასტაში წარმოიქმნება სივრცითი მესერი, რომლის კვანძებში განლაგდება მაკრომოლეკულათა რგოლები და ამავე დროს კრისტალიზაციის სითბო გამოიყოფა.

მაგრამ სანამ პოლიმერი ამორფული იყო, დასტას არ გააჩნდა ზედაპირული ენერგია, რადგანაც მას, აქვს რა სუფთად ფლუქტუაციური ბუნება, არ ჰქონდა ზედაპირი (როგორც არა აქვს ზედაპირი სითხის მიკროუბანს, რომელიც მეზობ-

ლებისაგან სიმკვრივის ფლუქტუაციით განსხვავდება). დასტა იყო მაკრომოლეკულათა მთელი სისტემის ნაწილი და სხვებისაგან მხოლოდ მოლეკულათა განლაგებაში ახლო წესრიგის არსებობით განსხვავდებოდა. კრისტალიზაციის შემდეგ დასტა მაშინვე იძენს გაყოფის ზედაპირს, რადგან, გახდა რა კრისტალური ფაზის ნაწილი, მას აუცილებლად უნდა ჰქონდეს გაყოფის ზედაპირი მაკრომოლე-



ნახ. 47. დასტის სქემა, რომელიც კრისტალიზაციისას ლენტადაა დახვეული

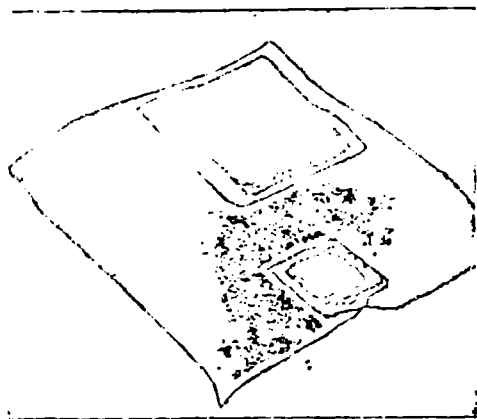
კულების ჯერ კიდევ დაუკრისტალბეული ამორფული მასით, ე. ი. თხევადი ფაზით. ამასთან დაკავშირებით, მეტად არსებითია საკითხი კრისტალური დასტის ფორმის შესახებ, რადგანაც დასტას აქვს დიდი სიგრძე განივკვეთის მცირე ზომებით. მართლაც, რაც უფრო წაგრძელებულია კრისტალი, მით უფრო მნიშვნელოვანი სიდიდისაა მისი ზედაპირული ენერგია, რადგან ერთი და იგივე მოცულობის პირობებში ზედაპირი შეიძლება ნებისმიერად დიდი იყოს. კრისტალური დასტის ზომებიანი ნაწილაკისათვის ზედაპირული ენერგია კრისტალიზაციისას მოცულობითი ენერგიის ცვლილების, ე. ი. კრისტალიზაციის სითბოს ცვლილების შესადარი აღმოჩნდება. ამიტომ თერმოდინამიკურად გაჭიმული, მთლიანად დაკრისტალბეული დასტა კი არაა ხელსაყრელი, არამედ დასტა, რომელიც მრავალჯერად ისეა დაწყობილი, რომ მისი გვერდითი ზედაპირის მნიშვნელოვანი ნაწილი ეხება ერთმანეთს და ლენტს წარმოქმნის (ნახ. 47).

დასტის ასეთი ფორმისას ზედაპირის მკვეთრი შემცირების ხარჯზე ადგილი აქვს ზედაპირული ენერგიის მოგებას, მაგრამ ცხადია, რომ ერთდროულად მიმდ-

ნარეობს მოცულობით ენერგიაში წაგება, რადგანაც დასტის მოღუნვის ადგილებში კრისტალური მესერი უნდა იყოს დარღვეული, თუკი დასტის ეს მონაღუნები ძალიან ხშირი არ არის, მაშინ ლენტის ჯამური ენერგია შეიძლება ნაკლები იყოს, ვიდრე გასწორებულ დასტას გააჩნია. ამიტომ კრისტალიზაციისას დასტები მაშინვე ეწყობა ლენტებად.

მაგრამ ლენტისკე ჯერ კიდევ არ წარმოადგენს სისტემას ყველაზე მკირე თავისუფალი ენერგიით და ამის შედეგად კრისტალიზაციის პროცესი ლენტების წარმოქმნით არ მთავრდება.

რამდენად ლენტის სისქე დასტის სისქის ტოლია (ე. ი. ძალიან მკირე), ხოლო სიგანე, როგორც სტრუქტურულმა გამოკვლევებმა გვიჩვენეს, არც თუ ისე დიდი სიდიდეა (დაახლოებით 100—200Å), მაშინ ასეთ ლენტს ჯერ კიდევ აქვს მნიშვნელოვანი ზედაპირი. ამის შედეგს წარმოადგენს სხვა ლენტების ერთმანეთთან შერწყმა მათი ბრტყელი ზედაპირებით, რას შედეგად ფირფიტისებური



ნახ. 48. პოლიეთილენის კრისტალი (გადაღებულია ელექტრონულ მიკროსკოპში)

სტრუქტურები, ეგრეთწოდებული ფურცლები წარმოიქმნება. ეს ფირფიტისებური სტრუქტურები, რომლებსაც ლენტის სიგანის ტოლი სისქე აქვს, თავის მხრივ ზრდის პროცესში ერთმანეთს შეერწყმება თავისი ბრტყელი გვერდებით და პოლიმერის მოცულობით მონოკრისტალს წარმოქმნიან (ნახ. 48). ცნობილია აგრეთვე ფიბრილარული ტიპის სტრუქტურები.

მაგრამ კრისტალიზაციის პროცესი ყოველთვის ხელს აო უწყობს ასეთ სწორ კრისტალთწარმოქმნას. უმრავლეს შემთხვევაში მიმდინარეობს ლენტების შემთხვევითი შერწყმა ფურცლებად და ფურცლების კი—ერთმანეთს შორის. მაშინ რთული, მეტად დაბურღული და მრავალგვაროვანი კრისტალური სტრუქტურები წარ-

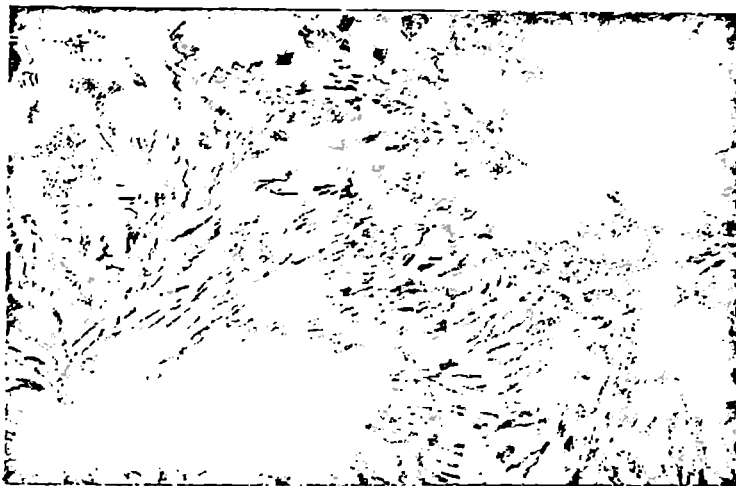
მოიქმნება (იხ. მაგალითად, ნახ. 49). ხშირად წარმოიქმნება ეგრეთწოდებული  
 ლფეროლიტები, ე. ი. კრისტალური სტრუქტურები, რომლებიც წარმოიქმნება  
 მოწერიგების განვითარების პროცესში, რომელიც რაღაც წერტილში და ყველა  
 მიმართულებით განვითარდა ერთნაირი სიჩქარით. ორი ასეთი სფეროლიტი ნახ.  
 50-ზე ნაჩვენებია. საჭიროა აღინიშნოს, რომ ფირფიტისებური სფეროლიტების  
 გარდა არსებობს აგრეთვე ფიბრილარული ააბოლები სფეროლიტები.



ნახ. 49. პოლიმინერალური რთული სტრუქტურა (გადაღებულია ელექტრონულ  
 მიკროსკოპში)

როგორც სურათებიდან ჩანს, პოლიმინერალური კრისტალური სტრუქტურა შეიძ-  
 ლება ძალიან რთული იყოს. მიუხედავად ამისა, კრისტალური სტრუქტურის წარ-  
 მოქმნის პროცესი ანუ ჯერ კიდევ არ არის დამთავრებული. სფეროლიტი და  
 მასთან მიერთებული სხვა სფეროლიტი ნახ. 51-ზე ნაჩვენებია. სფეროლიტების  
 ასეთი შერწყმა თერმულ ძალიან შორს მიდის და ნახ. 52-ზე შეიძლება კარგად გა-  
 ვარჩიოთ სფეროლიტებისაგან შედგენილი გრძელი ლენტი. ხოლო ნახ. 53-ზე ჩანს,  
 თუ ასეთი ლენტები ზრდასა და შერწყმისას როგორ წარმოიქმნიან სფეროლიტე-  
 ბისაგან მთლიან ფირფიტებს. პროცესი მაშინ მთავრდება, როდესაც აღნიშნული  
 ფირფიტები ზედ ედება ერთმანეთს და პოლიმინერალური მისაწვდომ მასას მთლიანად  
 მოიცავენ.





ნახ. 50. პოლიეთილენის სფერულიტები (ვაღალებულია ელექტრონულ მიკროსკოპში)



ნახ. 51. კრისტალური პოლიპროპილენის სფერულიტები (ვაღალებულია ოპტიკურ მიკროსკოპში, პოლარიზებული სინათლის სხივით)



ნახ. 52. კრისტალური პოლისტიროლის სფეროლიტებისაგან შედგენილი ლენტი  
(გაღებულაია ოპტიკურ მიკროსკოპში, პოლარიზებული სინათლის სხივით)



ნახ. 53. კრისტალური პოლისტიროლის სფეროლიტებისაგან შედგენილი ფირფიტები  
(გაღებულაია ოპტიკურ მიკროსკოპში, პოლარიზებული სინათლის სხივით)

რეალურ კრისტალურ პოლიმერში ერთდროულად თანაარსებობს ზემოლექულური სტრუქტურების ყველა აღნიშნული ფორმა, აგრეთვე გვხვდება ამორფული დასტები (რომლებსაც კრისტალიზაციის უნარი არ გააჩნიათ თავისი აგებულების ამა თუ იმ შემთხვევათი ლეფექტების შედეგად ან უბრალოდ ვერ მოასწარეს დაკრისტალდება) და გლობულარული მაკრომოლეკულები. სრულიად ცხადია, რომ კრისტალიზაციის პირობებისაგან დამოკიდებულებით შეიძლება წარმოიქმნას მეტად მრავალფეროვანი ზემოლექულური სტრუქტურები, რაც, როგორც აღრე იყო აღნიშნული, ერთი და იგივე პოლიმერული ნივთიერებებისაგან წარმოქმნილ პოლიმერულ სხეულებს სხვადასხვა თვისებებს ანიჭებს. ეს შემჩნეულია პოლიეთილენის, გუტაპერჩის, იზოტაქტიკური პოლისტიროლისა და რიგი სხვა პოლიმერებისათვის.

კრისტალიზაციის აღწერილ სერათთან დაკავშირებით საჭიროა გაეჩერდეთ მახასიათებელზე — პოლიმერის კრისტალურობის ხარისხზე, რომელიც ხშირად გვხვდება.

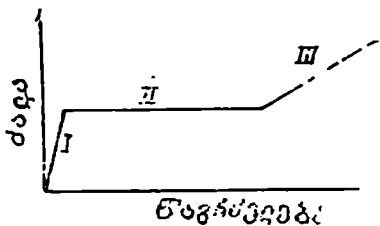
როდესაც ლაბარაკობენ კრისტალურობის ხარისხზე, მაშინ გამოდიან მოძველებული წარმოდგენიდან, რომ კრისტალურ პოლიმერში მხოლოდ ორი სახის უბანია — ამორფული და კრისტალური. ასეთი მიდგომისას მიზანშეწონილია შევფასოთ მათი თანაფარდობა. მაგრამ ფაქტიურად პოლიმერში მოწესრიგებული (ლენტები, ფურცლები, ფიბრილები, მონოკრისტალები, სფეროლიტები, სფეროლიტური ლენტები და ფირფიტები) და მოუწესრიგებელი (ამორფული დასტები, ქაოსურად დახვეული მაკრომოლეკულები — გლუბულები, დაკრისტალბებულ დასტებში მოლუნვის უბნები) ბევრი სხვადასხვა ფორმა არსებობს. ამიტომ არასაკმარისია კრისტალური პოლიმერული სხეულის მდგომარეობა მხოლოდ ერთი რიცხვითი სიდიდით — კრისტალურობის ხარისხით დავახასიათოთ.

გარდა ამისა, ეს სიდიდე ფაქტიურად კრისტალური წარმონაქმნების წილს კი არა, არამედ სივრცით მესერში მოწესრიგებულ მაკრომოლეკულათა რგოლების წილს განსაზღვრავს. ამავე დროს, საესებით არ არის ნათელი, ზოგიერთი გეომეტრიულად კარგად მოწესრიგებული ამორფული დასტების უბნები კრისტალურად თუ ამორფულადაა მიჩნეული? ყოველივე ეს საშუალებას არ გვაძლევს მივიჩნიოთ კრისტალურობას შესანებ ცნება ფიზიკურად გასაგებ ცნებად და საჭიროა კრისტალურობის ხარისხის სიდიდეები, მხოლოდ როგორც პირობითი მახასიათებლები, იქნას გამოყენებული.

და ბოლოს. საჭიროა შევნიშნოთ, რომ ზემოლექულური სტრუქტურების ნებისმიერი ფორმების ყველა გადაკეთება, თუკი ისინი მიმდინარეობენ პოლიმერული სხეულის დაძაბულ მდგომარეობაში, მიგვიყვანს დაძაბული მდგომარეობის დროისაგან დამოკიდებულებამდე, ე. ი. მექანაკურ რელაქსაციურ მოვლენამდე. ამრიგად, კრისტალური პოლიმერების შემთხვევაში რელაქსაციური მოვლენები გაცილებით უფრო რთულია, ვიდრე ამორფული პოლიმერების შემთხვევაში. ეს იმითაა გამოწვეული, რომ წონასწორობის დამყარების პროცესში ამორფულ უბნებში

მიმდინარეობს მოქნილი ნაკრომოლეკულების გადაჯგუფება. ერთმანეთზე ზედ-დადება, ზემოლეკულური სტრუქტურების ყველა ფორმის, აგრეთვე დეფორმაციებისას რღვევის პროცესებისა და ზემოლეკულური სტრუქტურების ზრდის გადაკეთება. ამის შედეგად კრისტალურ პოლიმერებში რელაქსაციის ზოგადი კანონზომიერებები ჭერჭერობით მეტად მცირდება შესწავლილი.

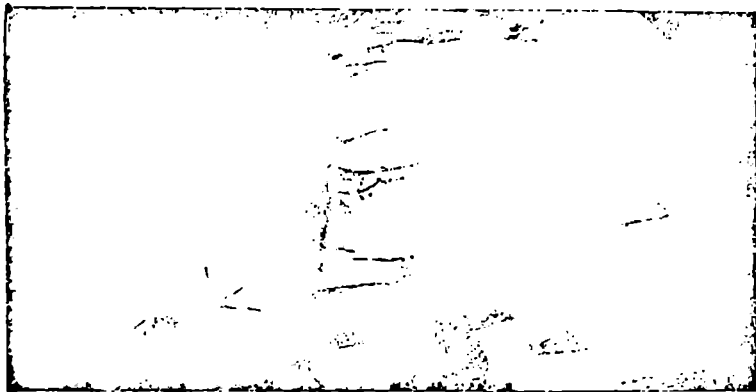
მხედველობაში ვიღებთ რა, რომ კრისტალურ მდგომარეობაში პოლიმერების სტრუქტურის შესახებ წარმოდგენები ამჟამად სწრაფად ვითარდება, საჭიროა შე-



ნახ. 54. კრისტალური ხაზოვანი პოლიმერის წაგრძელების ძალიან დამოკიდებულება

მდგომი დაწვრილებითი აღწერის გარეშე, გადავიდეთ კრისტალური პოლიმერების მექანიკურ თვისებათა სუფთა აღწერით განხილვაზე. კრისტალური პოლიმერების მექანიკური ქცევის ზოგადი კანონზომიერებების ცოდნა მეტად მნიშვნელოვანია, რადგანაც ბევრ მათგანს (პოლიეთილენი, პოლიკაპროამიდი, პოლიეთილენტერეფთალატი, გუტაპერჩა და სხვა) ფართოდ იყენებენ სხვადასხვა ნაკეთობათა დასამზადებლად.

კრისტალური პოლიმერების გაქიშვის დეფორმაციის განვითარების განმასხვავებელ ნიშანს ამ პროცესის სამსტადიურობა წარმოადგენს, ერთი სტადიიდან მეო-



ნახ. 55. პოლიპროპილენის ნიმუში „ყელის“ წარმოქმნისას ზემოლეკულური სტრუქტურის წარმოქმნისას ზემოლეკულური სტრუქტურის სურათი (გადაღებულია ოპტიკურ მიკროსკოპში, პოლარიზებული სინათლის სხივით)

რისაკენ ძალიან მკაფიო გადასვლებით (ნახ. 54). დეფორმაციის პირველ სტადიაში (1 უბანი) მცირე წაგრძელებას აქვს ადგილი (რამდენიმე ათეული პროცენ-

ტით), რომლის სიდიდე მოქმედი ძალის პროპორციულია. შემდგომ, უეცრად ნიმუშზე წარმოიქმნება მკაფიოდ გამოსახული „ყელი“, რის შემდეგ წაგრძელება ძალის მუდმივი მნიშვნელობისას მნიშვნელოვან სიდიდემდე მატულობას (რამდენიმე ასეული პროცენტით). ამ სტადიაზე (II უბანი) ნიმუშის უფრო სქელი ნაწილის ხარჯზე „ყელი“ გრძელდება. როდესაც ნიმუშის მთელი, შედარებით სქელი ნაწილი მთლიანად გარდაიქმნება „ყელად“, პროცესი მესამე სტადიაში (III უბანი) გადადის. იგი გაწყვეტით მთავრდება. ამრიგად, გაჭიმვის როგორც პირველ, ასევე მესამე სტადიაზე ნიმუშს მთელ თავის სიგრძეზე ერთი და იგივე განივკვეთი აქვს, ხოლო მეორე სტადიაზე სხვადასხვა ნაწილში მისი სისქე ერთნაირი არ არის (წარმოიქმნება „ყელი“, ზოგჯერ ერთდროულად—რამდენიმე „ყელი“).

„ყელის“ სტრუქტურისა და მასალის თვისებათა კვლევა გვიჩვენებს, რომ იგი საწყისი ნიმუშისაგან მაღალი მოწესრიგებით განსხვავდება. კრისტალური სტრუქტურის ელემენტები აღმოჩნდება ორიენტირებული ერთი მიმართულებით. თუ „ყელისაგან“ ახალ ნიმუშს გამოვჭრით და მას პირველადი გაჭიმვის მიმართულების პერპენდიკულარულად გავჭიმავთ, კვლავ წარმოიქმნება „ყელი“. მაგრამ მასში კრისტალური უბნების განლაგება იგივე ნიმუშის სქელ უბნებში მათი განლაგების მიმართ პერპენდიკულარული იქნება. ერთი განლაგებიდან მეორისაკენ გადასვლა „ყელის“ საზღვრებზე ნიმდინარეობს და თან ახლავს კრისტალური სტრუქტურის გარდაქმნა<sup>10,12,20</sup> (ნახ. 55).

ყველა ეს მოვლენა ნახტომისებურად მიმდინარეობს და საჭიროა ისინი განვიხილოთ, როგორც თავისებური ფაზური გარდაქმნები.

მაგრამ კარგად ცნობილი თერმოდინამიკური ფაზის ცნება კრისტალური პოლიმერული სისტემების შემთხვევაში დიდ სიფრთხილეს საჭიროებს. საქმე იმაშია, რომ თუმცა თერმოდინამიკა თვით არ განიხილავს ატომების ან მოლეკულების აგებულებას და პროცესების მექანიზმს მხედველობაში არ ღებულობს, მაგრამ რეალურ სისტემებზე მათი გამოყენების შესაძლებლობა განისაზღვრება უკანასკნელთა სტრუქტურითა და მდგომარეობით, რადგანაც მათ უნდა დააკმაყოფილონ ზოგადი პირობები, რომლებიც თერმოდინამიკური ფარდობების გამოყვანის შემთხვევაშია მიღებული. მაგალითად, კლასიკური თერმოდინამიკა განიხილავს, როგორც ცნობილია, მხოლოდ სისტემებს, რომლებიც იმყოფება თერმოდინამიკურ წონასწორობაში და ამიტომ თერმოდინამიკური ტოლობების გამოყენება უწონასწორო სისტემებზე: ათვის (კერძოდ, სისტემებისათვის დაუმთავრებელი რელაქსაციური პროცესით) დაუშვებელია.

ანალოგიურ ფაზურ გარდაქმნათა განხილვა ითვის ცნება „ფაზის“ გამოყენებას მოითხოვს, რომელიც განისაზღვრება როგორც თერმოდინამიკური სისტემის ჰომოგენური ნაწილების ერთობლიობა, რომლებიც მასაზე დამოუკიდებელი ყველა თვისებით ერთნაირია. ეს განისაზღვრა მოითხოვს, რომ თერმოდინამიკური სისტემის ყოველი ნაწილი ჰომოგენური იყოს (თვისებათა ცვლილებაში უწყვეტობის გაწყვეტის ადგილი არ უნდა ჰქონდეს), ე. ი. ნებისმიერი ნივთიერების შემთხვევაში

შეიძლებაოდეს მისი ატომური და მოლეკულური აგებულების უგულვებლყოფა. სინამდვილეში, თუ, მაგალითად, ნიეთიერების რაოდენობა ძალიან მცირეა და ნაწილაკების დიდ რიცხვს არ შეიცავს, მაშინ ცხადია, არ შეიძლება ნიეთიერება მთლიანად (პომოგენურად) ჩავთვალოთ, რამდენადაც კარგავენ აზრს ისეთი ცნებები, როგორცაა მოცულობა, წნევა, ტემპერატურა, გაყოფის ზღვარი. ასეთ შემთხვევაში ნიეთიერების ასეთი მცირე რაოდენობა საჭიროა განვიხილოთ არა როგორც თერმოდინამიკური ფაზა, არამედ, როგორც დისკრეტულ ნაწილაკთა სისტემა.

თვლით ან ოპტიკური მიკროსკოპის საშუალებით ხილული დაბალმოლეკულური მონოკრისტალის ზომები იმდენად აღემატება ატომების, იონების ან მოლეკულების ზომებს, რომლებსგანაც იგი შედგება, რომ მაკროსკოპული თვისებების (მოცულობა, ტემპერატურა, დრეკადობის მოდული და ა. შ.) განხილვისას შეიძლება იგი მთლიანად ერთგვაროვნად მივიჩნიოთ. ასეთი კრისტალის ფაზური გარდაქმნისას, როგორც ცნობილია, სივრცითი მესრის ცვლილება ან რღვევა მიმდინარეობს. სტატისტიკური ფიზიკის მეთოდებით ნაჩვენები იყო, რომ კრისტალის შემთხვევაში სუფთა თერმოდინამიკური ცნებები (სითბოშემცველობა, შინაგანი და თავისუფალი ენერგია და სხვ.) შეიძლება კრისტალის სივრცითი მესრის სტრუქტურულ მახასიათებლებთან დაეკავშიროთ. აქედან წარმოიშვა წარმოდგენა კრისტალეში ფაზურ გარდაქმნებასა და მათი კრისტალური მესრის ცვლილებას შორის უწყვეტი კავშირის შესახებ. ჩვეულებრივი მონოკრისტალებისათვის ეს სრულიად სწორი წარმოდგენა, როგორც ცნობილია, მეტად არასაკმარისი ან მცდარიც ხდება ძალიან მცირე კრისტალურ წარმონაქმნებზე გადასვლისას, რომლებიც ატომების, იონების ან მოლეკულების მცირე რიცხვს შეიცავენ. ეს, უპირველეს ყოვლისა, იმიტომ ხდება, რომ ამ შემთხვევაში, როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, უკვე არ შეიძლება ფაზაზე ვილაპარაკოთ.

პოლიმერების შემთხვევაში, როდესაც მათში, ოპტიკურ მიკროსკოპში, ზოგჯერ კი თვლითაც ხილული, ძალიან დიდი ზომის ზემოლეკულური სტრუქტურები წარმოიქმნება, საჭიროა აგრეთვე პომოგენობის ცნების მეტად კრიტიკული გამოყენება. მთელ რიგ შემთხვევებში კი, ვთვლით რა ასეთ სხეულს ძალიან რთულ არაერთგვაროვან სისტემად, მასზე უარი უნდა ვთქვათ. დაუშვებელია აგრეთვე ზემოლეკულური სტრუქტურების ცალკეული ელემენტების, როგორც პომოგენური სისტემების, განხილვა, რამდენადაც ზემოთ აღწერილი კრისტალიზაციის პროცესის მრავალსაფეხურებრიობას თავის შედეგად ასეთი ელემენტიდან ნებისმიერის არაერთგვაროვნება გააჩნია (ყველაზე მცირე — კრისტალურ დასტებადღეც კი, რომლებიც, მათი ძალიან მცირე სიდიდის გამო, კიდევ შეიძლება განვიხილოთ როგორც ერთგვაროვანთან ახლო მდგომი).

ამიტომ პოლიმერებში ფაზური გარდაქმნის პრობლემის კვლევის ორი გზა არსებობს: ან უნდა მივიჩნიოთ ფაზურ გარდაქმნებად მხოლოდ დასტებში სივრცითი მესერის ცვლილება და ზემოლეკულური სტრუქტურების გარდაქმნების აღწერისათვის შემოვიტანოთ სრულიად ახალი ცნებები, ანდა პოლიმერების თავისე-

ბურეების გათვალისწინებით ვაფართოვთ კრისტალიზაციის ფაზური გარდაქმნებისა და სხვა ცნებების შინაარსი. ამავე დროს გავითვალისწინოთ პოლიმერების თავისებურებანი და ჩაერთოთ ამ ცნებებში ზემოლექულური სტრუქტურების წარმოქმნისა და გარდაქმნის ყველა პროცესი. რამდენადაც მთელი რიგი ძირითადი თვისებები, რომლებიც უშუალოდ დაკავშირებულია ფაზურ მდგომარეობასთან (მაგალითად, სიმკვრივე, მაკრომოლეკულების მოწესრიგების ხარისხი, ე. ი. ეგრეთ წოდებული კრისტალურობის ხარისხი და ბევრი სხვა). ზემოლექულური სტრუქტურების განვითარებისას ცვლილებას განიცდის, ამიტომ მკვლევარების უმრავლესობა აღნიშნული ტერმინების გაფართოებული განმარტებით სარგებლობენ. ზემოთ ნათქვამიდან გამომდინარეობს თერმოდინამიკური ფარდობების ხმარების შეტად კრიტიკული აუცილებლობა, რომლებიც დაბალმოლეკულური კრისტალური სხეულებისათვის უცილობლადაა გამოყენებული. მაგრამ პოლიმერული კრისტალურა სხეულებისათვის ყოველთვის არ არის სწორი.

ყოველივე ამის შესაბამისად, პოლიმერის კრისტალიზაციად უნდა გვესმოდეს მოლეკულური სტრუქტურის მოწესრიგების მრავალსაფეხურებრივი პროცესი, რომელიც იწყება მაკრომოლეკულების დასტებში სივრცითი მესრის წარმოქმნითა და ნაწილაკების ორგანიზაციის ნებისმიერ საფეხურზე მონოკრისტალების ან სფეროლიტური ფირფიტებისა და მსგავსი მსხვილი ზემოლექულური სტრუქტურების წარმოქმნით მთავრდება.

შესაბამისად, რეკრისტალიზაციად მაკრომოლეკულების კრისტალურ დასტებში სივრცითი მესრის მხოლოდ ცვლილება კი არა, არამედ მასში კრისტალური პოლიმერის ზემოლექულური სტრუქტურის ყველა ან ნებისმიერი ცალკეული საფეხურის ცვლილება უნდა გვესმოდეს.

ამ განსაზღვრების თანახმად, ზემოლექულური სტრუქტურის ცვლილება, რომელიც კრისტალური პოლიმერის ნიმუშის გაკივივისას მიმდინარეობს („ყელის“ წარმოქმნა), უნდა იყოს განხილული, როგორც რეკრისტალიზაციის პროცესი. სინამდვილეში, გარე მექანიკური ძაბვის მოქმედებით გაკივივისას მიმდინარეობს ზემოლექულური სტრუქტურების რიგის ან ყველა საფეხურის რღვევა და მათი კვლავ წარმოქმნა, ან უშუალოდ დეფორმაციის პროცესში, ან მისი დამთავრების შემდეგ, ე. ი. ერთი ან მრავალსაფეხურებრივი ღლობა და კრისტალიზაცია მიმდინარეობს.

საჭიროა განსაკუთრებულად განვიხილოთ რეკრისტალიზაციის სხვადასხვა საფეხურები. თუ მსხვილი ზემოლექულური სტრუქტურები (სფეროლიტული ფირფიტები და ლენტები, სფეროლიტები) გაკივივისას უბრალოდ იშლება უფრო წვრილ წარმონაქმნებად, რომლებიც ორიენტირდება ძალათა ველში და სხეულის დაძაბული მდგომარეობის შესაბამისად შემდგომ კვლავ იზოდება ამა თუ იმ სიჩქარით, მაშინ უფრო წვრილ უბნებს (ფურცლები, ლენტები) გაკივივის მიმართულების მიმართ მათი განლაგების მიხედვით შეუძლიათ სხვადასხვაგვარად მოქცნენ. იმ შემთხვევაში, თუ მექანიკურ ზემოქმედებას არა აქვს ადგილი, ასეთი კრისტა-

ლური უბნის მდგომარეობა მის განლაგებაზე არ არის დამოკიდებული. ერთდერძიანი ძაბვის მოდებისას მდგრადობაში წარმოიქმნება სხვაობა, რომელიც გაჭიმვის მიმართულებასა და კრისტალურ უბნებში მაკრომოლეკულების განლაგების მიმართულებას შორის კუთხის სიდიდებზეა დამოკიდებული. თუ კუთხე ნულთან ახლოსაა, მაშინ კრისტალური უბანი უფრო მდგრადია და მისი ლლობის ტემპერატურა მეტია, რადგან გარე ძალა მაკრომოლეკულების ერთმანეთისაგან მოწყვეტას, ე. ი. სითბური მოძრაობის გავლენით კრისტალური უბნის ნგრევას ხელს უშლის. თუ კუთხე ახლოსაა 90°-თან, კრისტალური უბანი არამდგრადი ხდება, რადგან მექანიკური ძაბვის (რომელიც ისწრაფვის ჯაჭვური მოლეკულაში ერთმანეთს მოწყვეტოს) გაძლიერებასთან ერთად ლლობის ტემპერატურა კლებულობს. ე. ი. ხელს უწყობს ლლობას. ამიტომ ძაბვის გარკვეული სიდიდის მიღწევისას მიმდინარეობს სივრცითი მესრის ცვლილება (გადაღობა), რომელსაც ყველაზე უფრო სტაბილური ორიენტაციის — ახალი კრისტალური უბნის, წარმოქმნამდე მივყავართ.

ამრიგად, რეკრისტალიზაცია ყველა მის სადებურზე მოითხოვს ძაბვის გარკვეულ მნიშვნელობებს, რომელთა მიღწევის შემდეგ რჩება სტრუქტურის ცვლილება იმისაგან დამოუკიდებლად, თუ ზემოლეკულოური სტრუქტურის რამდენ საფეხვოს ეხება ეს ცვლილება. ყოველ კონკრეტულ შემთხვევაში მყარდება საწინააღმდეგო კრიტიკული ძაბვა, რომლის მიღწევისას მიმდინარეობს „ყელის“ წარმოქმნა, ე. ი. დიდი დეფორმაციების განვითარება და ორიენტირებული მდგომარეობის წარმოქმნა.

ეს ძაბვა, რომელსაც რეკრისტალიზაციის ძაბვას უწოდებენ (აგრეთვე იძულებითი მაღალელასტიკურობის ზღვარს, თუკი დიდი დეფორმაციების განვითარების მექანიზმის სპეციფიკურობას არ აღვნიშნავთ). პოლიმერული სხეულის მნიშვნელოვან მექანიკურ მახასიათებელს წარმოადგენს. იგი, ბუნებრივია, პოლიმერში განვითარებული ზემოლეკულოური სტრუქტურების ტიპსა და ფარდობაზეა მკვეთრად დამოკიდებული. ამიტომ, ერთი და იგივე პოლიმერის ორი ნიმუშისათვის, რომლებმაც წარსულში სხვადასხვა სითბური, მექანიკური და სხვა ფიზიკური ზემოქმედება განიცადეს, კრისტალიზაციის ძაბვა შეიძლება მეტად განსხვავებული იყოს.

თუ ნიმუშს „ყელის“ წარმოქმნის შემდეგ განვტიერთავთ, დეფორმაცია, რომელიც მეორე სტადიაზე ვითარდება, უცვლელი დარჩება მაშინ, როდესაც დეფორმაცია, რომელიც პირველ და მესამე სტადიაზე ვითარდება, ამა თუ იმ სიჩქარით რელაქსირდება. მეორე სტადიაზე განვითარებული დეფორმაციის შემცირება და ნიმუშის საწყისი ზომების აღდგენა მხოლოდ ლლობის ტემპერატურასთან ახლო ტემპერატურამდე გახურებისას არის შესაძლებელი, როდესაც ჯაჭვური მოლეკულები კვლავ შეიძენენ ძვარდობასა და დახვევის უნარს.

ამრიგად, „ყელის“ გაქმნა სხვა არაფერია, თუ არა კრისტალურ მდგომარეობაში მყოფი პოლიმერის იძულებითი მაღალელასტიკური დეფორმაციის განვითარება, რის გამოც მისი სტრუქტურის ელემენტების ახალი ორი-



ენტრიბული განლაგება ფიქსირდება. რეკრისტალიზაციის ნიმუშის მთლიანობის შენარჩუნებისათვის, ისევე როგორც მინისმაგარი პოლიმერის იძულებითი მაღალელასტიკურობისათვის, აუცილებელია, რომ ჯაჭვური მოლეკულების სიგრძე საკმაოდ დიდი იყოს. გარდა ამისა, აუცილებელია აგრეთვე სიმტკიცესა და რეკრისტალიზაციის გამომწვევი ძაბვის სიდიდეს შორის განსაზღვრული შეფარდება. ტემპერატურის შემცირებისას რეკრისტალიზაციისათვის საჭირო ძაბვა იზრდება და როდესაც იგი სიმტკიცის ტოლი სდება, „ყელის“ წარმოიქმნის ან განვითარების პროცესში ნიმუშები იმსხვრევა. ტემპერატურის ზემდგომ შემცირებისას მსხვრევას გაჭიმვის პირველ სტადიაზე აქვს ადგილი და „ყელი“ არ წარმოიქმნება. რამდენადაც სხვა ტოლი პირობებისას სიმტკიცე მოლეკულური წონის ზრდისთან ერთად მატულობს, იმდენად მაღალმოლეკულურ პოლიმერპოლიმერს შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე გააჩნია რეკრისტალიზაციის უნარი, რასაც დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს.

საჭიროა აღინიშნოს, რომ კრისტალურ მდგომარეობაში პოლიმერების პრაქტიკული გამოყენებისას მოლეკულური წონის გაზრდა ზოგჯერ არასასურველია. სიმაღალე მაღალმოლეკულური პოლიმერპოლიმერის ღირებულების ტემპერატურა პრაქტიკულად მოლეკულურ წონაზე არ არის დამოკიდებული, რადგან კრისტალური მესხვის თვისებები მაკრომოლეკულის მთლიანი სიგრძით კი არა, არამედ სეკუნდის ძირადობის სიდიდით განისაზღვრება. ამიტომ დნობის შემდეგ, როდესაც პოლიმერი ამორფული ხდება, იგი აღმოჩნდება ან ბლანტდენად ან მაღალელასტიკურ მდგომარეობაში\*, იმისდამხედვეთ, დენადობის ტემპერატურა დნობის ემპირატურაზე ნაკლებია თუ მეტია. თუ დენადობის ტემპერატურა დაბლა ძვეს, მაშინ პოლიმერი ღირებულების შემდეგ ბლანტდენად მდგომარეობაში აღმოჩნდება, თუ იგი მეტია, მაშინ პოლიმერი, როგორც კი გაღვდება, მაღალელასტიკურ მდგომარეობაში გადადის და მისი დენადობისათვის საჭიროა დამატებითი გახურება. შესაბამისად ძალიან დიდი მოლეკულური წონისას კრისტალური პოლიმერები ღირებულების გადადიან ბლანტდენადში კი არა, მაღალელასტიკურ მდგომარეობაში, რაც ნაკლებობის ფორმირებისათვის შეიძლება არააუელსაყრელია, რადგანაც დენადობის მნიშვნელობისათვის აუცილებელია დამატებითი გახურება. შეიძლება ჰქონიერ ცვლილება. მცდე მივიყენო. ამიტომ პოლიმერებს, რომლებსაც კრისტალურ მდგომარეობაში იყენებენ და გადაამუშავენ ჩამოსხმათ ან სხვა ხერხებით, რომლებიც საჭიროებენ ბლანტი დინების განვითარებას, არ უნდა ჰქონდეთ ძალიან მაღალი მოლეკულური წონა.

### პოლიმერების ორინენტირებული მდგომარეობა

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, პოლიმერების დიდი დეფორმაციებისას კრისტალურ და მინისმაგარ მდგომარეობებში წარმოიქმნება როგორც ჯაჭვური

\* გამინების ტემპერატურა ყოველთვის კრისტალიზაციის ტემპერატურაზე ნაკლებია, რადგან სხვაგვარად კრისტალიზაცია არ შეიძლება მომხდარიყო.

მოლექულების, ასევე ზემოლექულური სტრუქტურის ელემენტების ორიენტირებული განლაგება. ამავე დროს, როგორც ამორფული, ასევე კრისტალური პოლიმერები იქნენ ბევრ დამახასიათებელ საერთო ნიშანს, რაც აუცილებელს ხდის განხილულ იქნას მათი ორიენტირებული მდგომარეობის თავისებურებანი.

ორიენტაცია შესაძლებელია ერთი მიმართულებით, სიბრტყეში და სხვ. ორიენტაცია სიბრტყეში ხორციელდება აფსკებში; ერთი მიმართულებით ორიენტაცია დამახასიათებელია ბოჭკოებისათვის, მაგრამ მას ხშირად აქვს ადგილი აფსკურ მასალებშიც.

მოლექულათა ორიენტაციისას ყოველთვის წარმოიქმნება სხვადასხვა მიმართულებით თვისებათა წორის განსხვავება, ე. ი. ანიზოტროპია. ბოჭკოებში გაკომული ჭაჭვეური მოლექულების ბოჭკოს ღერძის ვასწვრივ განლაგება მისი გაწყვეტის სიმტკიცის გადიდებასთან ერთად განიკვეთის მიმართულებით ბოჭკოს დასუსტებას იწვევს, რაც ბოჭკოს გახლეჩის სიადვილეში ვლინდება.

ბოჭკოს უნდა ახასიათებდეს გაწყვეტის დიდი სიმტკიცე და გარკვეული დრეკადობა. ბოჭკოს მდგრადი სიმტკიცის მიღწევისათვის აუცილებელია შეექმნათ ორიენტირებული სტრუქტურა, რომელსაც უნარი აქვს ხანგრძლივი დროის განმავლობაში უცვლელი დარჩეს. იმავე დროს ბოჭკოსათვის დრეკადი თვისებების მინიჭებისათვის აუცილებელია სტრუქტურული ელემენტების გარკვეული ძვრადობა. ამიტომ სხეულები, რომლებიც მცირედ ორიენტირებული მოლექულებისაგან შედგება, ვერ შეძლებენ ერთდროულად იყვნენ დრეკადი და მტკიცენი, რადგან მოლექულათა ყოველი ძვრადობა მაშინვე მიჯვავებს ორიენტაციის დაკარგვამდე და შესაბამისად, მოცემული მიმართულებით სიმტკიცის შემცირებამდე. მცირე მოლექულების ორიენტაციის ფიქსირებისას სხეული მყარი და მცირედ დეფორმირებადი ხდება. ლუნესუნარიანი მაკრომოლექულებისა და მათი დასტებისაგან შემდგარ პოლიმერებში შესაძლებელია ამ ურთიერთსაწინააღმდეგო მოთხოვნების შეხამება.

ამორფულ პოლიმერებში მოქნილი ჭაჭვეური მოლექულების უბნების გადაჯვადების პროცესები ამ უბნების ზომების მიხედვით სხვადასხვა სიჩქარით ვითარდება. ამიტომ ყოველ პოლიმერში ერთდროულად სხვადასხვა სიჩქარის რელაქსაციური პროცესი მიმდინარეობს. თუ მაკრომოლექულებისა და მათი დასტების ორიენტირებას იმდაგვარად ვწარმოებთ, რომ მათი დეზორიენტაციისათვის საჭირო იქნება ნელი რელაქსაციური პროცესების განვითარება, მაშინ მსგავსი ორიენტაცია საკმაოდ მდგრადი აღმოჩნდება. დრეკადი თვისებების შექმნისათვის ერთდროულად შეიძლება რელაქსაციის სწრაფი პროცესების გამოყენება, რომლებიც ჭაჭვეური მოლექულების. მცირე უბნების ძვრადობასთანაა დაკავშირებული. ამავე დროს ჭაჭვეური მოლექულების სულ უფრო დიდი მონაკვეთები უკვე წინასწარ იქნება ბოჭკოში ორიენტირებულ მდგომარეობაში მაშინ, როდესაც მცირე უბნები

(იგივე ყველაზე დიდ მონაკვეთებში) შეიძლება რამდენადმე გადაინაროს ორიენტაციის მიმართულებიდან.

ბოჭკოს გაკიშვისას მცირე მონაკვეთების სწრაფი ორიენტაციის ხარჯზე ადგილი ექნება მაკრომოლეკულების დიდი მონაკვეთების სწრაფ გასწორებას, ე. ი. წარმოიქმნება დეფორმაცია. ბოჭკოში მცირე დეფორმაციისასაც კი მიღწეულ იქნება მაღალი ორიენტაცია, ე. ი. დიდი გაგლეჯითი სიმტკიცე. ძაბვის მოხსნის შემდეგ მოხდება მცირე მონაკვეთების სწრაფი დეზორიენტაცია, ე. ი. ბოჭკოს შემცირება, როდესაც ადგილი აქვს ქაჭვერი მოლეკულების დიდი მონაკვეთების ნელ დეზორიენტაციას ორიენტაციის შენარჩუნებით. ამრგავლ. ბოჭკო მდგრად სიმტკიცესა და დრეკად თვისებებს შეიძენს.

ორიენტირებულ კრისტალურ პოლიმერებში სიმტკიცე და დრეკადობა ასევე ადვილად შენამებულია. კრისტალური პოლიმერული სხეულების სპეციფიკური აგებულების წყალობით, რომლებშიც მაღალმოწესარაგებულ სხვადასხვაგვარ კრისტალურ უბნებთან ერთად მცირედმოწესარაგებელი უბნებაცაა, დაბალმოლეკულურ კრისტალურ სხეულებთან შედარებით მათი გაზრდილი დრეკადობა იქნა მიღწეული. სტრუქტურის კრისტალურ ელემენტების ორიენტაცია უზრუნველყოფს ორიენტაციის მიმართულებით მაღალ სიმტკიცეს. ორიენტაციის მდგრადობა კი მაღალწევა კრისტალური მდგომარეობის თავისებურებათა წყალობით, რომელიც კრისტალურ უბნებში მათი ურთიერთკავშირის გამო არ დაუშვებს მაკრომოლეკულების დეზორიენტაციას.

მოვლენათა კომპლექსი, რომლებიც განაპირობებს პოლიმერის მოლეკულების ორიენტაციას, მკვიდროდაა დაკავშირებული რელაქსაციურ მოვლენათა კომპლექსთან. ამიტომ ორიენტაციისა და დეზორიენტაციის პროცესები ძალთა მოდების იჩქარეებას. მათი მოქმედების ხანგრძლივობისა და სხვა ფიზიკური და ფიზიკურ-ქიმიური ფაქტორების მიმართ მკუთხდ მგრძობიარება, პირველ რიგში პოლიმერში სხვა ნივთიერებების შეყვანისადმი, მაგალითად, გამხსნელების, ე. ი. პლასტიფიკაციისადმი. კარგად ორიენტირებულმა პოლიმერმა განსაზღვრულ პირობებში (მაგალითად, გახურებისას, გაჭირვებისას და ა. შ.) შეიძლება სწრაფად დაკარგოს თავისი ორიენტირებული მდგომარეობა.

## პოლიმერების სიმტკიცის ბეჰავიორული-დროითი დამოკიდებულება

აქამდე დაწვრილებით მხოლოდ პოლიმერული სხეულების დეფორმაციისადმი უნარი იყო განხილული. მაგრამ დაძაბულმა პოლიმერმა შეიძლება განიცადოს არა მარტო დეფორმაცია, არამედ დაანგრეს კიდევაც. ამიტომ ფართოდ გავრცელებულია ძაბვის სიდიდეთა განსაზღვრის მეთოდები, რომელთა დროსაც სხვადასხვა ტიპის დეფორმაციის პირობებში სხეულის ნგრევა მიმდინარეობს. შესაბამისად აპბოვენ სიმტკიცეზე გაკვივისას, კემმეისას და ა. შ. ამასთან ერთად, როგორც

ს. ნ. ჟურკოვმა<sup>17-19</sup> გვაჩვენა, საერთოდ რომ ვილაპარაკოთ, ძაბვითა ასეთი კრიტიკული მნიშვნელობები არ არსებობს.

აღმოჩნდა, რომ პოლიმერის მექანიკური ნგრევა—ეს რთული პროცესია, რომელიც დროში ვითარდება და რომლის საჩქარე ტემპერატურასა და ძაბვის სიღრმეზე დამოკიდებული.

ამიტომ არ შეიძლება ვთქვათ, როგორც ეს ფართოდაა გავრცელებული, რომ მოცემული პოლიმერის სიმტკიცე კვადრატულ სანტიმეტრზე მოსული კილოგრამებზე გარკვეული რიცხვის ტოლია. ასეთ შემთხვევებში ნაჩვენებ სიდიდეს ჩვეულებრივ მხოლოდ ის აზრი აქვს, რომ გამოცდის ტემპერატურისას დეფორმაციის მოცემული საჩქარისა და ამ პირობებისათვის დამახასიათებელი (რელაქსაციის გამო) ძაბვის დეფორმაციისაგან დამოკიდებულებისას ძაბვის აღნიშნული სიდიდის მიღწევასას სხელი ინგრევა.

უსათუოდ სწორი და უფრო შინაარსობრივი იქნება მივითხოვთ პოლიმერული ნაბუშის ხანგამძლეობაზე, რომელიც იზოთერმულ პირობებში მუდმივი მოცემული ძაბვის მოქმედების ქვეშ იმყოფება. ბევრი პოლიმერის დაწვრილებითმა გამოკვლევამ გვიჩვენა, რომ ხანგამძლეობასა  $\tau$  (ე. ი. დაძაბული სხეულის არსებობის ხანგრძლივობა მის ნგრევამდე), ძაბვასა  $\sigma$  და აბსოლუტურ ტემპერატურას  $T$  შორის შედარებით მარტივი დამოკიდებულება არსებობს:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT}}$$

სადაც  $\tau_0$ —მუდმივაა, რომელიც ყველა მასალისათვის  $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$  წმ;  $U_0$  და  $\gamma$ —მოცემული პოლიმერისათვის დამახასიათებელი კონსტანტებია;

$R$ —აირის მუდმივა.

სიდიდე  $U_0$  მაკრომოლეკულის მთავარ ჯაჭვში ქიმიური ბმის ენერჯიის ტოლი აღმოჩნდა, ე. ი. სიდიდეა, რომელიც დაახლოებით რამდენიმე ათეული კკალ/მოლია. კონსტანტა  $\gamma$  მნიშვნელობა, რომელიც ახასიათებს ძაბვის გავლენას ხანგამძლეობაზე (რაც მეტია ძაბვა, მით ნაკლებია ხანგამძლეობა), როგორც აღმოჩნდა, პოლიმერული სხეულის ფიზიკური სტრუქტურის ნებისმიერი ცვლილებისადმი (ორიენტაციის, კრისტალიზაციის, გაჯირჯეებისა და სხვ.) ძალიან მგრძობიარეა. ამიტომ კონსტანტას  $\gamma$  სტრუქტურულ-გარძნობიერ კონსტანტას უწოდებენ.

ს. ნ. ჟურკოვის მიერ არც თუ ისე დიდი ხნის წინათ ჩატარებულმა გამოკვლევებმა გვაჩვენა, რომ დაძაბული პოლიმერის ნგრევის პროცესი სხვა არაფერია თუ არა პოლიმერის დერმოდესტრუქციის პროცესი, რომელიც მექანიკური ძაბვების მაქმელებათაა დაჩქარებულია. ამრიგად, იმ შემთხვევაში, როდესაც ძაბვა არ მოქმედებს, ხანგამძლეობა მხოლოდ თერმოდესტრუქციით განისაზღვრება და ტოლია

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0}{kT}}$$

ეს გამოსახულება ნათლად გვიჩვენებს, რომ სიდიდე  $U_0$  პოლიმერის თერმული დესტრუქციის აქტივაციის ენერგიას წარმოადგენს. ცხადია, რომ რაც უფრო დაბალია ტემპერატურა, მით უფრო ნელა მიმდინარეობს თერმოდესტრუქცია, ხოლო საკმაოდ დაბალი ტემპერატურებისას (მაგალითად, ოთახის ტემპერატურაზე) იგი შეიძლება სრულიად შეუმჩნეველი გადგეს. მექანიკური ძაბვის მოღობა ამცირებს აქტივაციის ენერგიას  $\gamma\sigma$  სიდიდით და ძაბვის საკმაოდ მაღალი მნიშვნელობისას შეუძლია ნებისმიერად დაჩქაროს თერმოდესტრუქციის პროცესი. ამიტომ მიმდინარეობს მაკრომოლეკულაათა სწრაფი დაშლა და ნიმუშის წყვეტა.

სიმტკიცის ტემპერატურულ-დროითი და ოკიდებულების ფიზიკურად ნათელი სურათის შექმნა პოლიმერების ფიზიკის დიდ მიღწევას წარმოადგენდა. მაგრამ პრაქტიკული მიზნებისათვის არა მარტო იზოთერმულ პირობებში მუდმივი ძაბვის მოქმედებისას ხანგამძლეობის ძაბვასა და ტემპერატურაზე დამოკიდებულების ცოდნაა აუცილებელი, არამედ შეეძლოთ სხვა ამოცანების გადაწყვეტა, მაგალითად, ცვლადი ძაბვების მოქმედების პირობებში, რომელიც ნებისმიერ კონკრეტულ შემთხვევაში იცვლება, როცა მუდმივი ხანგამძლეობისას და დეფორმაციის განსაზღვრულ რეჟიმზე განვსაზღვროთ ძაბვის სიღრმე წყვეტის მომენტსა. აქედანდ თეორიის მდგომარეობა საშუალებას გვაძლევს ასეთი ტიპის ბევრი ამოცანა ამოვსინათ, თუ ცნობილია კონსტანტები  $U_0$  და  $\gamma$ .

დასასრულ შეიძლება აღვნიშნოთ, რომ სიმტკიცის ტემპერატურულ-დროითი დამოკიდებულება არ წარმოადგენს პოლიმერების განსაკუთრებულ თავისებურებას. მას ადგილი აქვს სხვა ტიპის მასალებისათვისაც, მაგრამ განსხვავდება რღვევის პროცესის მექანიზმით (მაგალითად, კრისტალების დაშლის პროცესითაა განპირობებული მეტალების რღვევა, რაც სუბლიმაციის ენერგიას ტოლი  $U_0$  სიდიდის მნიშვნელობაში ვლინდება). მაგრამ სიმტკიცის ტემპერატურულ-დროითი დამოკიდებულება პოლიმერებს სხვა მასალებთან შედარებით განსაკუთრებით მკვეთრად აქვთ გამოსახული და ამიტომ დიდ მნიშვნელობას იძენს.

## ლიტერატურა

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1950.
2. Кобеко П. П., Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
3. Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
4. Тредлоар Л., Физика упругости каучука, Издательство, 1953.
5. Тобольский С., Свойства и структура полимеров, Изд. "Химия", 1964.
6. Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, Издательство, 1963.
7. Александров А. П., Лазуркин Ю. С., ЖТФ, 9, 1239 (1959).

8. Лазуркин Ю. С., ЖТФ, 9, 1261 (1939).
9. Бреслер С. Е., Френкель Я. И., ЖЭТФ, 9, 1004, (1939).
10. Каргин В. А., Соголова Т. И., ЖФХ, 23, 530 (1949); 27, 1039, 1268, 1215, 1325 (1954), 29, 469 (1955).
11. Каргин В. А., Соголова Т. И., ДАН СССР, 108, 662 (1956), в сб. „Проблемы физической химии“, вып. I, Госхимиздат, 1958, стр. 18.
12. Каргин В. А., Соголова Т. И., Надарейшвили Л. И., Высокомолекуляр. соед., 6, 165, 169 (1964).
13. Соголова Т. И., Слонимский Г. Л., Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 6, № 4, 389 (1961).
14. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., ЖФХ, 23, 563 (1949); Усп. хим., 24, 785 (1965).
15. Манделькери Л., Усп. хим., 27, 193 (1958).
16. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л., Коллоид. ж., 10, 131 (1957).
17. Журков С. Н., Вестник АН СССР, II, 75 (1957).
18. Журков С. Н., Томашевский Э. Е., в сб. „Некоторые проблемы прочности твердого тела“, Изд. АН СССР, 1959, стр. 68.
19. Журков С. Н., Абасов С. А., Высокомолекуляр. соед., 3, 441, 451 (1961).
20. Соголова Т. И., Механика полимеров, № 1, 5 (1965).

## ქვეყნობის უწყვეტი ცნობები პოლიმერების ხსნარებში

პოლიმერების ხსნარობა. პარამეტრები

პოლიმერებს დაბალმოლეკულურ ნივთიერებებში გახსნის უნარი აქვთ. წარმოქმნილ ხსნარებში თერმოდინამიკური წონასწორობის დამყარების შემდეგ პოლიმერის მაკრომოლეკულები გამხსნელის მოლეკულებთან ისე არიან შერეული, როგორც ჩვეულებრივ დაბალმოლეკულურ ხსნარებში. მაგრამ მაკრომოლეკულების დიდ ზომებს ხსნარების თვისებებში რიგი თავისებურებები შეაქვთ და განსწის პროცესს სახეს უცვლიან. ხსნარებში დიდი ნაწილაკების არსებობის შედეგად ასეთი ხსნარები იძენენ ზოგიერთ თვისებებს, რომლებიც დამახასიათებელია კოლოიდური ხსნარებისათვის (უპირველეს ყოვლისა, მემბრანაში გასვლის უუნარობა).

ამავე დროს უნდა აღინიშნოს, რომ გაუწონასწორებელ პირობებში პოლიმერების ხსნარებს შეუძლიათ დიდად მიუახლოვდნენ ლიოფობური კოლოიდების ხსნარებს, ხოლო უხსნად გარემოში დისპერგირებისას მათგან არაფრით არ განსხვავდებიან (ასეთ კოლოიდურ ხსნარებს წარმოადგენენ, მაგალითად, ლატექსები). აქ განვიხილავთ მხოლოდ პოლიმერების კვშმარიტი გახსნის პროცესებს და მიღებული ხსნარების თვისებებს.

პოლიმერისა და გამხსნელის მოლეკულათა ურთიერთშერევა ყოველთვის მიმდინარეობს თავისუფალი ენერგიის შემცირებით და თერმოდინამიკურად არ განსხვავდება ნებისმიერი დაბალმოლეკულური ნივთიერების გახსნის პროცესისაგან. აუცილებელია მხოლოდ მხედველობაში მივიღოთ, რომ პოლიმერის გრძელი მოქნილი მოლეკულების გამხსნელის მცირე მოლეკულებთან შერევის ენტროპია განსხვავდება შერევის იდეალური ენტროპიისაგან და მით უფრო მეტად, რაც უფრო მოქნილია პოლიმერის მოლეკულა. ამ განსხვავების მიზეზი იმაში მდგომარეობს, რომ მოქნილობის შედეგად ჩაკვეთი მოლეკულების ცალკეული ნაწილები მოძრაობენ ხსნარში გარკვეული დამოკიდებულებით და ამიტომ თითოეული გრძელი მაკრომოლეკულა რამდენიმე მცირე მოლეკულის ეკვივალენტურია. ამით არის

ვაშფველი ოსმოსური წნევის მნიშვნელობების აწევა, ხსნარზე გამხსნელის ორთქლის ღრეკადობის დაწევა და პოლიმერების ხსნარების თერმოდინამიკურ თვისებებთან სხვა გადახრები იდეალური ხსნარების თვისებებისაგანა 1,3-7.

მაგრამ ხსნარების საკმაოდ განზავეებისას ეს გადახრები მცირე ხდება და ამიტომ ძლიერ განზავეებული (თორითულად უსასრულოდ განზავეებული) პოლიმერების ხსნარებისათვის შესაძლებელი ხდება იდეალური ხსნარების კანონების გამოყენება (მაგალითად, ვანტ-ჰოფის კანონი, რაულის კანონი). ამ გარემოებით სარგებლობენ პოლიმერების მოლეკულური წონების განსაზღვრავად.

რამდენადაც გამხსნელის მოლეკულების ძერადობა ბევრად აღემატება გრძელი მაკრომოლეკულების ძერადობას, ამიტომ ხსნარობის პირველ სტადიაზე ადგილი აქვს გამხსნელის შეღწევას პოლიმერის სიღრმეში, რააც თან ახლავს მისი მოცულობის მნიშვნელოვანი გადიდება. მაგრამ მოცულობის მრავალჯერადი ცვლილების მიუხედავად პოლიმერი მხოლოდ ნაწილობრივ თაეის ფორმას. ეს მივლენს, რომელიც გაჯირჯეების სახილწოდებითაა ცნობილი, წარმოადგენს ხსნარობის პირველ სტადიას. თუ დაძალინულად ნივთიერება, რომელშიც გაჯირჯეება პოლიმერი, მხოლოდ შეზღუდულად ხსნადია პოლიმერში, მაშინ ასეთი გაჯირჯეებული მდგომარეობა შეიძლება იყოს თერმოდინამიკურად წონასწორული, ე. ი. გარკვეული დროის შემდეგ გაჯირჯეებული პოლიმერი პოლიმერის ხსნართან წონასწორობაში აღმოჩნდება. ამავე დროს ეს ხსნარს საკმაოდ ძერადობის უნარი გააჩნია. თუკი უსაძალინეულად ნივთიერების ხსნადობა პოლიმერში განსაზღვრულია, მაშინ გაჯირჯეების შემდეგ თანდათან ხდება ჯაჭვური მოლეკულების ერთმანეთისაგან შემდგომი დაცილება და მათი დიფუზია გამხსნელში, რომლის შედეგად წარმოიქმნება პოლიმერის ერთგვაროვანი ჰემარიტი ხსნარი.

სივრცითი პოლიმერები მოლეკულათშორისი ბმების მცირე რიცხვით შესაბამის გამხსნელებში გაჯირჯდება, სუფთა გამხსნელთან წონასწორობაში რჩება. ეს კი გამოწვეულია იმით. რომ პოლიმერის მაკრომოლეკულებს არ შეუძლიათ ხსნარში გადასვლა, რადგან სხვა ჯაჭვურ მოლეკულებთან ერთად დაკავშირებული არიან ერთიან ბადისებურ სტრუქტურაში. გაჯირჯეებული ბადისებური პოლიმერის წონასწორული მდგომარეობა მაშინ დადგება, როდესაც გაჯირჯეების შედეგად გაჭიმული ჯაჭვური მოლეკულების ბაღე, ცდილობს რა შემცირებას (ბადის გაჭიმვა— მალალელატოკური დეფორმაცია!), წინააღმდეგობას უწევს ბაღეში გამხსნელის შემეცველობის გადიდებას.

### პოლიმერების კონცენტრირებული ხსნარების თერმოდინამიკები

პოლიმერების უზარმაზარი სიბლანტის შედეგად მათი მცირედკონცენტრირებული ხსნარები ძალიან დიდ სიბლანტით ხსნადდება. გამხსნელის 20—30 წონითი % შემცველი ხსნარები თაეისი მექანიკური თვისებებით საწყის პოლი-



მერებს უახლოვდებიან. თავისი თვისებებით ასეთი ხსნარი პოლიმერისაგან ძირითადად იმით განსხვავდება, რომ გამხსნელის შემკველობის გადიდებასთან ერთად გამრეზვისა და დენალობის ტემპერატურები დაბლა იწევს. მაგრამ ამასთან, სხვა თვისებებიც რამდენადმე იცვლება.

ამგვარი ხსნარები უფრო რბილი და პლასტიკურებია, ვიდრე გამოსავალი პოლიმერები, საიდანაც წარმოდგა პოლიმერებში შეყვანილი დაბალმოლეკულური ნივთიერებების სახელწოდებები: მარბილებლები ანუ პლასტიფიკატორები.

პლასტიფიკატორის დიდი რაოდენობით დამატებისას სისტემის სიმტკიცე მნიშვნელოვნად კლებულობს, რაც ხშირად პრაქტიკულად მნიშვნელოვან შემთხვევებში ზღუდავს პლასტიფიკატორის დოზირებას.

გამხსნელის მნიშვნელოვანი რაოდენობით შეყვანა პოლიმერის ხსნარს ტემპერატურათა საკმაოდ ფართო ინტერვალში საკმაოდ დენალობას ანიჭებს. ასეთ ხსნარებს წარმოადგენს სხვადასხვა ლაქები და წებოები. მაგრამ სუფთა პოლიმერებთან შედარებით ამ მეტად მოძრავ სისტემებში შენარჩუნებულია მაღალელასტიკური თვისებებისა და რელაქსაციური მოვლენების მთელი კომპლექსი, მხოლოდ იმ განსხვავებით, რომ ამ პროცესების სიჩქარეები მნიშვნელოვნად დიდია. მაღალელასტიკურ ოვისებათა ერთ-ერთი გამოვლინებაა ასეთი სისტემების სიბლანტის წინასწარ მექანიკურ შემოჭმულებზე, მიღში დინების სიჩქარეზე და სხვა მსგავს ფაქტორებზე (ტიჰსოტროპიის მოვლენები, სტრუქტურული სიბლანტე) კარგად უზიარებელი დამოკიდებულება.

პოლიმერების კონცენტრირებული ხსნარების თვისებები წარმოადგენენ მნიშვნელოვან ინტერესს როგორც პოლიმერების ხსნარების მიღებისა და გადამამუშავების პროცესების გაგებისათვის, ასევე სხვადასხვა ნაკეთობებში პლასტაფიციური ბული პოლიმერების ყველაზე რაციონალური გამოყენებისათვის.

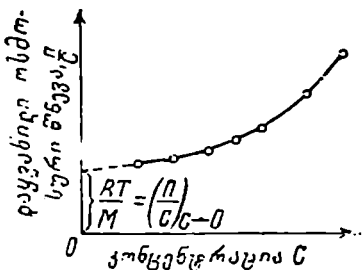
## პოლიმერების განუხვავადი ხსნარები. მოლეკულური წონების განსაზღვრა

გადადიდვართ რა პოლიმერების განუხვავებულ ხსნარებზე, უპირველეს ყოვლისა საჭიროა აღინიშნოს, თუ რა იგულისხმება გამოთქმაში „განუხვავებულ ხსნარი“. პირობითად მიღებულია განუხვავებულად ჩაეთვალოს პოლიმერების ისეთი ხსნარები, რომლებშიც პრაქტიკულად მაკრომოლეკულებს შორის დაჭაბებებს ადგილი არა აქვს. პოლიმერების მოლეკულების დიდი სიგრძისა და მოქნილობის გამო თითოეულ მოლეკულაზე მოსული მოცულობა, რომელშიც შესაძლებელია სხვა მოლეკულასთან მისი შეხვედრა, მოლეკულური წონის ზრდასთან ერთად სწრაფად იზრდება. ამიტომ პოლიმერების კონცენტრირებულ და განუხვავებულ ხსნარებს შორის ზღვარი მოლეკულურ წონაზეა დამოკიდებული და მოსაზღვრე კონცენტრაცია მით უფრო ნაკლებია, რაც უფრო მეტია პოლიმერის პოლიმერი-

ზაციის ხარისხი. პრაქტიკულად ეს საზღვარი ჩვეულებრივ დევს პოლიმერის კონცენტრაციის ზღვრებში პროცენტის ათეულიდან ასეულ ნაწილებამდე. განზავებული ხსნარების გამოკვლევით შეიძლება განვსაზღვროთ პოლიმერის მოლეკულური წონა და მოლეკულათა ფორმა, აგრეთვე მივიღოთ ზოგიერთი ცნობები მათი განტოტვის ხარისხისა და ხასიათის შესახებ.<sup>1,2,6.</sup>

აქ განვიხილავთ მხოლოდ მოლეკულური წონების განსაზღვრის უმნიშვნელოვანეს მეთოდებს, რომლებიც ხსნარების თვისებების შესწავლაზეა დაფუძნებული. მოლეკულური წონების განსაზღვრის სხვა მეთოდები — პოლიმერული მოლეკულების ბოლო ჯგუფებისა და თერმომექანიკური გაზომვების დახმარებით დენადობის ტემპერატურის მიხედვით, განხილულია გვ. 2:7 და 292.

ოსმოსური წნევის გაზომვით მოლეკულური წონის განსაზღვრა პოლიმერების ხსნარებისადმი ვანტ-ჰოფის კანონის გამოყენებაზეა დაფუძნებული:



$$\Pi = \frac{RT}{M} c$$

- სადაც  $\Pi$  — ოსმოსური წნევაა;  
 $R$  — აირის მუდმივა;  
 $T$  — აბსოლუტური ტემპერატურა;  
 $M$  — გახსნილი პოლიმერის მოლეკულური წონა;  
 $c$  — გახსნილი პოლიმერის კონცენტრაცია (გ/სმ<sup>3</sup>-ში).

ნახ. 56. პოლიმერის მოლეკულური წონის განსაზღვრა დაყვანილი ოსმოსური წნევის კონცენტრაციული დამოკიდებულების მიხედვით

რამდენადაც ეს კანონი გამოიყენება პოლიმერების ხსნარებისათვის უსასრულოდ დიდ განზავებაზე, რეალური ხსნარის გაზომილი ოსმოსური წნევა იდეალური

მნიშვნელობისაგან გარკვეული სიდიდით უნდა განსავაკებოდეს. განზავებისას ეს სიდიდე კონცენტრაციის კვადრატზე ნელა არ კლებულობს. ამიტომ ფარდობა  $\Pi/c$ , რომელსაც დაყვანილ ოსმოსურ წნევას უწოდებენ,  $RT/M$ -ის ტოლია მხოლოდ ზღვარში. ამ ზღვრული მნიშვნელობის საპონელად ზომავენ ოსმოსურ წნევას განზავებული ხსნარების რამდენიმე კონცენტრაციაზე და აგებენ  $\Pi/c$ -ს  $c$ -საგან დამოკიდებულების გრაფიკს. ნულოვან კონცენტრაციაზე ექსტრაპოლაციით პოულობენ საძიებელ სიდიდეს

$$\left(\frac{\Pi}{c}\right)_{c=0} \quad \text{ვ. ი.} \quad \frac{RT}{M}$$

რომელიც წარმოადგენს მონაკვეთს, მოკვეთილს ორდინატთა ღერძზე (ნახ. 56). ეს მეთოდი, ისევე როგორც პოლიმერების მოლეკულური წონების განსაზღვრის სხვა მეთოდები, გამოიყენება მოლეკულური წონების განსაზღვრულ ინტერვალში

მცირე მოლეკულური წონებისას პოლიმერის მოლეკულები გადიან ოსმომეტრის მემბრანაში და ამიტომ გაზომვის შედეგები დამახინჯებულია. ძალიან დიდი მოლეკულური წონებისას განზავებული ხსნარების ოსმოსური წნევა ძალიან მცირე ხდება იმისათვის, რომ შესაძლებელი იყოს მისი ზუსტი გაზომვა და სწორად ექსტრაპოლირება ნულოვან კონცენტრაციაზე. ამიტომ პრაქტიკულად ოსმომეტრული მეთოდით შეიძლება გავზომოთ მოლეკულური წონები  $2 \cdot 10^4$ -დან  $10^6$ -მდე

განსაკუთრებულ ინტერესს წარმოადგენს პოლიმერის მოლეკულური წონის განსაზღვრაზე მისი პოლიდისპერსიულობის გავლენის შესახებ საკითხის შესწავლა.

პოლიდისპერსიული პოლიმერის საშუალო მოლეკულური წონის ოსმომეტრული განსაზღვრისას აუცილებლად უნდა მივიღოთ მხედველობაში, რომ პოლიმერის აითიოეული ერთგვაროვანი ფრაქცია აკმაყოფილებს ზემოთ მოყვანილ შეფარდებებს. ამიტომ ყოველი ფრაქციისათვის:

$$\Pi_i = \frac{RT}{M_i} c_i$$

სადაც ინდექსი  $i$  გვიჩვენებს, რომ შესაბამისი სიდიდე მიეკუთვნება  $i$ -ურ ფრაქციას.

ცნობილია, რომ ნევთიერებათა ნარევის ხსნარის ოსმოსური წნევა ნარევის ცალკეული კომპონენტების ოსმოსური წნევების ჯამის ტოლია. ამიტომ

$$\Pi = \sum_i \Pi_i$$

და

$$\Pi = \frac{RT}{\bar{M}} c = \sum_i \Pi_i = RT \cdot \sum_i \frac{c_i}{M_i}$$

სადაც  $\bar{M}$  — პოლიმერის საშუალო მოლეკულური წონაა. ოსმომეტრული მეთოდით განსაზღვრული.

ამ ტოლობებიდან ვპოულობთ:

$$\bar{M} = \frac{c}{\sum_i \frac{c_i}{M_i}}$$

რამდენადაც  $c_i$  პროპორციულია  $n_i M_i$ , სადაც  $n_i$  —  $i$ -ური ფრაქციის მოლეკულების რიცხვია, ხოლო  $c = \sum_i c_i$ , მაშინ  $\bar{M}$ -სათვის აღვიღოთ დავიყვანოთ მიღ-

ბული გამოსახულება შემდეგ სახემდე:

$$\bar{M} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i \frac{n_i M_i}{M_i}} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i \nu_i M_i$$

სადაც  $\nu_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$  —  $i$ -ური ფრაქციის მოლეკულათა რიცხვითი ნაწილია პოლი-

მერის მოლეკულათა საერთო რიცხვიდან. ამიტომ საშუალო მოლეკულურ წონას, რომელიც ოსმომეტრული მეთოდით არის ნაპოვნი, ეწოდება საშუალო რიცხვითი მოლეკულური წონა  $M_n$ .

საჭიროა აღინიშნოს, რომ პრინციპულად საშუალორიცხვითი მოლეკულური წონები მიიღება ნებისმიერი თერმოდინამიკური მეთოდის დახმარებით ჩატარებული გაზომვით — გამხსნელის გაყინვის ტემპერატურის დაწვეით (კრიოსკოპიული მეთოდი), გამხსნელის დუღილის ტემპერატურის დაწვეით (ებულისკოპიური მეთოდი), ხსნარზე გამხსნელის ორთქლის წნევის მიხედვით, ძალთა ველში მაკრომოლეკულების წონასწორული განაწილების მიხედვით (სელიმენტაციური წონასწორობა) და სხვა; მაგრამ ყოველ ამ მეთოდს შეცდომების თავისი სპეციფიკური წყარო გააჩნია გაზომვების დროს. ამიტომ გაზომვის შედეგები ერთმანეთს ყოველთვის არ თანხვდება. ასე მაგალითად, დაბალმოლეკულური მინარევის უმცირესმა რაოდენობამ შეიძლება გამოიწვიოს კრიოსკოპიული გაზომვისას მოლეკულური წონის საშუალო მნიშვნელობის ძლიერ შესამჩნევი დაწვევა და მცირე გავლენას ახდენს შედეგებზე, რომლებიც ოსმომეტრული მეთოდით მიიღება. ეს განსხვავება დაკავშირებულია პოლიმერების გაწმენდის ექსპერიმენტულ სიძნელებებთან, იდეალურად ნახევრად შელწვეადი მემბრანების მიღებასთან და ა. შ.

პრინციპულად სხვა საშუალო მნიშვნელობები მიიღება პოლიდისპერსიული პოლიმერის მოლეკულური წონის განსაზღვრის დროს სინათლის განბნევის მეთოდით. ამ მეთოდის არსი იმაში მდგომარეობს, რომ რამდენადაც ხსნარში ყოველთვის წარმოიქმნება კონცენტრაციის ადგილობრივი რხევები (კონცენტრაციის ფლუქტუაციები), ხოლო გარდატეხის მაჩვენებელი კონცენტრაციაზე დამოკიდებული, ხსნარი იძენს ოპტიკურ არაერთგვაროვნებას, და მასში, როგორც ნებისმიერ ოპტიკურად არაერთგვაროვან გარემოში, შეიმჩნევა სინათლის განბნევა. სინათლის ელექტრომაგნიტური თეორია საშუალებას გვაძლევს ხსნარში სინათლის განბნევა გახსნილი ნივთიერების მოლეკულურ წონას დაჭყავშიროთ:

სინათლის განბნევის შედეგად სუსტდება სინათლის ინტენსივობა, რომელიც ხსნარში გადის; ამასთანავე, ინტენსივობის შესუსტება ხასიათდება შთანთქმის კოეფიციენტით, რომელიც განისაზღვრება ფარდობიდან:

$$I = J_0 e^{-\tau x}$$

სადაც  $J_0$  და  $I$  — სინათლის ინტენსივობაა ხსნარში  $y$  ნიწბილის გავლამდე და გავლის შემდეგ.

შთანთქმის კოეფიციენტსა  $\tau$  და მოლეკულურ წონას შორის კავშირი გამოსახება განტოლებით

$$H \left( \frac{c}{\tau} \right)_{c=0} = \frac{1}{M}$$

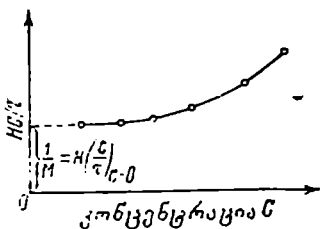
ბრძოლიც უსასრულოდ განზავებული ხსნარსათვის მიიღებს სახეს:

$$\tau = HcM$$

სადაც  $c$  — კონცენტრაციაა.  $H$  სიდიდე ყოველი პოლიმერპოლოგური რიგისათვის მუდმივ სიდიდეს წარმოადგენს და მაშინადად განისაზღვრება გამხსნელის გარდატეხის მაჩვენებლის მნიშვნელობით.  $c$  კონცენტრაციის მქონე ხსნარის გარდატეხის მაჩვენებლის ცვლილებას სიჩქარით და სინათლის ტალღის სიგრძით.

ხსნარში სინათლის სხივის განხვევის მიხედვით მოლეკულური წონის განსაზღვრისათვის პოლომერულ შთანთქმის კოეფიციენტის  $\tau$  მნიშვნელოვებს რიგი სხვადასხვა კონცენტრაციის განზავებული

ხსნარებისათვის და აგებენ  $H \frac{c}{\tau}$ -ს  $c$  კონცენტრაციისაგან დამოკიდებულების გრაფიკს. ნულოვან კონცენტრაციაზე ექსტრაპოლაციით საზღვრავენ  $H \left( \frac{c}{\tau} \right)_{c=0}$ .



ნახ. 57. პოლიმერის მოლეკულური წონის განსაზღვრა სინათლის განხვევის კონცენტრაციული დამოკიდებულების მიხედვით

რომელიც  $\frac{1}{M}$  ტოლია (ნახ. 57). ამ მეთოდით შეიძლება განესაზღვროთ ნოლეკულური წონები, რომლებიც 10000 აღემატება.

თუ საკვლევი პოლიმერი პოლიდისპერსიულია, მაშინ მისი ყოველი ფრაქცია აკმაყოფილებს (უსასრულო განზავებისას) ფარდობას  $\tau_i = Hc_i M_i$ ; ხოლო მთელი ხსნარი — ფარდობას  $\tau = HcM$ .

რამდენიმე ნივთიერების ნარევის ხსნარის შთანთქმის კოეფიციენტი ტოლია მისი ცალკეული კოეფიციენტების შთანთქმის კოეფიციენტების ჯამისა, ე. ი.

$$\tau = \sum_i \tau_i$$

აქედან ვსაზღვრავთ, რომ

$$Hc\bar{M} = \sum_i Hc_i M_i$$

ახ

$$\bar{M} = \sum_i \frac{c_i}{c} M_i = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

სადაც  $w_i = \frac{c_i}{c}$  — პოლიმერის  $i$ -ური ფრაქციის მოლეკულების წონითი ნაწილია.

ამგვარად განსაზღვრული საშუალო მოლეკულური წონა წარმოადგენს საშუალო წონით მოლეკულურ წონას და  $M_w$ -ით აღინიშნება.

$M_w$  და  $M_n$  სიდიდეები ერთმანეთს არასოდეს არ თანხვდებათ, თუ პოლიმერი მონოდისპერსიული არ არის, ე. ი. არ შედგება ერთნაირი ზომის მოლეკულებისაგან.

რამდენადაც სხვადასხვა ფრაქციის წილი მოლეკულური წონის საშუალო მნიშვნელობაში ერთ შემთხვევაში განისაზღვრება მათი წონითი წილით, ხოლო მეორეში კი — რიცხვითი წილით, მაშინ პირველ შემთხვევაში დიდ გავლენას ახდენენ მაღალმოლეკულური ფრაქციები, ხოლო მეორეში — დაბალმოლეკულური ფრაქციები (ერთი და იმავე წონისას მოლეკულების რიცხვი მით უფრო მეტია, რაც უფრო დაბალია მოლეკულური წონა). ამიტომ

$$M_w \geq M_n$$

ამ სიდიდეთა შედარება საშუალებას გვაძლევს უნეშად შევაფასოთ მაღალ-მოლეკულური ნივთიერების პოლიდისპერსიულობის ხარისხი.

პოლიდისპერსიულობის სრული შეფასებისათვის აუცილებელია ვიცოდეთ მოლეკულათა განაწილება მოლეკულური წონების მიხედვით. მაგრამ ეს მეტად შრომატევადი გაზომვებია, რომლებსაც სპეციალურ რთულ ხელსაწყოებში (ულტრაცენტრიფუგებში) ატარებენ. ამიტომ პოლიდისპერსიულობის ასეთი სრული მახასიათებლები მიიღება მხოლოდ განსაკუთრებით მნიშვნელოვან შემთხვევებში. ჩვეულებრივ კი კმაყოფილებიან საშუალო რიცხვითი და საშუალო წონითი მოლეკულური წონების შედარებით.

პოლიმერების მოლეკულური წონების განსაზღვრის ერთ-ერთ ყველაზე უფრო გავრცელებულ მეთოდს მათი მნიშვნელობის ფართო ინტერვალში წარმოადგენს ვისკოზიმეტრია. ეს მეთოდი გახსნილი პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე ხსნარების სიბლანტის დამოკიდებულებაზეა დაფუძნებული. პოლიმერის

ხსნარის სიბლანტე  $\eta$ , ბუნებრივია, მეტია გამხსნელის სიბლანტეზე  $\eta_0$ . სიბლანტის ფარდობით მატებას

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

უწოდებენ ხვედრით სიბლანტეს  $\eta_{\text{ხ}}$ . ხვედრითი სიბლანტის დამოკიდებულება კონცენტრაციასთან, ეგრეთწოდებული დაყვანილი სიბლანტე, უსასრულოდ განზავებული ხსნარისათვის მოლეკულურ წონასთან დაკავშირებულია ფარდობით:

$$[\eta] = \left( \frac{\eta_{\text{ხ}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = K M^\alpha$$

სადაც  $K$  და  $\alpha$  — მუდმივებია, რომლებიც მოცემული პოლიმერპოლოგიური რიგისათვის დამახასიათებელია და სულ ცოტა ორი პოლიმერპოლოგის ცნობილი მოლეკულური წონით განისაზღვრება. ორივე მუდმივა ადებულ გამხსნელსა და ტემპერატურაზეა დამოკიდებული.

დაყვანილი სიბლანტის ზღვრულ მნიშვნელობებს, რომლებიც აღნიშნულია  $[\eta]$ , ეწოდება მახასიათებელი სიბლანტე.

პოლიდისპერსიული პოლიმერის ხსნარისათვის ყოველი ფრაქცია აკმაყოფილებს (უსასრულო განზავებისას) ფარდობას:

$$\eta_{\text{ხ}i} = K M_i^\alpha c_i$$

ხოლო მთელი პოლიმერი — ფარდობას:

$$\eta_{\text{ხ}} = K \bar{M}^\alpha c$$

ხსნარის ხვედრითი სიბლანტე, რომელიც შეიცავს გახსნილ ნივთიერებათა ნარევეს, ტოლია კომპონენტების ხსნარების ხვედრითი სიბლანტეების ჯამისა, ე. ი.

$$\eta_{\text{ხ}} = \sum_i \eta_{\text{ხ}i} \cdot i$$

ამიტომ

$$K \bar{M}^\alpha c = \sum_i K M_i^\alpha c_i$$

აქ

$$\bar{M} = \left( \sum_i M_i^\alpha \frac{c_i}{c} \right)^{1/\alpha} = \left( \sum_i M_i^\alpha w_i \right)^{1/\alpha}$$

იდეალურად მოქნილი ჯაჭვური მოლეკულებისათვის მუდმივა  $\alpha^{1/2}$ -ის ტოლია. მორგეში მკვრივად დახვეული მოლეკულებისათვის იგი ნულის ტოლი უნდა იყოს (აინშტაინის სიბლანტის კანონი), ხოლო შეზღუდული მოქნილობის მქონე მოლეკულებისათვის  $\alpha > 1/2$ . ამიტომ საშუალო ვისკოზიმეტრიული მოლეკულური

წონა ზოგად შემთხვევაში არ თანხვდება არც საშუალორიცხვით, არც საშუალოწონით მოლეკულურ წონას, მაგრამ როდესაც  $\alpha=1$ , იგი საშუალოწონითი მოლეკულური წონის ტოლია. ბევრი პოლიმერისათვის  $\alpha^{1/2}$ -სა და 1-ს შორის ძვეს და ამიტომ საშუალო ვისკოზიმეტრიული მოლეკულური წონა აღმოჩნდება შუალედური  $M_w$ -სა და  $M_n$ -ს შორის, მაგრამ  $M_w$ -თან უფრო ახლოს მდებარეობს.

ასეთია პოლიმერების მოლეკულური წონების განსაზღვრის ძირითადი მეთოდები. სხვა მოლეკულური მახასიათებლების განსაზღვრისათვის, კერძოდ მოლეკულების ფორმის განსაზღვრისათვის, აუცილებელია გამოვიყვილიოთ ხსნარების უფრო ფაქიზი თვისებები, ისეთები, როგორიცაა, მაგალითად, განზებული სინათლის ინტენსივობის კუთხითი განაწილება.

პოლიმერების ხსნარების შესახებ მოყვანილი წარმოდგენები საშუალებას გვაძლევს გავიგოთ მათი ძირითადი თავისებურებანი დაბალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარებთან შედარებით. მეცნიერების ამ დარგს ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს იმ პრობლემებთან მისი მკიდრო კავშირის გამო, რომლებიც წამოიჭრება პოლიმერების ნაკეთობად გადამუშავების დროს (ბოჭკოები, ფესკები, წებოები და სხვა), ცოცხალ ორგანიზმში ბიოლოგიური პროცესების შესწავლისას, აგრეთვე მაკრომოლეკულების აგებულების ფიზიკური კვლევისას.

ამავე დარგში შედის ისეთი თავისებური სისტემები, როგორიცაა ლაბები, რომლებიც წარმოადგენენ პოლიმერების სტრუქტურირებულ ხსნარებს და დენადობას მოკლებული არიან. პოლიმერების ლაბები პლასტიფიცირებულ ხაზოვან პოლიმერებთან ერთად ავსებენ გარდამავალ უბანს პოლიმერების ხსნარებსა და მყარ მაღალმოლეკულურ ნივთიერებებს შორის. ამრიგად, სტრუქტურირებული და არასტრუქტურირებული ამორფული პოლიმერების მექანიკური თვისებებისა და პოლიმერების ხსნარების შესახებ მოძღვრებას ისინი ერთ მთელში აკავშირებენ.

#### ლიტერატურა

1. Stuart H. A., Die Physik der Hochpolymeren, B. II, Das Makromolekül in Lösungen, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1953.
2. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Гвердохлебова И. И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963.
3. Тагер А. А., Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
4. Тагер А. А., Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1951.
5. Каргин В. А., Слоцимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я., Структура макромолекул в растворах, изд. „Наука“, 1964.
7. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л., Физика и химия макромолекул, изд. „Наука“, 1965.



თ ა ვ ი XII

**პოლიმერების რეაქციების თავისებურებანი**

პოლიმერების ქიმიური გარდაქმნები საშუალებას გვაძლევს შევქმნათ მალა-მოლეკულურ ნაერთთა მრავალრიცხოვანი ახალი კლასი და ფართო დიაპაზონში ვცვალოთ მზა პოლიმერების თვისებები და გამოყენების დარგები.

ყველაზე კარგადაა შესწავლილი ბუნებრივი მალა-მოლეკულური ნაერთების (ცელულოზის, სახამებლის, ცილების) ქიმიური თვისებები; რომლებიც სინთეზურ პოლიმერებთან შედარებით დიდი ხნით ადრე იყო ცნობილი. ყველაზე უფრო დიდი ყურადღება ექცეოდა ცელულოზის ქიმიურ გარდაქმნებს, რომელსაც ძვირფასი ტექნიკური თვისებები გააჩნია და ბუნებრივ ორგანულ პოლიმერებს შორის ყველაზე ფართოდაა გავრცელებული. ცელულოზის ქიმიური გარდაქმნით ლეზ-ლობენ: ცელულოზის აცეტატებს, რომლებსაც იყენებენ ბოქვოს, ლაქების, აფსკების, პლასტმასების წარმოებისათვის; ცელულოზის ნიტრატებს — პლასტმასების, აფსკების, ლაქებისა და უკვამლო დენთის წარმოებისათვის; ცელულოზის მრავალრიცხოვან მარტივ ეთერებს, რომლებსაც ფართოდ იყენებენ ლაქების, აფსკების, ელექტროსაიზოლაციო მასალების წარმოებაში, გამოსაყვანი საშუალებების სახით საფეიქრო მრეწველობაში, აგრეთვე, როგორც სამატებს ნავთობის კაბურღილის ბურღვისას.

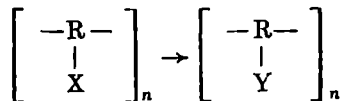
მას შემდეგ, რაც დაიწყო სინთეზური პოლიმერების გამოყენება, მათი შედგენილობისა და თვისებების შეცვლის ერთადერთი ხერხი ახალი საწყისი მონომერების შერჩევა იყო. როგორც შემდგომ გამოიჩინა, ზოგიერთი მონომერის უმდგრადობის გამო ასეთი დაბალმოლეკულური ნაერთისაგან უშუალო სინთეზით არ შეიძლება ზოგიერთი პოლიმერის მიღება. ასე, მაგალითად, პოლივინილის სპირტი, რომელსაც იყენებენ სინთეზური ბოქვოს წარმოებისათვის, აგრეთვე — როგორც ემულგატორს, ქსოვილების გახამებისათვის და კვების მრეწველობაში,

ზონომერის პოლიმერიზაციით არ შეიძლება იქნას მიღებული. მას ღებულობენ წინა პოლიმერის — პოლიფენილაცეტატის გასაპვნიით. პოლიფენილის სპირტის აცეტალირებით სხვადასხვა პოლიფენილაცეტალი მიიღება, რომლებსაც ლაქებისა და დფარვების წარმოებისათვის იყენებენ. მხოლოდ ბუნებრივი და სინთეზური კაუჩუების გოკირღან და სხვა პოლიფუნქციონალურ ნაერთთან ურთიერთქმედებით (ვულკანიზაცია) შეიძლება მიღებულ იქნას სხვადასხვა ხარისხის რეზინი და ებონიტი. ცილების თრიმვლა, რაც მათი ტექნიკური გამოყენების შესაძლებლობას გააძლევს, ცილების ალდჰიდებთან ან სხვა ბიფუნქციონალურ ნაერთთან ქიმიურ ურთიერთქმედებაზეა დაფუძნებული. და ბოლოს, ქიმიურ გარდაქმნებს მიეკუთვნება პოლიმერების მიმართული დესტრუქცია, როგორც ხშირად გამოიყენება მრეწველობის სხვადასხვა დარგში გადასამუშავებელი პოლიმერების მოლეკულური წონის რეგულირებისათვის. ცელულოზის სრულ პიდროლიზზეა დაფუძნებული პიდროლიზური სპირტის მიღების პროცესი. პოლიმერების მექანიკურ დესტრუქციას სამრეწველო მასშტაბით პოლიმერების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ცვლილებისათვის, აგრეთვე ახალი ტიპის თანაპოლიმერების სინთეზისათვის იყენებენ.

მიუხედავად იმისა, რომ პოლიმერების ქიმიურ გარდაქმნებს ფართოდ იყენებენ მრეწველობაში, აქამდე არ ტარდებოდა მათი ქიმიური თვისებების საკმაოდ სისტემატური გამოკვლევები, ხოლო მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიაში ძირითადი ყურადღება ექცეოდა პოლიმერების სინთეზის მეთოდებს. მხოლოდ უკანასკნელ წლებში მაღალმოლეკულურ ნაერთთა რეაქციები გამოკვლევათა დიდი რიცხვის საგანი გახდა. მათ უნდა აღმოაჩინონ ძვირფასი თვისებებით აღჭურვილი პოლიმერების სინთეზის ახალი შესაძლებლობანი, აგრეთვე დაგვეზმაროს ცოცხალ ბუნებაში მაღალმოლეკულურ ნაერთთა გარდაქმნის მექანიზმის შესწავლაში.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიური რეაქციები არ განსხვავდება კლასიკური ორგანული ქიმიის რეაქციებისაგან, მაგრამ მაკრომოლეკულათა დიდ სიდიდესა და აგებულების სირთულეს ამ გარდაქმნებში თავისი თავისებურებანი შეაქვს.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიაში არჩევენ პოლიმერული ჯაჭვის რგოლების რეაქციებსა და მაკრომოლეკულურ რეაქციებს. პოლიმერული ჯაჭვის რგოლების რეაქციებს მიეყვართ პოლიმერის ქიმიური შედგენილობის ცვლილებამდე, რომლებსაც თან არ ახლავს პოლიმერიზაციის ხარისხის არსებითი შემცირება. ასეთ რეაქციებს პოლიმერის ანალოგიურ გარდაქმნებს უწოდებენ:



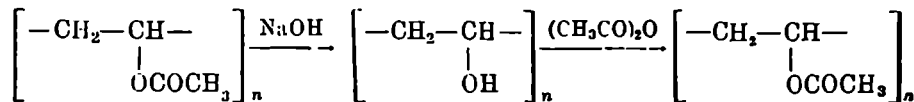
ესა პოლიმერის შიგამოლეკულური ქიმიური გარდაქმნები და მისი ფუნქციონალური ჯგუფებისა და ატომების დაბალმოლეკულურ ნაერთებთან ურთიერთქმედების რეაქციები.

მაკრომოლეკულურ რეაქციებს ყოველთვის მიეყვართ პოლიმერზაციის ხარისხის ცვლილებამდე, ზოგჯერ კი პოლიმერის ძირითადი ჯაჭვის სტრუქტურის ცვლილებამდე. ამ რეაქციებს მიეკუთვნება პოლიმერები ა დესტრუქციის რეაქციები, რომლებსაც თან ახლავს მოლეკულური წონის შექცევადი და სოლეკულათშორისი რეაქციები, რომელთა შედეგად წარმოიქმნება სივრცითი სტრუქტურები და მკვეთრად მატულობს პოლიმერის მოლეკულური წონა.

მაკრომოლეკულურ რეაქციათა შორის განსაკუთრებულ ადგილი უკავია პოლიმერების ბოლო ჯგუფების რეაქციებს, რომლებიც, პოლიმერის საკმაოდ მაღალი მოლეკულური წონისას, ამ ჯგუფთა მცირე რიცხვის გამო, პრაქტიკულად არ ახდენს გავლენას არც პოლიმერის შედგენილობასა და სტრუქტურაზე და არც მისი პოლიმერზაციის ხარისხზე.

### პოლიმერანალოგიური გარდაქმნები

ამგვარი ტიპის რეაქციები შტაუდინგერის მიერ ჯერ ბუნებრივი, შემდგომ კი სინთეზური პოლიმერების მაკრომოლეკულური აგებულების დასამტკიცებლად იყო გამოყენებული. მან პოლივინილაცეტატი გარდაქმნა პოლივინილის სპირტად, უკანასკნელი კი—კვლავ პოლივინილაცეტატად:

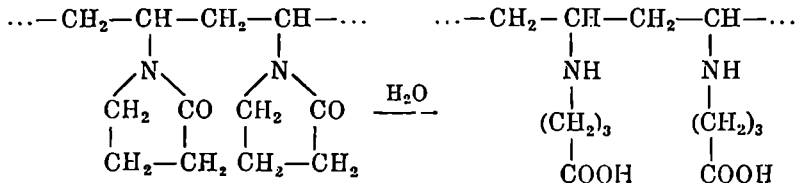


ამავე დროს აღმოჩნდა, რომ გარდაქმნის პროდუქტების პოლიმერზაციის ხარისხი (ვაზომის ცდომილების ზღვარში) გამოსავალი პოლიმერების პოლიმერზაციის ხარისხისაგან არ განსხვავდება.

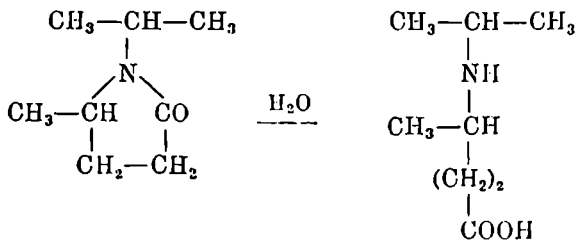
ცელულოზის ნიტრატების მიღება ასევე შეიძლება მაკრომოლეკულის დესტრუქციის გარეშე, თუ ჩავატარებთ ცელულოზის ნიტრირებას აზოტ- და ფოსფორმეაყებისა და ფოსფორის ანჰიდრიდის ნარევით 0°C-ზე. ცელულოზის ნიტრირების ამ მეთოდს იყენებენ მისი მოლეკულური წონის შემდგომი განსაზღვრისათვის.

პოლიმერანალოგიური გარდაქმნების დროს ფუნქციონალური ჯგუფებისა და ატომების რეაქციისუნარიანობა არ არის დამოკიდებული პოლიმერის მოლეკულურ წონაზე\*. ასე მაგალითად, პოლივინილპიროლიდონის

\* გამოჩალისს ბმათა იუნდლებულსსტემიანი პოლიმერები წარმოადგენენ.



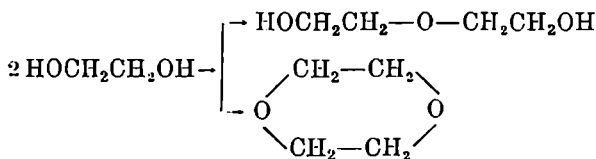
და N-იზოპროპილ-γ-ვალეროლაქტამის



ტუტე ჰიდროლიზის (რგოლის გახსნის) რეაქციები პრაქტიკულად მიმდინარეობს ერთნაირი სიჩქარითა და ერთნაირი აქტივაციის ენერგიით (28 და 27,5 კკალ/მოლი). ვინილაცეტატისა და პოლივინილაცეტატის ჰიდროლიზის სიჩქარეთა კონსტანტები ერთნაირია და ა. შ.

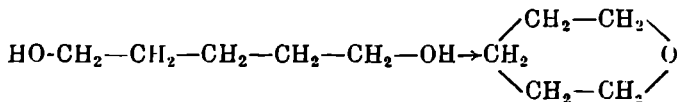
ფუნქციონალურ ჯგუფთა თვისებები მონომერიდან პოლიმერზე გადასვლისას იცვლება არაუმეტეს იმისა, ვიდრე ერთატომიანი დაბალმოლეკულური ნაერთებიდან მრავალატომიანზე გადასვლისას აქვს ამას ადგილი.

გოგირდმკვას ან მისი მარილების მოქმედებით ერთატომიანი სპირტების დეჰიდრატაციის რეაქცია მარტივი ეთერების მიღების კლასიკურ მეთოდს წარმოადგენს. ეთერის მოლეკულის წარმოქმნაში მონაწილეობს სპირტის ორი მოლეკულა. ანალოგიურ პირობებში გლიკოლების დეჰიდრატაციის რეაქცია ორი მიმართულებით მიმდინარეობს: ხაზოვანი პოლიგლიკოლების წარმოქმნით, ანდა შიგამოლეკულური ციკლიზაციით (თუ შესაძლებელია დაუძაბავი ხუთ- ან ექვსწევრიანი ციკლის წარმოქმნა). ეთილენგლიკოლი გოგირდმკვას მოქმედებით წარმოქმნის პოლაგლუკოლებს ან ექვსწევრიან ციკლურ ეთერს 1,4-დიოქსანს:

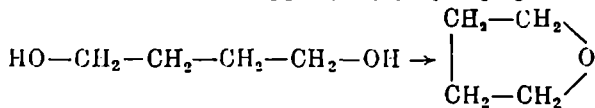


გლიკოლები, რომლებსაც ჰიდროქსილის ჯგუფები მეთილენის ორი ან სამი ჯგუფით აქვთ გაყოფილი, ვანიციდან დეჰიდრატაციის ეთერული ბმის მქონე ხუთ-

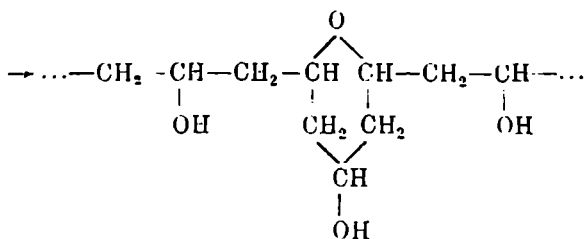
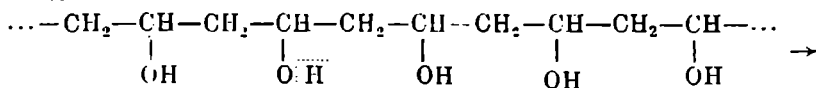
ან ექვსწევრიანი ციკლური ნაერთის წარმოქმნით. ასე, მაგალითად, 1,5-პენტამეთილენგლიკოლისაგან წარმოიქმნება პენტამეთილენგლიკოლის ენგი



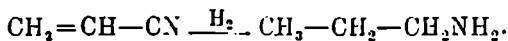
ხოლო 1,4-ბუტილენგლიკოლისაგან—ბუტილენგლიკოლის ენგი



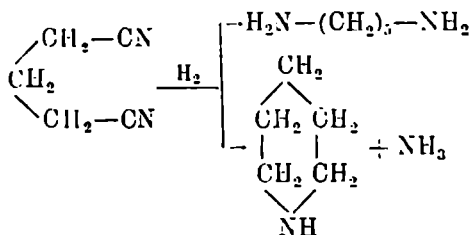
ერთეული ბმების შემცველი ციკლები წარმოიქმნება აგრეთვე პოლივინილის სპირტის დეჰიდრატაციისას:



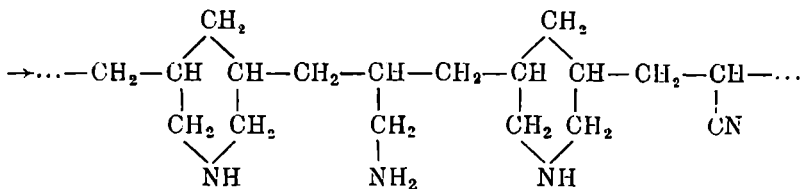
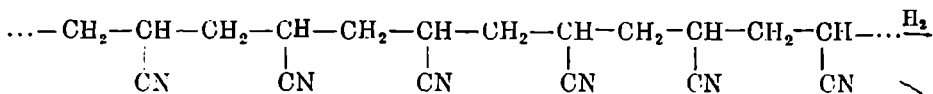
ალიფატური მეავენის მონონიტრილების ჰიდრირებისას წარმოიქმნება ამინები, მაგალითად. აკრილმეავენს ნიტრილისაგან—პროპილამინი:



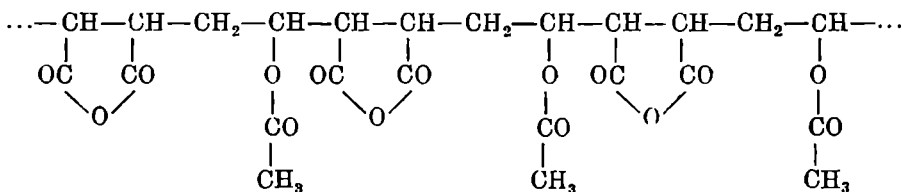
1,2-და 1,3-დინიტრილების ჰიდრირებას, რასაც აღდგენით ციკლიზაციას უწოდებენ, ციკლური ამინების წარმოქმნაზე მიყვართ. მაგალითად, გლუტარმეავენს დინიტრილისაგან ლეპულობენ ჰიპერიდინსა და პენტამეთილენდიამინს:



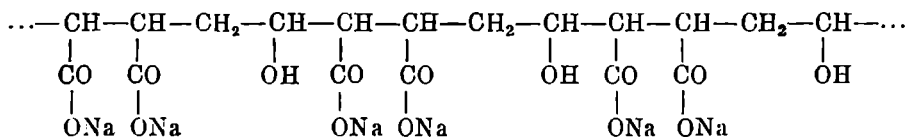
პოლიაკრილმეჟავას ნიტრილის ჰიდრირებისას რთული შედგენილობის პოლიმერს ლებულობენ, მაგრამ რეაქციის ძირითად მიმართულებას, ისევე როგორც 1,3-დინიტრილებისათვის, პიპერიდინის ციკლური რგოლების წარმოქმნა წარმოადგენს:



შერეულფუნქციონალურჯგუფებიანი მონომერების პოლიმერიზაციის ან სხვადასხვა ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველი ორი მონომერის თანაპოლიმერიზაციისას წარმოიქმნება პოლიფუნქციონალური პოლიმერები, რომლებიც ქიმიური თვისებებით შესაბამისი შერეულფუნქციონალურჯგუფებიანი დაბალმოლეკულური ნაერთების ანალოგიურია. მაგალითად,  $\gamma$ - და  $\delta$ -ოქსიმეჟავები ადვილად კარგავენ წყლის მოლეკულას და ხუთ- და ექვსწევრიან ლაქტონებს წარმოქმნიან. მალენ-მეჟავას ანჰიდრიდისა და ვინილაკეტატის თანაპოლიმერის ტუტე გასაჰენისას



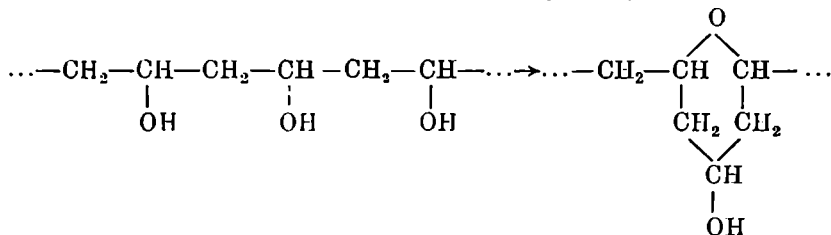
პოლიოქსიდოკარბონმეჟავას მარილი წარმოიქმნება



სპირტის (ROH) გარემოში მეჟეური ჰიდროლიზის შედეგად პოლიოქსიდოკარბონმეჟავას მარილი პოლიმერად გარდაიქმნება, რომელიც  $\gamma$ - და  $\delta$ -ლაქტონების რგოლებს შეიცავს:



პოლიენილის სპირტის დეჰიდრატაციის რეაქციაში სავარაუდოა ჰექსანტრიოლის ნაშთის მონაწილეობა, რომელიც სამი ელემენტარული რგოლისაგან შედგება:



პოლიმერის მაკრომოლეკულის ამა თუ იმ რგოლის რეაქციაში მონაწილეობა განისაზღვრება ისევე, როგორც დაბალმოლეკულური ნაერთებისათვის, სისტემაში (ჯაჭვში) ენერჯის საშუალოსტატისტიკური განაწილებით და ალბათობის ფაქტორით.

რეაქციის პროდუქტების არაერთგვაროვნება. როგორც დაბალმოლეკულური, ასევე მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიური გარდაქმნებისას იშვიათად აქვს ადგილი გარდაქმნის სისრულეს. მაგრამ დაბალმოლეკულური ნაერთების რეაქციებთან განსხვავებით, რომლის დროსაც გამოსავალი პროდუქტების მოცილება შეუალღერი და საბოლოო პროდუქტებისაგან ადვილია, მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა რეაქციის პროდუქტები ერთ მოლეკულურ ჯაჭვშია შეერთებული. ამიტომ პოლიმერის ფუნქციონალური ჯგუფების ჩანაცვლების ან გარდაქმნის ნამდვილ ხარისხს მხოლოდ პოლიმერის მთლიანი ქიმიური გარდაქმნის შედეგად მიღებული პროდუქტის შედგენილობა ასახავს. ყველა სხვა შემთხვევაში რეაქციის შედეგები საშუალოსტატისტიკურს წარმოადგენს.

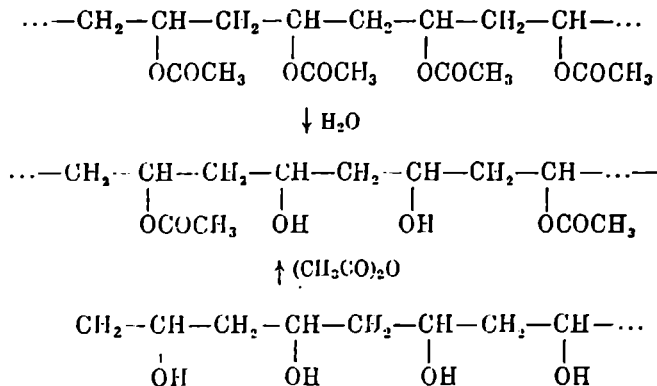
ასე, მაგალითად, ცელულოზის დიაცეტატი ან მონოაცეტატი შედგება მაკრომოლეკულებისაგან, რომელთა შედგენილობაში გლუკოზის ჩაუნაცვლებულ ნაშთთან ერთად შეიძლება შედიოდეს ტრიაცეტილ-, დიაცეტილ- და მონოაცეტილ-ანჰიდროგლუკოზის რგოლები. პოლიაკრილონიტრილის მკვეთრი ჰიდროლიზით მიიღება პოლიმერი, რომლის მაკრომოლეკულაში როგორც საწყისი პოლიაკრილონიტრილის რგოლები, ასევე აკრილამიდის რგოლები და ციკლური იმიდური რგოლები შედის.

იმი გამო, რომ რეაქციის საწყისი, შეუალღერი, საბოლოო და თანამდე პროდუქტებზე ერთ მოლეკულურ ჯაჭვში იმყოფება, მათი გაყოფა შეუძლებელია და ქიმიური გარდაქმნების შედეგად ინდივიდუალური მაღალმოლეკულური ნაერთის მიღება მეტად გაძნელებულია. უკანასკნელის მიღება მხოლოდ იმ შემთხვევაშია შესაძლებელი, როდესაც რეაქცია ერთი მიმართულებით მიმდინარეობს და გარდაქმნის ხარისხი მთლიანადაა მიღწეული.

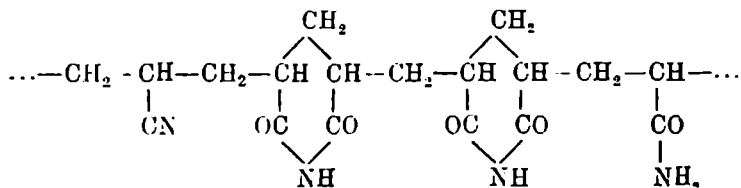
თუ პოლიმერის გარდაქმნის პროცესში რეაქცია სხვადასხვა მიმართულებით მიმდინარეობს, ან თუ რეაქციის ერთმნიშვნელოვანი მიმართულებისას არ არის



მიღწეული გარდაქმნის სისრულე. მიღებული მაღალმოლეკულური ნაერთები რეაქციის საწყისი და საბოლოო ან საწყისი, საბოლოო და თანამდე პროდუქტების თანაპოლიმერებს წარმოადგენს. ასე, მაგალითად, პოლივინილაცეტატის არასრული გასაპენისას ყოველთვის მიიღება ვინილაცეტატისა და ვინილის სპირტის თანაპოლიმერი; თანაპოლიმერი მიიღება აგრეთვე პოლივინილის სპირტის არასრული აცეტილირების შემთხვევაში:



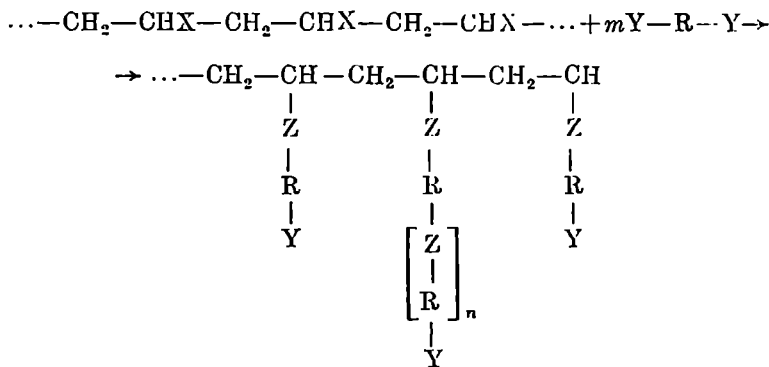
პოლიაკრილონიტრილის მეჯვარი ჰიდროლიზის პროდუქტი წარმოადგენს აკრილონიტრილის, აკრილამიდისა და ციკლური  $\alpha$ -მეთილგლუტარმიდის უფრო რთულ თანაპოლიმერს:



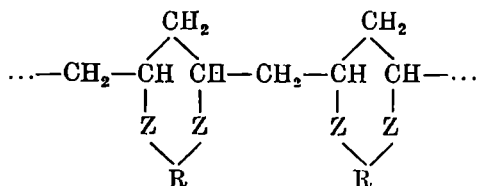
მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიურ გარდაქმნათა სიჩქარე, აგრეთვე მიღებული პროდუქტების ერთგვაროვნება მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული პოლიმერის ფიზიკურ მდგომარეობაზე, რადგან მაღალმოლეკულურ ნაერთთა უმრავლესობა გამხსნელების შეზღუდულ რიცხვში იხსნება და მათი რეაქციები უფრო ხშირად ჰეტეროგენულ გარემოში მიმდინარეობს. პოლიმერების უმრავლესობა არაერთგვაროვანია. კრისტალური პოლიმერები ორფაზიანია და შეიცავენ კრისტალურ და ამორფულ უბნებს. ერთფაზიანი ამორფული პოლიმერების ცალკეულ უბნებს შეიძლება პქონდეთ მოწყვრიების სხვადასხვა ხარისხი და მოლეკულათა წყობის განსხვავებული სიმკვრივე.

რეაგენტების დიფუზიის სიჩქარეები და შესაბამისად პოლიმერის შესაბამისი წარმოებულების წარმოქმნის სიჩქარეები კრისტალურ და ამორფულ უბნებში, აგრეთვე მეტი ან ნაკლები მოწესრიგების უბნებში სხვადასხვა იქნება. ამიტომ რეაქციის თანაბარი მიმდინარეობისათვის აუცილებელია, რომ პოლიმერი იხსნებოდეს ან ჯირჯვდებოდეს სარეაქციო გარემოში.

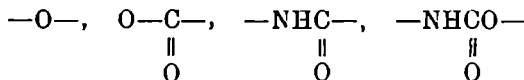
პოლიმერების რეაქციები პოლიფუნქციონალურ ნაერთებთან. ბიფუნქციონალური ნაერთის პოლიმერის მაკრომოლეკულასთან ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება გვერდითი ჯგუფები ან ჯაჭვები (დამყნობილი პოლიმერები):



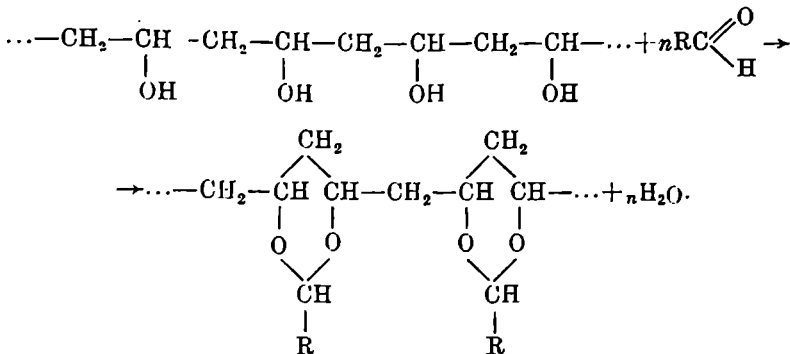
ან მაკრომოლეკულაში ციკლური რგოლები:



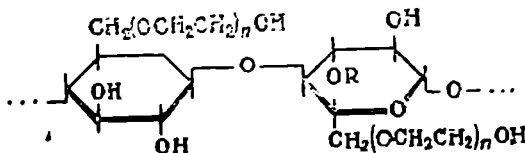
აქ Y და X — ურთიერთმოქმედი ფუნქციონალური ჯგუფებია; Z — ახლად წარმოქმნილი დამაკავშირებელი დაჯგუფებაა, მაგალითად:



ხსნარში აღდეპიდების პოლივინილის სპირტთან ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება პოლივინილაცეტალები, ე. ი. ხაზოვანი პოლიმერი გარდაიქმნება პოლიციკლურად:



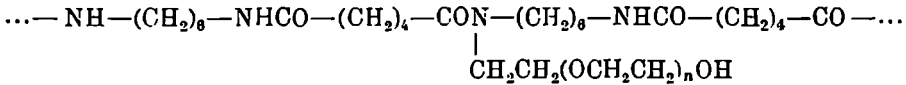
პოლისაქარიდებზე ან პოლიამიდებზე ეთილენის ჟანგის მოქმედებით გვერდითი პოლიეთილენოქსიდის ჩაკვებიანი პოლიმერები წარმოიქმნება. ტუტე გარემოში ცელულოზაზე ეთილენის ჟანგის მოქმედებით ეთილენოქსიდის ან პოლიეთილენოქსიდის ეთერები მიიღება:



სადაც R = —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>OH

ჩანაცვლების ხარისხი და გვერდითი ჩაკვების სიგრძე რეაქციის ჩატარების პირობებზეა დამოკიდებული.

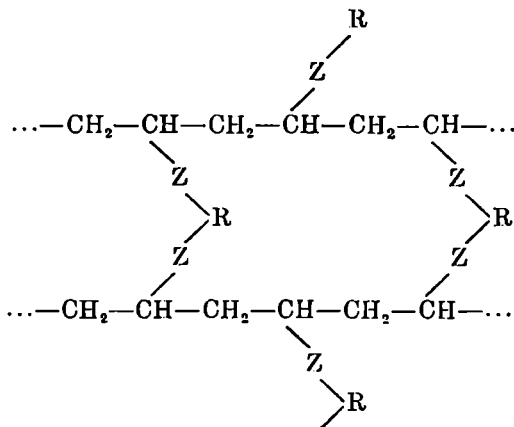
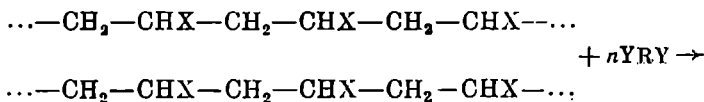
პოლიჰექსამეთილენაღბამიდზე ეთილენის ჟანგის მოქმედებით აგრეთვე წარმოიქმნება განტოტვილი პოლიმერი გვერდითი პოლიეთილენოქსიდის ჩაკვებით



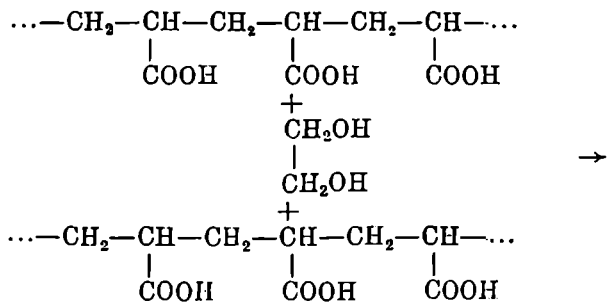
სადაც n შეიძლება იცლებოდეს 2—3-დან 25—30-მდე.

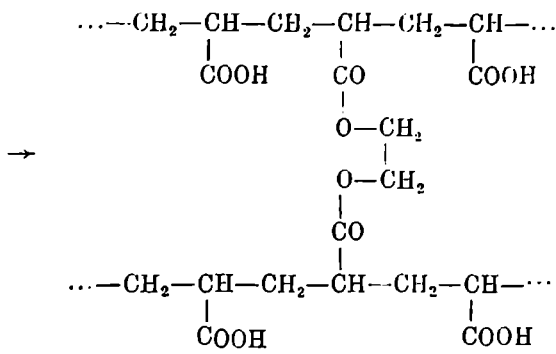
მაკრომოლეკულაში ციკლური რგოლების ან გვერდითი ჩაკვების წარმოქმნის შესაძლებლობა მასთან ბიფუნქციონალური ნაერთის ურთიერთქმედებისას საზოგადოებრივ და ციკლში ბმების თერმოდინამიკური მდგრადობის ფარდობით განისაზღვრება. გვერდითი ჩაკვების სიგრძე რეაქციის ჩატარების პირობებზეა და ფუნქციონალური ჯგუფების ფარდობითი რეაქციის უნარზეა დამოკიდებული.

ბიფუნქციონალური ნაერთების პოლიმერის ორ მაკრომოლეკულასთან ურთიერთქმედებისას მოლეკულათშორისი ქიმიური ბმები წარმოიქმნება—მიმდინარეობს ჯაჭვების ეგრეთწოდებული „გაყერვა“ და ხაზოვანი პოლიმერი სივრცით (სამგანზომილებიან) პოლიმერად გარდაიქმნება:



მაგალითად. პოლიაკრილონიტრილმეაყვანე ორატომიანი სპირტების მოქმედებისას შეიძლება მივიღოთ სივრცითი პოლიმერი, რომელშიც მაკრომოლეკულები ერთმანეთთან რთულეთერული ბმებით არიან დაკავშირებული:





ხაზოვანი პოლიმერებიდან სივრცითზე გადასვლას თან ახლავს მოლეკულური წონის მკვეთრი ზრდა და ზღვარში პოლიმერი შეიძლება ერთ გიგანტურ მაკრო-მოლეკულად გარდაიქმნას. სივრცითი პოლიმერის წარმოქმნას თან ახლავს ხსნადობისა და დნობის უნარის დაკარგვა, აგრეთვე პოლიმერის ყველა ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების ცვლილება.

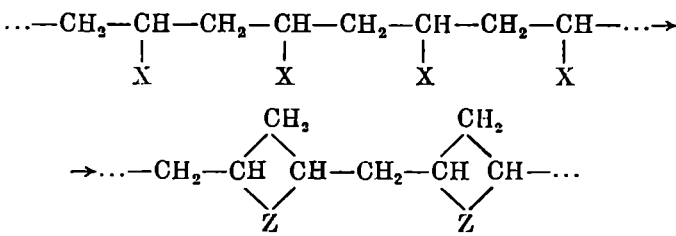
სივრცითი პოლიმერების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები მათ ქიმიურ აგებულებასა და მოლეკულათშორისი ბმების (ბადის სიხშირეზე) რიცხვზეა დამოკიდებული. ბადის სიხშირის მატებასთან ერთად იზრდება სიმტკიცე, გარბილების ტემპერატურა, თერმომდეგობა და მკირდება პოლიმერის ხსნადობა. ეს თვისებები, რომლებიც ძვირფასია მზა ნაკეთობებში, აინელევენ პოლიმერული მასალის ფორმირებას. რადგან სივრცითი პოლიმერები არ დნება და არ იხსნება, ამიტომ მათგან არ შეიძლება ბოქოსა და აფსკის ფორმირება. მეორე მხრივ, ხშირად თერმომდეგობის გადიდებისათვის და ღრეკადი თვისებების გაუმჯობესებისათვის აუცილებელია პოლიმერს მზა ნაკეთობაში სივრცითი აგებულება მიეცეს.

პირდაპირი სინთეზით ყოველთვის არ ხერხდება სივრცითი აგებულების პოლიმერის მიღება. ამიტომ თავდაპირველად სინთეზით ხაზოვან პოლიმერს, ხოლო შემდეგ მისგან სივრცით პოლიმერს ლებულობენ. ამავე დროს შეიძლება ბადის სიხშირის რეგულირება და შესაბამისად, საბოლოო პროდუქტის თვისებების რეგულირება. სივრცითი პოლიმერის ამგვარი ორსტადიური სინთეზის მაგალითს წარმოადგენს რეზინის მიღება (კაუჩუკის ვულკანიზაცია). ხშირად სივრცითი პოლიმერების სინთეზისათვის ოლიგომერებს იყენებენ. ხაზოვანი პოლიმერებიდან სივრცით პოლიმერებზე გადასვლა ზოგჯერ თვითნებურად ხდება (პოლიმერის ან მისგან დამზადებული ნაკეთობის შენახვის ან ექსპლუატაციის დროს) პოლიმერის ფუნქციონალური ჯგუფების ერთიმეორესთან ან სხვადასხვა მინარევებთან ურთიერთქმედების შედეგად.

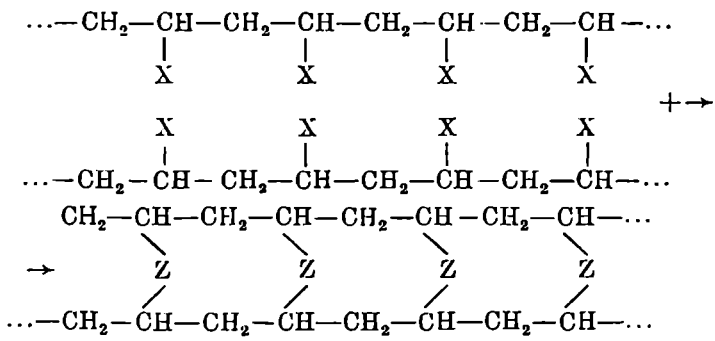
პოლიმერანალოგიური გარდაქმნებისაგან განსხვავებით, რეაქციები, რომლებსაც მივყავართ ხაზოვანი პოლიმერის სივრცითში გადასვლამდე, მაკრომოლეკულურ რეაქციებს წარმოადგენს. პოლიმერის მაკრომოლეკულა მონაწილეობს

ამგვარ რეაქციაში, როგორც ერთიანი მთელი, ე. ი. რეაქციის შედეგი არ არის დამოკიდებული იმაზე, თუ მაკრომოლეკულის რომელი რგოლი მონაწილეობს მასში. ამ დროს საკმარისია რეაქციაში პოლიმერის მაკრომოლეკულის თუნდაც ერთი ფუნქციონალური ჯგუფი შევიდეს, რომ მაკრომოლეკულამ მთლიანად და-კარგოს კინეტიკური დამოუკიდებლობა. ამიტომ პოლიმერის თვისებათა მკვეთრ ცვლილებას ფუნქციონალური ჯგუფების ძალიან მცირე ხარისხით გარდაქმნისას ვაშჩნევთ. ასე, მაგალითად, 50000 საშუალო მოლეკულური წონის პოლიაკრილმეჟავას „გაეკრვისათვის“ თეორიულად საჭიროა ~0,1% ეთილენგლიკოლის (პოლიაკრილმეჟავას წონისაგან) დამატება, ხოლო ბამბის ცელულოზისათვის, რომლის მოლეკულური წონა ~1500000, საკმარისია ~0,01% ჰექსამეტილენდიიზოციანატის დამატება, რათა მას მიეცეს სივრცითი სტრუქტურა.

სივრცითი პოლიმერები შეიძლება აგრეთვე პოლიმერის ფუნქციონალური ჯგუფების მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნას. თუ პოლიმერის მაკრომოლეკულები შეიცავენ ფუნქციონალურ ჯგუფებს, რომლებსაც ერთმანეთთან ურთიერთქმედების უნარი გააჩნიათ, რეაქცია შეიძლება წარმართოს ორი მიმართულებით—შიგამოლეკულურად

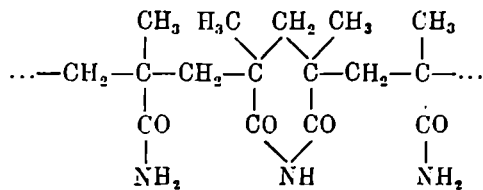


და მოლეკულათშორის

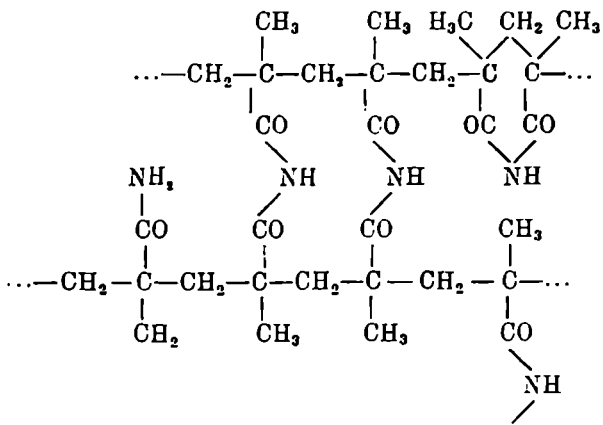


რეაქციის მიმართულება განისაზღვრება მისი ჩატარების პირობებითა და წარმოქმნილი შიგამოლეკულური და მოლეკულათშორისი დამაკავშირებელი და-ჯგუფებების ფარდობითი მდგრადობით.

თუ რეაქცია ხსნარში ტარდება, მაშინ პოლიმერის კონცენტრაციის შემცირებასთან ერთად ხელსაყრელი პირობები იქმნება შიგამოლვეულური ციკლიზაციის მიმდინარეობისათვის, რადგან მისი საჩქარე, ბუნებრივია, არ არის დამოკიდებული მორეაგირე ნივთიერებათა კონცენტრაციაზე, ხოლო მოლვეულათა შორისი შეჯახების ალბათობა მცირდება. ძალიან ხშირად, რეაქცია ერთდროულად ორი მიმართულებით მიმდინარეობს. ასე მაგალითად,  $\alpha$ -მეტაკრილამიდის პოლიმერიზაციისას თავდაპირველად მიიღება ხაზოვანი თანაპოლიმერი, ჯომელიც მეტაკრილამიდის რგოლებთან ერთად ციკლურ იმიდურ რგოლებს შეიცავს:



პოლიმერიზაციის შემდგომ სტადიებზე წარმოიქმნება უხსნადი სივრცითი პოლიმერი მოლვეულათშორისი იმიდური ბმებით



სივრცითი პოლიმერები ბუნებაშიც გვხვდება. სივრცითი სტრუქტურა აქვს ბევრ ცილას, მათ შორის ნატურალურ მატყლს. სივრცით პოლიმერებს შეიძლება მიეკუთვნოს, ალბათ, ლიგნინიც.

პოლიმერების დესტრუქცია. მაღალმოლვეულურ ნაერთთა ფუნქციონალურ ჯგუფთა ქიმიური რეაქციები ხშირად მაკრომოლვეულის დესტრუქციის თანამდევ რეაქციებია გართულებული. ზუსტად რომ ვთქვათ, პოლიმერანალოგიური გარდაქმნები შესაძლებელია მხოლოდ განსაკუთრებულ პირობებში, რომლებიც მთლიანად გამორიცხავენ მაკრომოლვეულის დესტრუქციას. მაგრამ ჩვეულებრივ

პირობებში ფუნქციონალური ჯგუფების რეაქციებს თან ახლავს ნაწილობრივი დესტრუქცია, განსაკუთრებით კი ჰეტეროჯენური პოლიმერების რეაქციებს. კარბოჯაქტური პოლიმერებიც, რომლებიც რეაქციის მცირე უნარის მქონე ნახშირბად-ნახშირბადის ბმებს შეიცავენ, ქიმიური გარდაქმნების დროს ასევე ხშირად განიცდიან დესტრუქციას. ამიტომ პოლიმერანალოგიურ გარდაქმნებს პირობითად მიეკუთვნება აგრეთვე პოლიმერების ისეთი რეაქციები, რომელთა დროსაც მიმდინარეობს მაკრომოლეკულის ნაწილობრივი დესტრუქცია. მაგრამ რეაქციის საბოლოო შედეგს იგი არ განსაზღვრავს.

დაბალმოლეკულური ნაერთების დაშლის რეაქციებისაგან განსხვავებით, მაღალმოლეკულური ნაერთების დესტრუქციის დროს ახალი ნივთიერებები არ წარმოიქმნება, მხოლოდ მცირდება პოლიმერის მოლეკულური წონა.

დაბალმოლეკულური აცეტალები ჰიდროლიზისას იშლება ალდეჰიდებად და სპირტებად, რომლებიც თვისებებით მნიშვნელოვნად განსხვავდებიან საწყისი აცეტალისაგან, ერთმანეთისაგან და ამის გამო მათი გამოყოფა ადვილია. პოლისაქარიდების სრული ჰიდროლიზისას წარმოიქმნება დაბალმოლეკულური მონოზები, რომელთა გამოყოფა პოლიმერისაგან ადვილია (მაგალითად, გლუკოზის გამოყოფა ცელულოზისა ან სახამებლისაგან). პოლიმერების ნაწილობრივი დესტრუქციის დროს მიიღება დესტრუქციის პროდუქტების გამა, რომლებსაც საწყისი პოლიმერსა და მონომერს შორის შუალედური მდგომარეობა უკავიათ. ამავე დროს საწყისი პოლიმერის ქიმიური ბუნება მისი ნაწილობრივი დესტრუქციის პროდუქტებში შენარჩუნებულია და ახლად წარმოქმნილი ნივთიერებები საწყისი პოლიმერისაგან მხოლოდ მოლეკულური წონის სიდიდით განსხვავდება.

პოლიმერების დესტრუქციის რეაქციები მიეკუთვნება მაკრომოლეკულურ რეაქციებს, რომლებშიც მოლეკულა, როგორც ერთიანი მთელი მონაწილეობს. მოლეკულაში ნებისმიერი ბმის გაწყვეტა მას ორ კინეტიკურად დამოუკიდებელ ერთეულად ყოფს. მაკრომოლეკულაში ბმის სიმტკიცე, ისევე როგორც ამ ბმების გაწყვეტის სიჩქარე, მოლეკულურ წონაზე არ არის დამოკიდებული (მაგალითად, უმარტივესი ამინების ჰიდროლიზის სიჩქარის კონსტანტა პრაქტიკულად პოლიამიდების ჰიდროლიზის სიჩქარის კონსტანტის ტოლია და ა. შ.). ელემენტარულ რგოლებს შორის ყველა ბმის გაწყვეტა თანაბარსაალებათა, ამიტომ ბოლო ბმის გაწყვეტის შედეგად მონომერის წარმოქმნის ალბათობა ძალიან მცირეა და ამიტომ პოლიმერების ნაწილობრივი დესტრუქციისას ჩვეულებრივ წარმოიქმნება არა მონომერის, არამედ მაკრომოლეკულის უფრო მსხვილი ნამსხვრევები, რომლებიც ერთმანეთისაგან მოლეკულური წონის სიდიდით განსხვავდებიან. თუკი ნაწილობრივი დესტრუქციის პროდუქტების მოლეკულურ წონებს შორის სხვაობა დიდი არ არის, მაშინ მათ თვისებებს შორის არსებით განსხვავებას არ აქვს ადგილი. ამიტომ ამგვარი პროდუქტების დაყოფისათვის საჭიროა სპეციალური, ძალიან ფაქიზი მეთოდების გამოყენება. პოლიმერების ქიმიური გარდაქმნის პრო-



ცეხებს ჩვეულებრივ თან ახლავს ნაწილობრივი დესტრუქცია მოლეკულური წონის, შედარებით მცირე ცვლილებით.

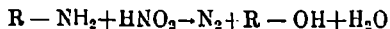
მაკრომოლეკულების ბოლო ჯგუფების რეაქციები. ფუნქციონალური ჯგუფების გარდა, რომლებიც შედიან პოლიმერის ელემენტარული რგოლების შედგენილობაში, ზოგიერთი პოლიმერი, უმთავრესად პეტროკაქუერი, მაკრომოლეკულის ბოლოებზე ფუნქციონალურ ჯგუფებს შეიცავს, რომლებსაც სხვადასხვა რეაქციებში შესვლის უნარი გააჩნიათ. ასე მაგალითად, პოლიამიდების მაკრომოლეკულები ბოლოებზე შეიცავენ ამინოსა და კარბოქსილის ჯგუფებს, პოლიეთერების მაკრომოლეკულები—ჰიდროქსილისა და კარბოქსილის ჯგუფებს, პოლისაქარბიდების მაკრომოლეკულები—ჰიდროქსილისა და ალდეჰიდის ჯგუფებს.

ბოლო ჯგუფების რეაქციები დიდ როლს ასრულებენ პოლიმერების სინთეზში, რადგან სინთეზის ყველა მეთოდი მზარდი ჯაჭვის ბოლო ჯგუფების მონომერის მოლეკულებთან ან ერთმანეთთან ურთიერთქმედებამდე დაიყვანება. ბოლო ჯგუფების ურთიერთქმედებაზე დაფუძნებული აგრეთვე ბლოკთან-პოლიმერების სინთეზის მეთოდები.

საკმაოდ დიდი მოლეკულური წონისას ბოლო ფუნქციონალური ჯგუფების გარდაქმნა პოლიმერის ქიმიურ შედგენილობასა და თვისებებზე პრაქტიკულად არ ახდენს გავლენას, რადგან ბოლო ჯგუფების რიცხვი ძალიან მცირეა. ცელულოზისათვის, მოლეკულური წონით 50000 ერთი ალდეჰიდის ჯგუფი დაახლოებით 300 გლიკოზიდურ ნაშთზე მოდის, ხოლო იგივე მოლეკულური წონის პოლიკაპროპილისათვის ერთი კარბოქსილის ჯგუფი 440 ელემენტარულ რგოლზე მოდის.

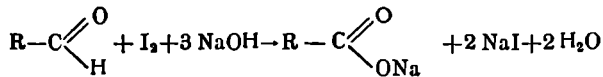
პოლიმერის ბოლო ჯგუფების რეაქციები მაკრომოლეკულურ რეაქციებს წარმოადგენს. ამ რეაქციებში მონაწილეობს მთელი მაკრომოლეკულა, რომელიც გამოდის, როგორც დიდი და რთული რადიკალიანი მონოფუნქციონალური ნაერთი. ამასთან, ფუნქციონალური ჯგუფის რეაქციის უნარი არ არის დამოკიდებული რადიკალის სიდიდეზე. თუკი პოლიმერის ყოველი მაკრომოლეკულა ბოლოებზე შეიცავს ერთ ფუნქციონალურ ჯგუფს, მაშინ ფუნქციონალურ ჯგუფთა რაოდენობა პოლიმერის მოლეკულური წონის სიდიდის უკუპროპორციულია. ამანა დაფუძნებული პოლიმერების საშუალორიცხვითი მოლეკულური წონის განსაზღვრის ქიმიური მეთოდები.

მოლეკულური წონის განსაზღვრის ქიმიური მეთოდები შეიძლება გამოყენებულ იქნას ხანოვანი პოლიმერებისათვის, რომლებსაც გააჩნიათ ბოლო ფუნქციონალური ჯგუფები და შეიძლება მათი ანალიზური განსაზღვრა. ასეთი პოლიმერის მოლეკულური წონის დადგენისათვის საკმარისია განისაზღვროთ ერთ-ერთი ბოლო ჯგუფის შემცველობა. პოლიამიდებში და პოლიეთერებში კარბოქსილის ჯგუფების შემცველობას საზღვრავენ ვატიტრით. ამინის ბოლო ჯგუფების შემცველობას აზოტის რაოდენობით საზღვრავენ, რომელიც აზოტოვანი მჟავას მოქმედების გამოიყოფა

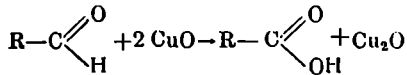


ხაზოვან პოლსაქარიდებში ალდეჰიდის ჯგუფების შემცველობას საზღვრავენ:

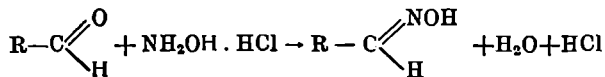
1) იოდის ქანგვით (იოდის ნაქარბს თიოსულფატით ტიტრირავენ):



2) სპალენჰის ქვეყანგის რაოდენობის მიხედვით, რომელიც სპილენძის ქანგის ალდეჰიდისას გამოიყოფა (წონითი ან მოცულობითი მეთოდებით):



3) ოქსიმირებით (გამოყოფილ HCl ტიტრირავენ):



ქიმურ მეთოდებით მოლეკულური წონის განსაზღვრის სიზუსტე პოლიმერის მოლეკულური წონის ზრდასთან ერთად მცირდება. 50000—100000 რიგის მოლეკულური წონისას ბოლო ჯგუფების შემცველობა იმდენად მცირეა, რომ მათი ზუსტი განსაზღვრა დიდ სიძნელეებთანაა დაკავშირებული. მოლეკულური წონის განსაზღვრაში დიდ შეცდომამდე შეიძლება მივიყვანოს დაბალმოლეკულური ნაერთის მინარევის არსებობამ, რომელიც პოლიმერის ბოლო ფუნქციონალური ჯგუფების თანამოსახელე ფუნქციონალურ ჯგუფებს შეიცავს.

## პოლიმერების უხეცონალური ჯგუფების რეაქციები

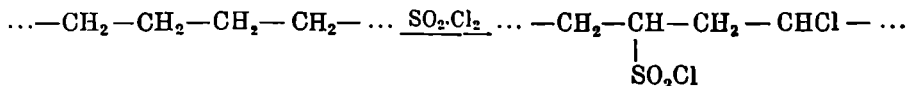
პოლიმერანალოგიური გარდაქმნების ტიპის მიხედვით მიმდინარე პოლიმერების ფუნქციონალური ჯგუფების რეაქციები ამ თავში განხილულ იქნება მაკრომოლეკულურ რეაქციებთან ერთად, რომლებსაც სიერციითი პოლიმერების წარმოქმნამდე მივყავართ. პოლიმერების ქიმიური გარდაქმნები, რომლებსაც მათი პოლიმერიზაციის ხარისხის შეცვირებაზე მივყავართ, — პოლიმერების დესტრუქციის რეაქციები — ცალკე იქნება განხილული.

### პარაოქსაჰჰური პოლიმერები

ნაყერი ნახშირწყალბადები. მაღალმოლეკულური ნახშირწყალბადები, ისევე როგორც დაბალმოლეკულური პარათინები, ქიმიურად ინერტულებია. ისინი ქიმიურ რეაქციებში შედიან მხოლოდ მაღალ ტემპერატურაზე, რომლის დროსაც ჩვეულებრივ პოლიმერის დესტრუქცია მიმდინარეობს. მაგალითად, პოლიეთილენი, როგორც დაბალმოლეკულური პარათინები, მაღალ ტემპერატურაზე ქლორირდება, მაგრამ ქლორირებასთან ერთად მისი პიროლიზი მიმდინარეობს.

პოლიეთილენის ფოტოქიმიური ქლორირება კატალიზატორების თანამყოფობისას (იოდის ან იოდის სტიბიუმის ქლორიდთან) უფრო რბილ პირობებში მიმდინარეობს. ამ პირობებში მიღებული ქლორირების პროდუქტი უხსნადია. სავარაუდოა, რომ ქანგვისა და წყალბადისა და ქლორის ატომების მოხლეჩის თანამდე პროცესების შედეგად მოლეკულათშორისი ქიმიური ბმები წარმოიქმნება.

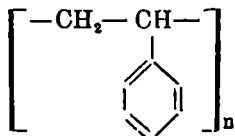
პოლიეთილენის ქლორულფირებისას



მიღება პოლიმერი, რომელიც სულფოქლორიდის ჯგუფებთან ერთად შეიცავს ქლორის ატომებსაც, ე. ი. პოლიეთილენის ერთდროულ ქლორირებას აქვს ადგი-

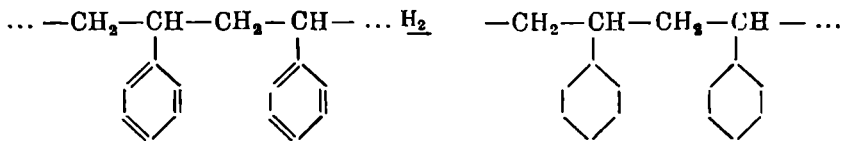
ლი. სინთეზირებული ქლორსულფირებული პოლიეთილენი იხსნება არომატულ და ქლორირებულ ნახშირწყალბადებში და შემდგომ სხვადასხვა ქიმიური გარდაქმნის, მათ შორის ეულკანიზაციის უნარი გააჩნია. მრავალვალენტიანი ლითონების (Pb, Mg და სხვა) მარილებით მისი ეულკანიზაციისას მიიღება პროდუქტი, რომელსაც მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური მაჩვენებლები, თერმო- და შუქმდედობა გააჩნია.

ჩანაცვლეაულ ნაჯერ პოლიმერულ ნახშირწყალბადებს, რომლებიც ძირითად ჯაჭვში ჯერად ბმებს არ შეიცავენ, მიეკუთვნება აგრეთვე პოლისტიროლი (პოლივინილბენზოლი):



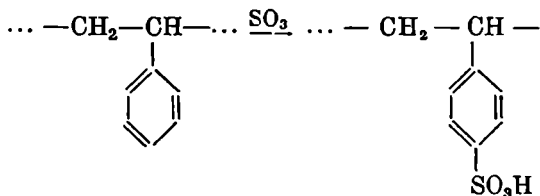
პოლისტიროლის ბენზოლის ბირთვისათვის დამახასიათებელია არომატული ნერთების ყველა რეაქცია, მაგრამ ამ რეაქციათა უმრავლესობას თან ასლავს ალიფატური ჯაჭვის დესტრუქცია და სიერციითი პოლიმერების წარმოქმნა.

პოლისტიროლის ნიკელის კატალიზატორზე ტეტრალინში ჰიდრირებისას 200°C და 100—140 ატმ პირობებში მიიღება პოლიჰიდროსტიროლი<sup>1</sup> 150—200°C გარბილებს ტემპერატურით:



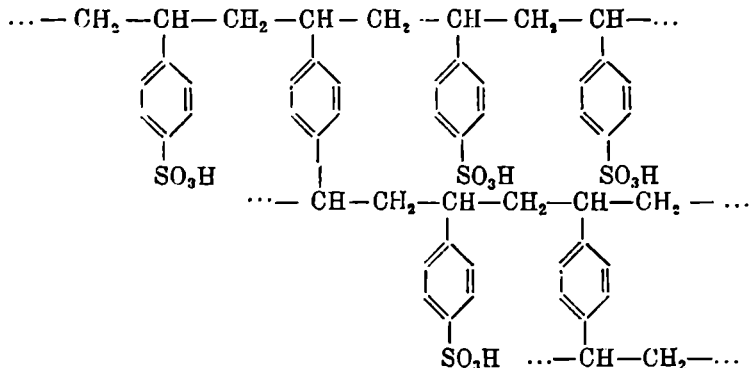
ეს რეაქცია, რომელიც საწყისი პოლიმერის პოლიმერიზაციის ხარისხის ცვლილებების გარეშე მიმდინარეობს, პოლიმერანალოგიურ გარდაქმნათა რეაქციის ერთერთი პირველი შესწავლილი მაგალითი იყო.

დიოქსანში გოგირდის ანჰიდრიდის მოქმედებით პოლისტიროლი სულფირდება და მიიღება პროდუქტი, რომელიც ელემენტარულ რგოლზე 0,5-დან 1,7-მდე სულფოჯგუფს შეიცავს:



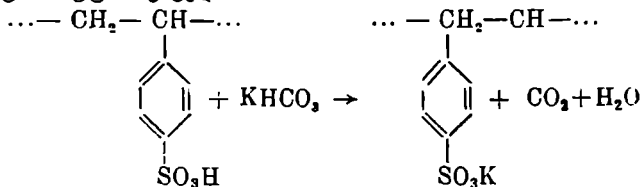
სულფირებული პოლისტიროლი წყალში იხსნება, გამოიყენება როგორც ემულგატორი და სხვადასხვა გაქლენთვებისათვის.

სტიროლისა და დივინილბენზოლის თანაპოლიმერები სულფირდება გოგირდ-მჟავათი ვერცხლის სულფატის, როგორც კატალიზატორის თანამყოფობისას. სულფირების პროდუქტებს სივრცითი სტრუქტურა აქვთ და ამიტომ უხსნადია. ისინი პოლიელექტროლიტებს \* წარმოადგენენ და როგორც იონმიმოცვლითა ფისებმა, დიდი პრაქტიკული გამოყენება პოვის:

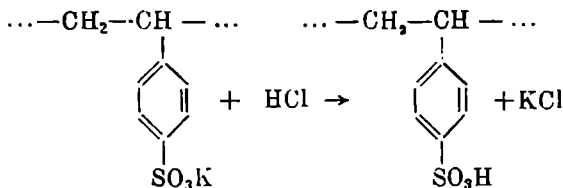


სტიროლისა და დივინილბენზოლის სულფირებული თანაპოლიმერები კატიონიტებს წარმოადგენენ, რადგანაც სხვა კატიონებზე გაცვლის უნარის მქონე წყალბადის ატომებს შეიცავენ.

1) კატიონიტური გაცვლა:

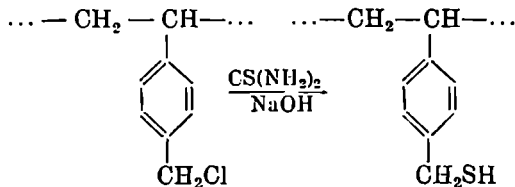


2) იონმიმოცვლითი ფისის რეგენერაცია



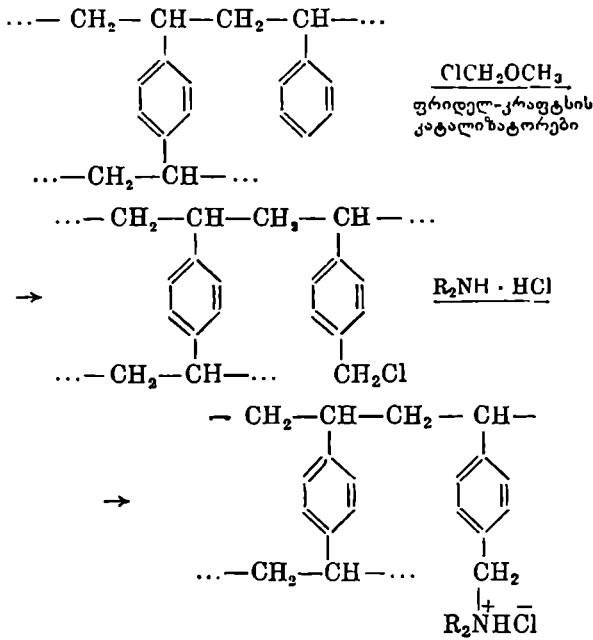
\* პოლიელექტროლიტებს უწოდებენ პოლიმერებს, რომელთა შედგენილობაში შედის ჯგუფები, რომლებსაც დისოცირების უნარი გააჩნიათ და წარმოქმნიან მობრავ იონებს და მრავალმუხტაან პოლიმერულ მაკროიონს. პოლიელექტროლიტებს, რომლებიც შეიცავენ მობრავ კატიონს, კატიონიტებს უწოდებენ. პოლიელექტროლიტებს, რომლებიც მობრავ ანიონს შეიცავენ — ანიონიტებს.

ტუტის თანამყოფობისას ქლორმეთილირებული პოლისტიროლის თიოზარ-დოენასთან CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ურთიერთქმედებისას პოლისტიროლის ჰიდროსულფიდური წარმოებული მიიღება:



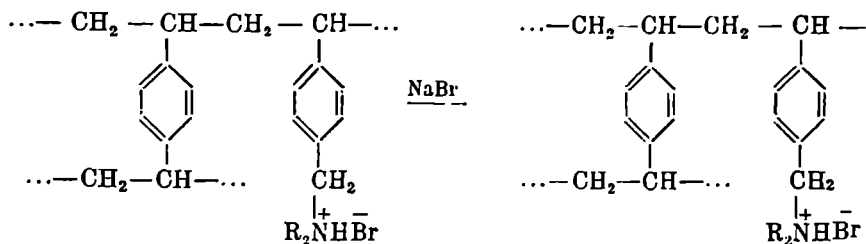
ჰიდროსულფიდური ჯგუფი ადვილად იჟანგება სულფიდურამდე, რომელიც ასევე ადვილად აღდგება. ეს საშუალებას გვაძლევს გამოვიყენოთ ჰიდროსულფიდის ჯგუფებიანი პოლიმერები, როგორც იონ- და ელექტრონგამცვლელი ფისები. ასეთი პოლიმერები საინტერესოა აგრეთვე იმიტაც, რომ ჰიდროსულფიდის ჯგუფი დიდი რაოდენობა ფერმენტების აქტიურ ცენტრს წარმოადგენს და ბევრი ბიოპოლიმერის შედგენილობაში შედის, ორგანიზმში პასუხსაგებ ფუნქციებს ასრულებს.

სტიროლის დივინილბენზოლთან თანაპოლიმერის ქლორმეთილირებითა და ქლორმეთილირებული წარმოებულების მეორეული ამინებით შემდგომი ამინირებით შეიძლება მიღებულ იქნას ანიონმიმოცვლითი ფისები:

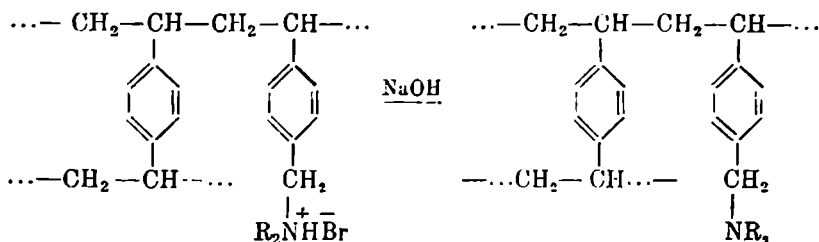


ამგვარ პოლიელექტროლიტებს ანიონების მიმოცელის უნარი აქვთ შემდეგ სქემით:

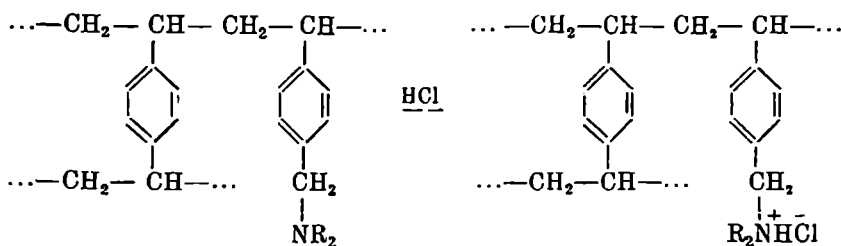
1) ანიონიტური გაცელა



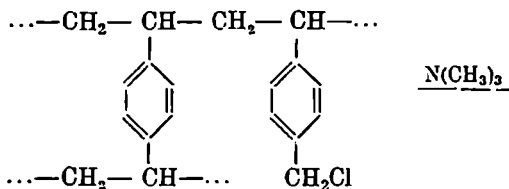
2) იონმიმოცვლითი ფისის რეგენერაცია

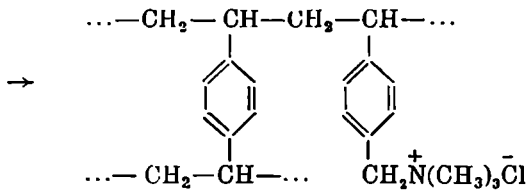


3) მეყვას შთანთქმა



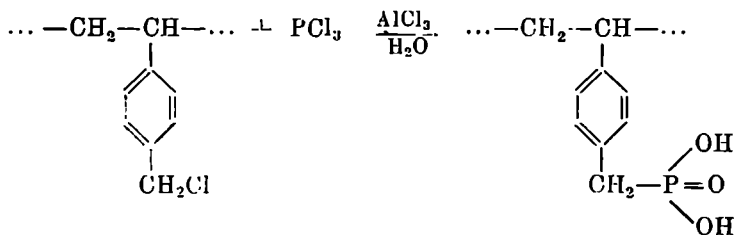
ქლორმეთილირებული პოლისტიროლის ან სტიროლისა და დივინილბენზოლის თანაპოლიმერის მესამეული ამინებით დამუშავებით მეოთხეული ამონიუმის მარალები<sup>3</sup> მიიღება, რომლებსაც იყენებენ აგრეთვე რაფორც იონმიმოცვლით ფისებს:



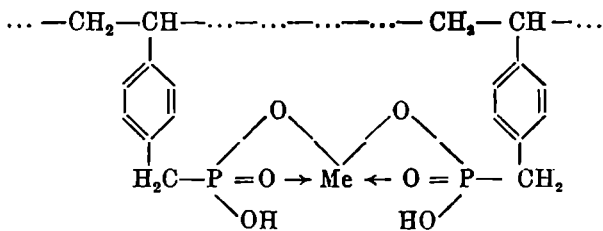


მესამეულ ამინებად ტრიმეთილამინს, დიმეთილეთანოლამინს, პირიდინს და სხვ. იყენებენ.

$\text{AlCl}_3$ -ის თანამყოფობისას ქლორმეთილირებული პოლისტიროლის  $\text{PCl}_3$ -თან ურთიერთქმედებისა და შემდგომი ჰიდროლიზის შედეგად პოლიფოსფონიუმ-მჟავები წარმოიქმნება:



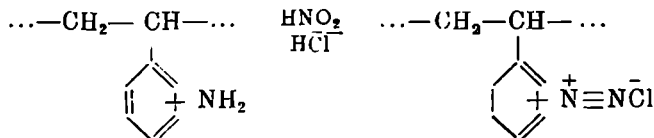
რომლებსაც მძიმე ლითონების (Co, Cu, Fe) იონებთან ხელატური კომპლექსების წარმოქმნის უნარი აქვთ:



ამ პოლიმერებს იყენებენ როგორც არჩევით იონურ ადსორბენტებს.

პოლისტიროლის ნიტრირებისას ბენზოლის ბირთვში ნებისმიერი ჩანაცვლება მიმდინარეობს. ამ დროს წარმოიქმნება უხსნადი სივრცითი პოლიმერი, რომლის აგებულება არ არის დადგენილი.

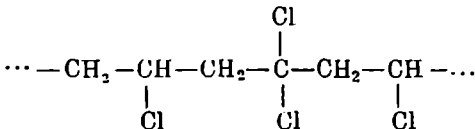
ნიტრირების პროდუქტის აღდგენით მიიღება პოლიმერი, რომელიც ამინო-და ნიტროჯგუფებს შეიცავს. ასეთი პოლიმერის რგოლებს, რომლებიც ამინოჯგუფებს შეიცავენ, შეუძლიათ შევიდნენ დიაზოტირების რეაქციაში:





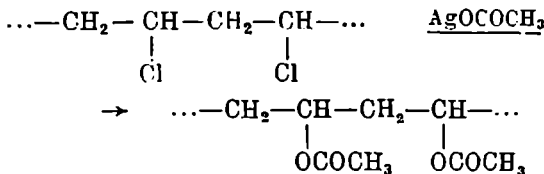
პოლისტიროლის ჰალოგენწარმოებულები (მაგალითად, ქლორწარმოებულები) შეიძლება მიღებულ იქნას როგორც სტიროლის შესაბამისი ჰალოგენწარმოებულებისაგან პირდაპირი სანთებით, ასევე პოლისტიროლის ქლორირებით დიქლორეთანის ხსნარში ან ოთხქლორიან ნახშირბადში, ოთხის ტემპერატურასა და სინათლეზე, კატალიზატორების (Fe, J<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>) თანამყოფობისას. ქლორირებულ პოლისტიროლში ქლორის მაქსიმალური შემცველობა ~38%, ქლორირების პროცესს თან ახლავს პოლიმერის ნაწილობრივი დესტრუქცია.

ჰალოგენწარმოებული ნახშირწყალბადები. ჰალოგენწარმოებული ნახშირწყალბადების ქიმიური გარდაქმნები ყველაზე კარგად პოლიენილქლორიდის  $[-CH_2-CHCl-]_n$  მაგალითზეა შესწავლილი. ქლორირების შედეგად მიიღება პროდუქტი, რომელიც 62—65% ქლორს შეიცავს, რაც პოლიენილქლორიდის სამ ელემენტარულ რგოლზე ქლორის ერთ დამატებით ატომს შეესაბამება:



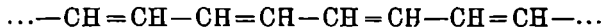
იმის ცდას, რომ პოლიენილქლორიდის ქლორირებით ქლორის უფრო მეტი შემცველობით იქნას მიღებული პოლიმერი, მიეყვარათ უხსნადი პოლიმერის მიღებამდე, რაც ალბათ, ნაწილობრივი დეჰიდროქლორირების ხარჯზე მოლეკულათშორისი ბმების წარმოქმნითაა გამოწვეული. პოლიენილქლორიდის ქლორირების დროს მიმდინარეობს პოლიმერის ნაწილობრივი დესტრუქცია.

ჰალოგენალკილებისათვის ჰალოგენის ატომის სხვადასხვა რადიკალებზე გაცვლის რეაქციები ჩვეულებრივ პოლიენილქლორიდისათვისაც უნდა მიმდინარეობდეს, მაგრამ ისინი ნაკლებად იქნესწავლილია. პოლიენილქლორიდის გახურების დროს ტუტით გასაპენისას მიიღება შეფერილი უჭერი პროდუქტი. ვერცხლის აცეტატის მოქმედებით ქლორი იცვლება აცეტლის ჯგუფზე და პოლიენილაცეტატი წარმოიქმნება:



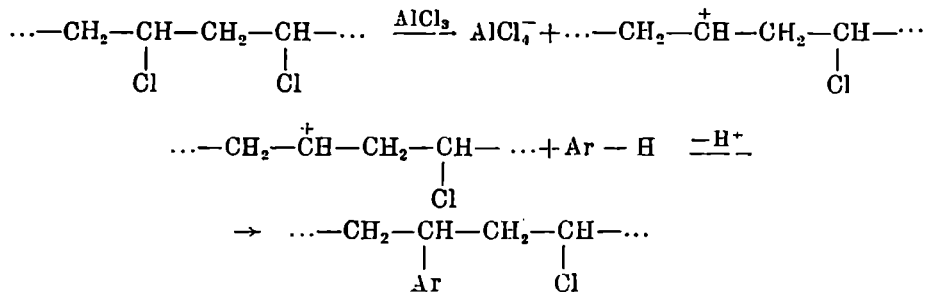
რომელიც შემდგომში გასაპენით შეიძლება პოლიენილის სპირტად გარდაიქმნას.

თხევად ამიაკში ნატრიუმის ამიდით ან მორფოლინით, ტუტე ლითონების ალკოპოლატებით ან ტუტით პოლიენილქლორიდის დეჰიდროქლორირებით ბმავა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერი—პოლიენილიენი მიიღება (იხ. გვ. 469):



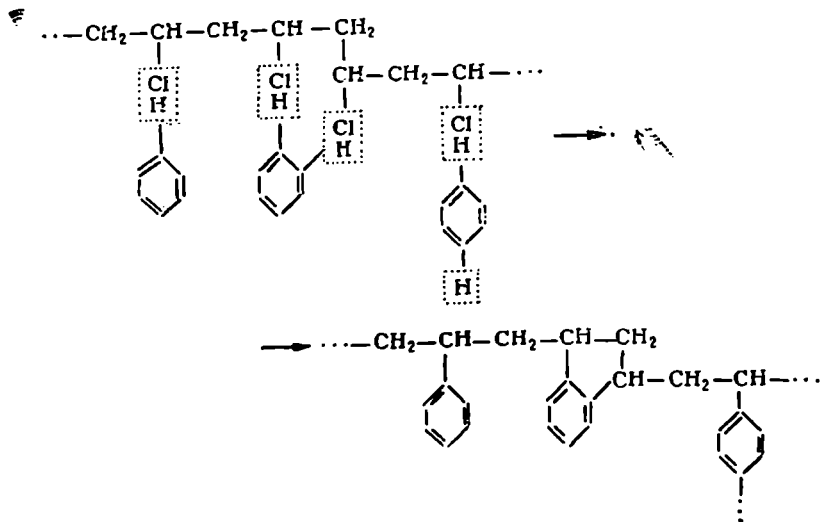
პოლიენილქლორიდის LiAlH<sub>4</sub> ან LiH შემწეობით აღდგენისას მიიღება ნახშირწყალბადები, რომლებიც თავისი თვისებებით პოლიეთილენს უახლოვდებიან.

სტიროლის ან მისი წარმოებულების ვინილქლორიდთან თანაპოლიმერების მისაღებად, რომელთა უშუალო თანაპოლიმერზაციით მიღება არ შეიძლება, რადგან არახელსაყრელია  $\alpha$  და  $\beta$  კონსტანტების თანაფარდობა (იხ. გვ. 109), გამოყენებულ იქნა პოლივინილქლორიდის არომატულ ნაერთებთან კონდენსაციის რეაქცია<sup>4</sup> ფრიდელ-კრაფტის კატალიზატორების თანამყოფობისას. ამ დროს მიმდინარეობს არომატული ბირთვის პოლიმერული ჯაჭვით ალკილირება:

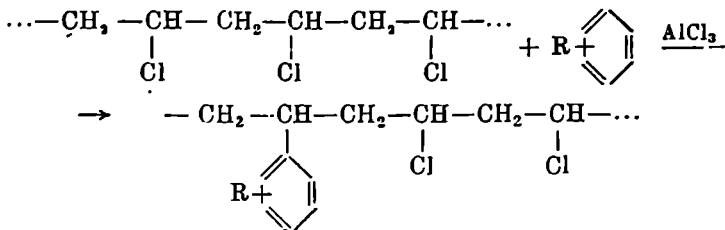


ასე შეიძლება პოლივინილქლორიდში ქლორის ყველა ატომი ჩანაცვლებულ იქნას ბენზოლის წარმოებულებით და მიღებულ იქნას ჩანაცვლებული პოლისტიროლები.

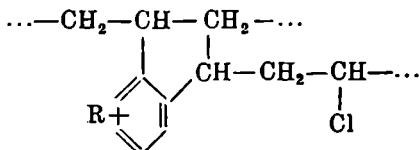
პოლივინილქლორიდის ბენზოლთან კონდენსაციის დროს ერთდროულად მიდის სხვადასხვა მდგომარეობაში ბენზოლის ალკილირება. ეს კი პოლიმერული ჯაჭვის შიგამოლეკულური ციკლიზაციის პროცესების მსვლელობის შესაძლებლობას იძლევა, რასაც სივრცითი სტრუქტურის მქონე უცნაური პოლიმერის წარმოქმნამდე მივყავართ:



პოლივინილქლორიდის ტოლუოლთან, ქსილოლთან და ბენზოლის სხვა წარმოებულებთან კონდენსაციის დროს ხსნადი პოლიმერები მიიღება



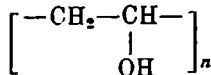
მაგრამ შიგამოლეკულური ციკლიზაციის გამო რეაქცია რთულდება



ამ რეაქციებში პოლივინილქლორიდი 1,3-დიქლორჩანაცვლებული დაბალმოლეკულური ნახშირწყალბადების ანალოგიურად იქცევა. ასეთი ციკლიზაცია γ-ქლორბუტილბენზოლისათვისაა ცნობილი და შეიმჩნევა 1-ქლორ-3-ბრომპროპანის ბენზოლთან კონდენსაციის დროს.

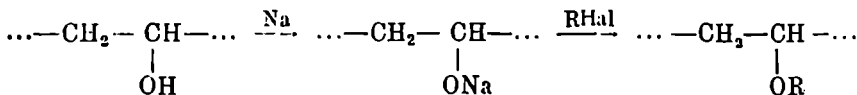
პოლივინილქლორიდის არომატულ ნაერთებთან კონდენსაციას თან ახლავს პოლიმერის დესტრუქცია. დესტრუქციის ხარისხი კატალიზატორის რაოდენობასა და ტემპერატურაზე დამოკიდებული და მხოლოდ გარდაქმნის ღრმა სტადიებზე ხდება შესამჩნევი. მიღებული პოლიმერების თვისებები ლიტერატურაში არ არის აღწერილი.

**სპირტები და მათი წარმოებულები.** სინთეზურ პოლიმერებს შორის ყველაზე უფრო სრულადაა შესწავლილი პოლივინილის სპირტის



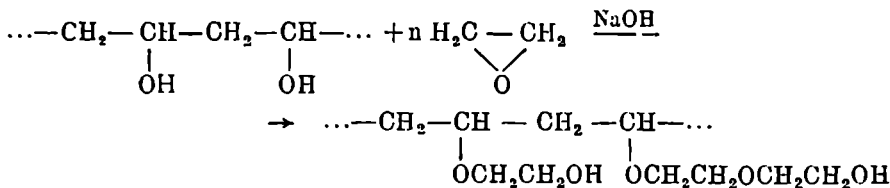
ქიმიური თვისებები.

პოლივინილის სპირტისათვის დამახასიათებელია სპირტების ყველა რეაქცია. ასე, მაგალითად, მასზე თხევად ამიაკში ლითონური ნატრიუმის მოქმედებისას ნატრიუმის პოლივინილალკოჰოლატი წარმოიქმნება, რომელიც პალოგენალკილების მოქმედებით პოლივინილის მარტივ ეთერად გარდაიქმნება:



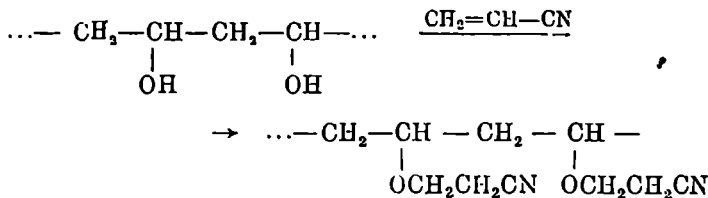
მეთილის ეთერის მიღება შეიძლება პოლივინილის სპირტის დიმეთილსულფატით ტუტე გარემოში მეთილირებით, მაგრამ რეაქციის სიჩქარე ძალიან მცირეა და გარდაქმნის სისრულის მიღწევა განმეორებითი მეთილირებისასაც კი არ ხერხდება.

პოლივინილის სპირტზე ტუტე გარემოში ეთილენის ენგის მოქმედებისას პოლივინილის სპირტის ოქსიეთილენური წარმოებულები (გვერდითი ჯაჭვების სხვადასხვა სიგრძით) მიიღება



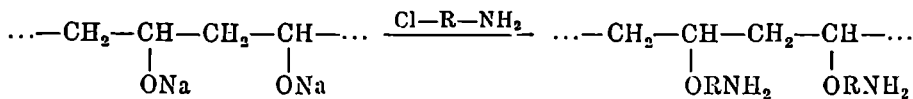
რომლებიც წყალში უკეთესად იხსნება, ვიდრე პოლივინილის სპირტი. ოქსიეთილენური ჯგუფების 25%-მდე შემცველობისას ეთერი წარმოადგენს თეთრ ფხვნილს; 25-35%-სას — კაუჩუკისმაგვარი პროდუქტია, 35% და უფრო მეტისას — ნახევარადგამჭვირვალე ქარვისფერი პროდუქტი<sup>5</sup>.

აკრილონიტრილთან პოლივინილის სპირტი წარმოქმნის ციანეთილურ ეთერებს:

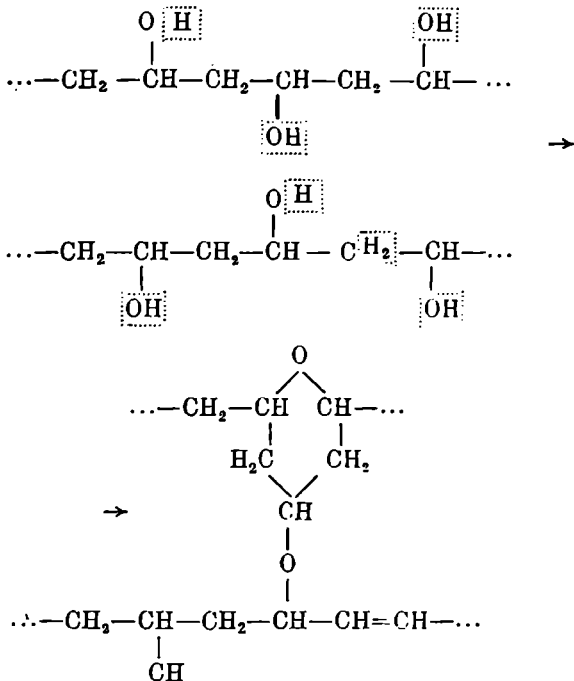


პოლივინილის სპირტის ციანეთილურ ეთერებს გაზრდილი წყალმდებეობა და სხვა ძვირფასი ტექნიკური თვისებები გააჩნია.

პოლივინილალკოლატების ჰალოგენალკილაზინებთან ურთიერთქმედებისას პოლივინილის სპირტისა და ამინოსპირტების მარტივი ეთერები წარმოიქმნება:



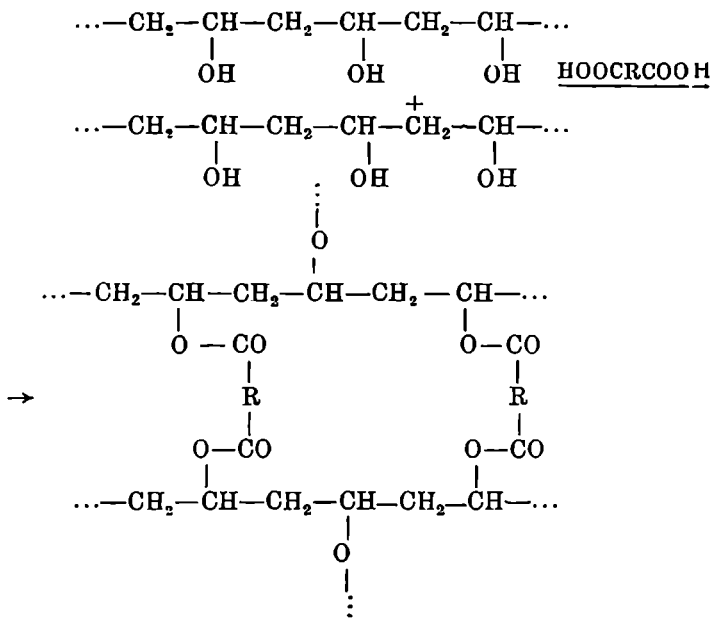
პოლივინილის სპირტის დეჰიდრატაციის რეაქციის პირობების მიხედვით წარმოიქმნება მრავალათომიანი დაბალმოლეკულური სპირტების დეჰიდრატაციის პროდუქტების ანალოგიური ნივთიერებები, — რგოლები, რომლებიც ორმაგ ბმებს შეიცავენ, აგრეთვე — ციკლური ეთერები. ერთდროულად მიმდინარეობს პოლივინილის სპირტის ორი მოლეკულისაგან წყლის მოლეკულის მოხლეჩა მოლეკულათშორისი ბმების წარმოქმნით და სივრცითი აგებულების პოლიმერი მიიღება:



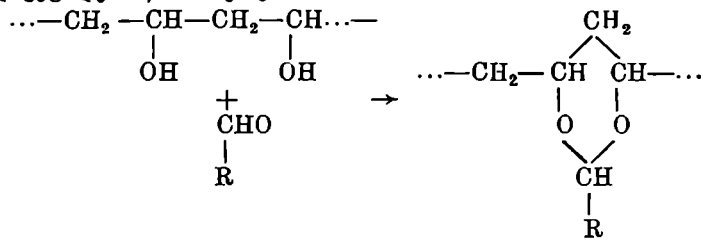
ან პოლიენილის ტიპის ბმათა შექმნის უსისტიმანი პოლიმერი წარმოქმნება (გვ. 469).

პოლიენილის სპირტის შესაბამისი მკვებების ანჰიდრიდებით ეთერიფიკაციისას უწყლო ძმარმკვა ნატრიუმის ან პირილის თანამყოფობისას პოლიენილის სპირტის რთული ეთერები წარმოიქმნება. ამ გზით პოლიენილის სპირტი შეიძლება კვლავ პოლიენილაკეტატად გარდაიქმნას. პოლიმერანალოგიური გადაქმნების შედეგად მიღებულია პოლიენილის სპირტის ფორმატები. პროპონატები, ბუტირატები, ფთორაცეტატები, სულფატები, ბენზოატები და სხვა რთული ეთერები. ოპტიკურად აქტიური ამინომკვებების წარმოებულებთან. მაგალითად, L-ვალინთან პოლიენილის სპირტის ურთიერთმკვებებით მიღებულია საინტერესო თვისებების მქონე მისი ოპტიკურად აქტიური ეთერები. პოლიენილის სპირტის ეთერიფიკაციის პროდუქტებიდან მრეწველობაში მხოლოდ ორფუძიან მკვებთან ურთიერთქმედებით წარმოქმნილ პოლიენილის ეთერებს იყენებენ. მათ, შესაბამისად, სიერციითი სტრუქტურა გააჩნიათ. კარგი წყალმდეგობის მქონე ასეთი პოლიეთერების მისაღებად, მაგალითად, მკვებმკვებს ან მალენმკვებს იყენებენ.

რეაქცია შემდეგი სქემით მიმდინარეობს:



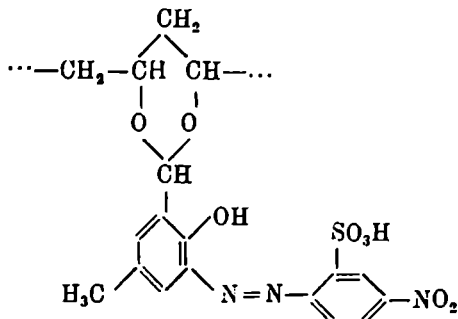
პოლიენინლის სპირტის სხვადასხვა ალიფატურ და არომატულ ალდეჰიდებთან კონდენსაციით შეეფათა (როგორც კატალიზატორების) თანამყოფობისას პოლიენინილაცეტალები წარმოიქმნება:



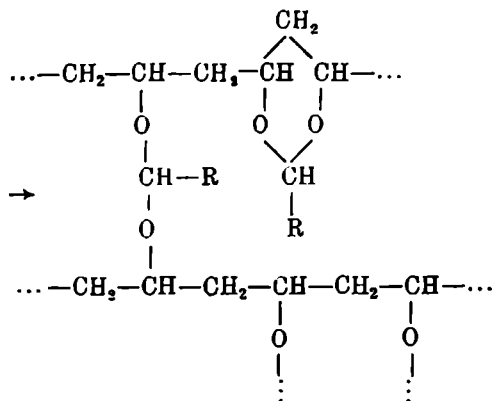
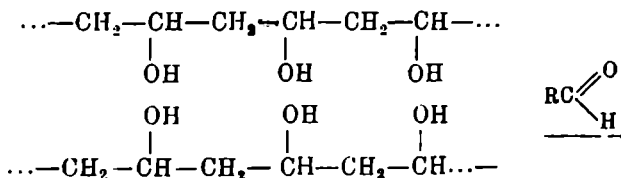
პოლიენინილაცეტალები შეიძლება მიღებულ იქნას აგრეთვე ალდეჰიდების თანამყოფობისას პოლიენინილაცეტატის შეფებით გასაპენით. გასაპენას ჩვეულებრივ ხსნარში ატარებენ. პოლიენინილაცეტალებს წებოების, ლაქებისა და დაფარების დასამზადებლად იყენებენ. ყველაზე დიდი მნიშვნელობა აქვს პოლიენინილფორმალს, პოლიენინილეთილალსა და პოლიენინილბუტირალს.

რეაქციისუნარიანი ფუნქციონალური ჯგუფების შემცველი პოლიენინილაცეტალები შეიძლება პოლიენინლის სპირტის უჯერ ან არომატულ ალდეჰიდებთან ურთიერთქმედებით იქნას მიღებული.

არომატულ ალდეჰიდებთან შეიძლება მიღებულ იქნას პოლიენინილაცეტალები, რომლებსაც დიაზოტირებისა და შეუღლების რეაქციების უნარი გააჩნიათ. ამრიგად, შეიძლება შემდეგი ტიპის მაღალმოლეკულური საღებრები იქნას მიღებული:

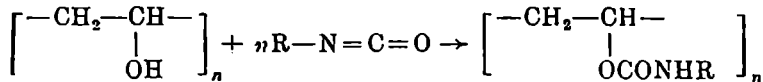


მყარი პოლიმერის (მაგალითად, ბოჭკოს სახით) ალდეჰიდებით დამუშავებისას რეაქცია უმთავრესად მოლეკულათშორისი აცეტალური ბმების წარმოქმნით მიმდინარეობს:



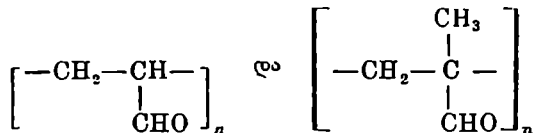
30—40% ჰიდროქსილის ჯგუფების აცეტალირებისას პოლიმერი ხსნადობას კარგავს, აცეტალირების ამ ხერხს პოლიენილის სპირტისაგან ბოჭკოებისა და ფესკების მისაღებად იყენებენ. პოლიენილის სპირტისაგან მიღებული ბოჭკო და ფესკები წყალში ძლიერ ჭირჭვდება და ტუტეებში იხსნება. ფორმირების, გაჭიმვისა და თერმოდამუშავების შემდეგ ბოჭკოს ან ფესკს ალდეჰიდით ამუშავებენ, რის შედეგად ისინი ხსნადობას კარგავენ და გაზრდილ ტენ- და თერმომდეგობას იძენენ.

პოლიფენილის სპირტის იზოციანატებთან ურთიერთქმედებისას ურეთანული წარმოებულები წარმოიქმნება:

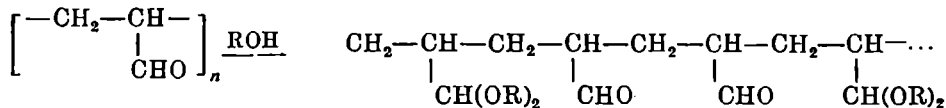


ამ რეაქციებს უმთავრესად სამგანზომილებიანი პოლიმერების მისაღებად იყენებენ. დიიზოციანატების გამოყენებისას რეაქცია მოლეკულათშორისი ურეთანული ბმების წარმოქმნით მიმდინარეობს.

**აღღებები და კეტონები.** მაღალმოლეკულური აღღებების ყველაზე საინტერესო წარმომადგენლებს პოლიაკროლენი და პოლი- $\alpha$ -მეტაკროლენი წარმოადგენს:

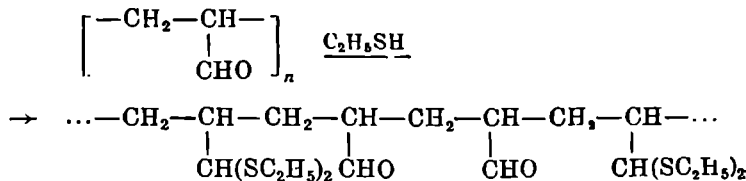


პოლიაკროლენი შედის ყველა რეაქციაში, რომელიც აღღებებისათვისაა დამახასიათებელი, მაგრამ ამ დროს გარდაქმნის სისრულის<sup>(8)</sup> მიღწევა არ ხერხდება. სპირტების მოქმედებისას პოლიაკროლენის აღღებილის ჯგუფები ნაწილობრივ (30—35% -ით) აცეტალებს წარმოქმნიან:



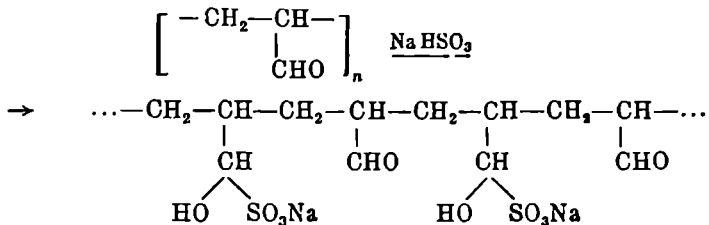
აცეტალირების პროდუქტები იხსნება ორგანული გამხსნელების უმრავლესობაში. რეაქცია პოლიაკროლენის შესამჩნევი დესტრუქციის გარეშე მიმდინარეობს. მიღებული აცეტალები მეთილის, ეთილის სპირტებთან და ეთილენქლორიდთან ურთიერთქმედების შედეგად.

მერკაპტანების პოლიაკროლენზე მოქმედებისას მერკაპტალები წარმოიქმნება, მაგალითად, ეთილმერკაპტანთან:



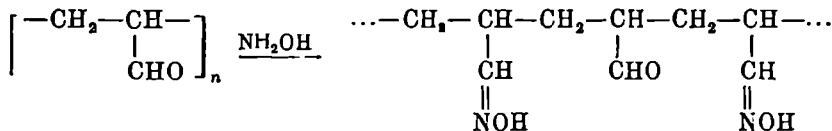
პოლიაკროლენის აღღებილის ჯგუფების 50—60% რეაქციაში შედის. პოლიაკროლენი ნატრიუმის ბისულფიტს იერთებს:



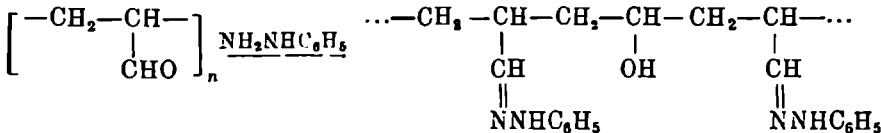


თუმცა ამ დროს ალდეჰიდის ჭკუფების მხოლოდ 10–30% შებმა ხდება, პოლიაკროლენი წყალში ხსნადობის უნარს იძენს.

პოლიაკროლენზე ჰიდროქსილამინის ან ფენილჰიდრაზინის მოქმედების რეაქციაში შედის ალდეჰიდის ჭკუფების 75%, რომლებიც ოქსიმისა

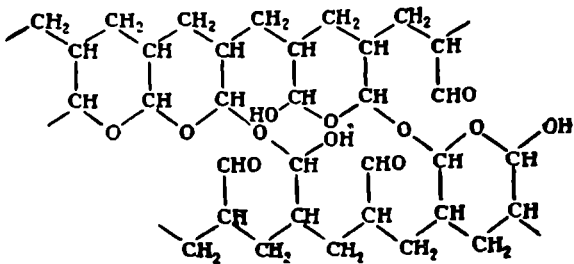


და შესაბამისად ფენილჰიდრაზონის

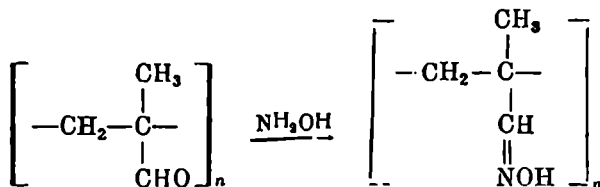


რგოლებს წარმოქმნიან.

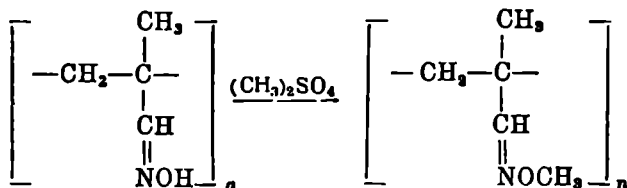
პოლიაკროლენის ქიმიური გარდაქმნის უსრულობა მისი სტრუქტურის თავისებურებებით აიხსნება. როგორც პოლიაკროლენის აგებულების ქიმიური და სპექტროსკოპიული გამოკვლევები გვიჩვენებენ, იგი ნახევრადაცეტალურ და აცეტალურ ბმებს შეიცავს, რომლებიც პოლიმერის ალდეჰიდის ჭკუფების შიგამოღებული და მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნება:



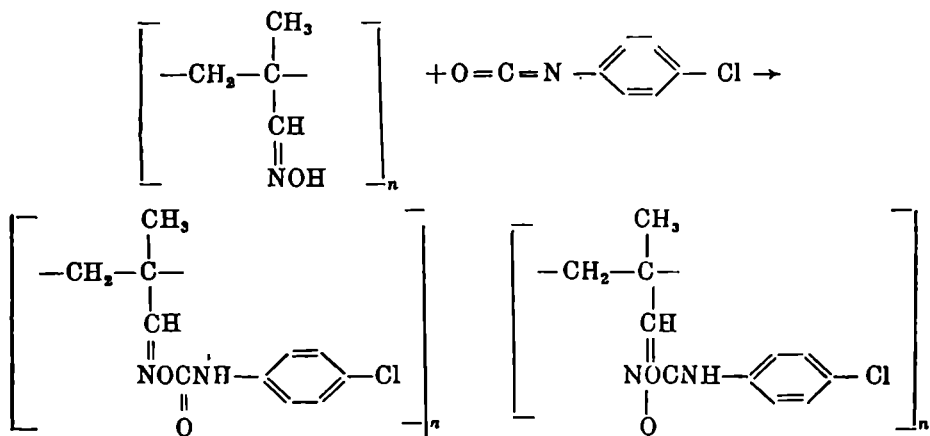
პოლიაკროლენისაგან განსხვავებით, პოლი- $\alpha$ -მეტაკროლენი, ჰიდროქსილ-ამინის მოქმედებისას თითქმის მთლიანად (96%-ით) პოლიმერულ ოქსიმად გარდაიქმნება:



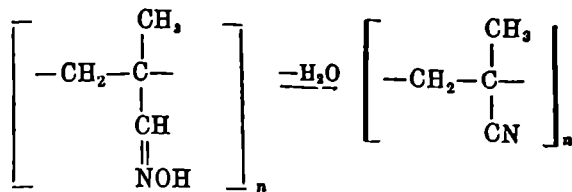
ამ ოქსიმის დიმეთილსულფატით მეთილირებით შეიძლება მიღებულ იქნას პოლიმეტაკროლენის მეთილოქსიმი (ოქსიმის წგუფების 93% მეთილირდება):



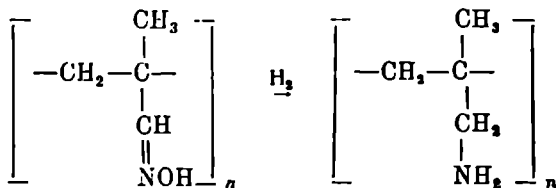
პოლიმეტაკროლენოქსიმის პარა-ქლორფენილზოციანატთან ურთიერთქმედებისას ოქსიმის წგუფები ურეთანულ წგუფებად გარდაიქმნება:



პოლიმეტაკროლენოქსიმის დეჰიდრატაციით შეიძლება მიღებულ იქნას პოლიმეტაკროლონიტრილი:

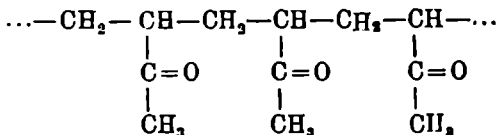


პოლიმეტაკროლენოქსიმის ჰიდრირებისას პლატინის კატალიზატორზე ოქსიმის ჯგუფების 60—70% ჰიდრირდება და პოლიიზობუტილენამინი წარმოიქმნება:

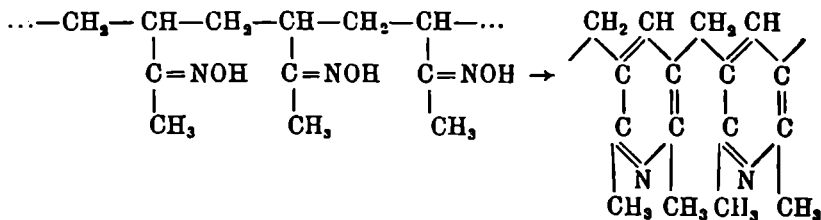


ყველა ამ ქიმიური გარდაქმნებისას საწყისი პოლიმერის პოლიმერიზაციის ხარისხი პრაქტიკულად არ იცვლება.

მაღალმოლეკულური კეტონებიდან ყველაზე საინტერესოა პოლივინილმეთილკეტონი. უნდა ვივარაუდოთ, რომ მას 1,5-დიკეტონის აგებულება აქვს:

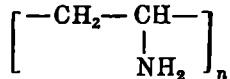


ჰიდროქსილამინის მოქმედებისას იგი კეტოქსიმს წარმოქმნის, რომელიც მარილმუხვას სპირტსნარში ციკლიზაციას განიცდის 87%-მდე 2,6-დიმეთილპირიდინის რგოლების წარმოქმნით:

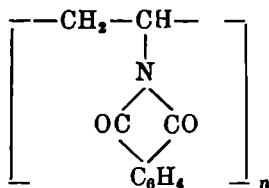


დაბალმოლეკულური 1,5-დიკეტონების ოქსიმების პირიდინის წარმოებულებად გარდაქმნა ორგანულ ქიმიაში ფართოდაა ცნობილი.

ამინები და ნიტრონაერთები. პოლივინილამინა



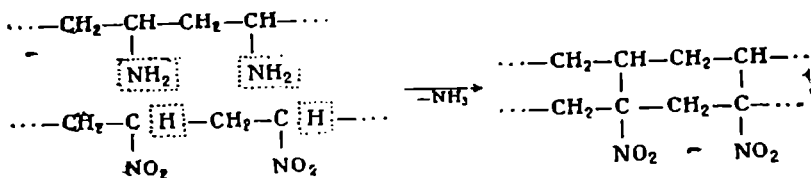
პოლივინილფთალიმიდის გასაპენისას წარმოიქმნება<sup>(8)</sup>:



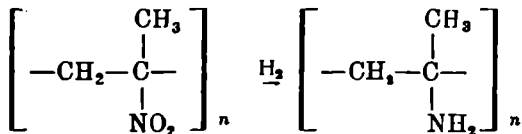
რომელსაც ვინილფთალიმიდის რადიკალური პოლიმერიზაციით ღებულობენ. მეავით პოლივინილფთალიმიდის უშუალო ჰიდროლიზით არ ხერხდება პოლივინილამინის მიღება. მას ამუშავენ ჰიდრაზინჰიდრატის სპირტხსნარით და წარმოქმნილი პოლივინილფთალიმიდისა და ჰიდრაზინის მარილს აჰიდროლიზებენ.

პოლივინილფთალიმიდის გასაპენის შედეგად მიღებული პოლივინილამინი თავისუფალი ამინის ჯგუფების სახით 95,8% აზოტს და ნაწილობრივ ჰიდროლიზებული იმიდური ჯგუფების სახით 4,2% აზოტს შეიცავს. პოლიმერს შედარებით დაბალი მოლეკულური წონა აქვს.

გაღიღებული ტემპერატურისა და წნევის პირობებში რენეის ნიკელზე პოლივინილამინის მიღების ცდის დროს ამინოჯგუფებისა და საწყისი პოლიმერის მოძრავი  $\alpha$ -წყალბადის ატომების ურთიერთქმედების ხარჯზე სივრცითი აგებულების პოლიმერი<sup>9</sup> მიიღება.

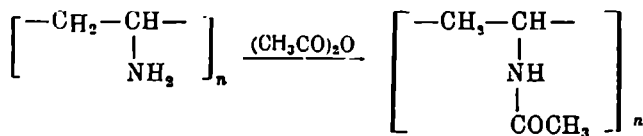


პოლი- $\alpha$ -მეთილნიტროეთილენის (პოლი- $\alpha$ -ნიტროპროპილენის) ჰიდრირებისას, რომელიც  $\alpha$ -წყალბადის მოძრავ ატომებს არ შეიცავს, ანალოგიურ პირობებში ხსნადი პოლიმერი—პოლიპროპილენამინი მიიღება:

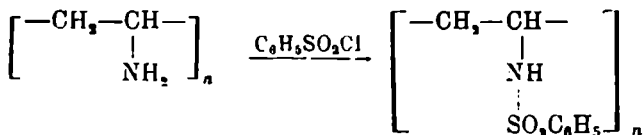


აზოტის შემცველობა პოლიპროპილენამინში თეორიულზე ნაკლებია. უფრო მაღალი ტემპერატურისას იგი უხსნად ფორმაში გადადის.

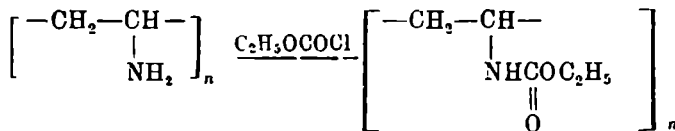
პოლივინილეთალიმიდის გასაპენით მიღებული პოლივინილამინისათვის პირველადი ამინების ყველა რეაქციაა დამახასიათებელი. ასე, მაგალითად, შეიძლება მიღებულ იქნეს პოლივინილამინის N-აცეტილების პროდუქტები ძმარმეყვას ანჰიდრიდით



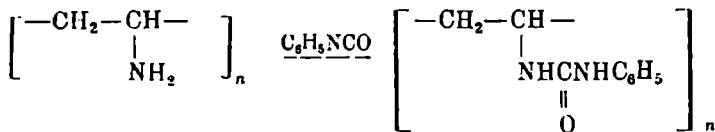
ბენზოლსულფოქლორიდით



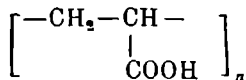
ქლორანხშირმეყვას ეთილის ეთერით



პოლივინილამინზე იზოციანატების მოქმედებით მიიღება პოლიმერები, რომლებიც ჩანაცვლებული შარლოვანას ნაშთს შეიცავენ, მაგალითად:



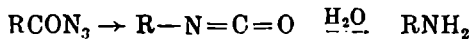
კარბონმეყვებს. მაღალმოლეკულური კარბონმეყვების ქიმიური გარდაქმნები კარგადაა შესწავლილი პოლიაკრილმეყვას მაგალითზე



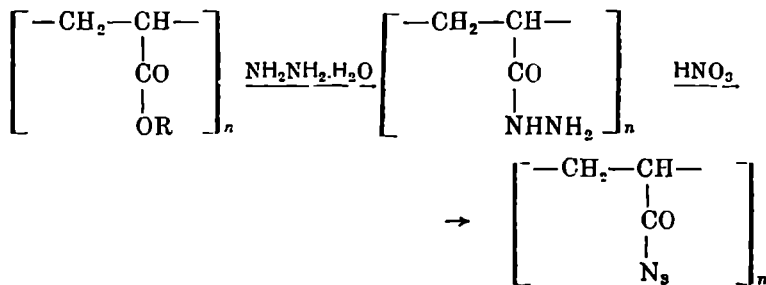
პოლიაკრილმეყვას ქიმიური თვისებები დაბალმოლეკულური მრავალფუნქციანი კარბონმეყვების თვისებების ანალოგიურია. ფუძებთან ურთიერთქმედებისას პოლიაკრილმეყვა მარილებს წარმოქმნის, სპირტებთან კი—რთულ ეთერებს.

პოლიაკრილმეყვას საინტერესო წარმოებულები სინთეზირებულია კერნის<sup>10</sup>

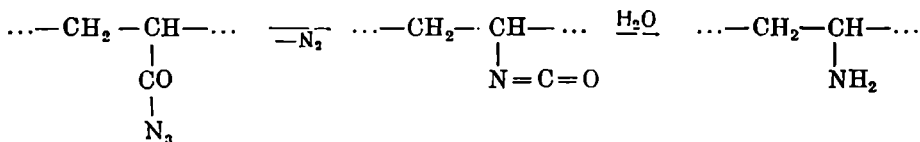
შიერ, რომელიც იყენებდა რა ორგანულ ქიმიასში ცნობილ მჟავათა აზიდებზე ტუტეების მოქმედებით ამინების მიღების მეთოდს (კურციუსის მიხედვით), ცდილობდა პოლიაკრილმჟავასაგან პოლივინილამინის მიღებას:



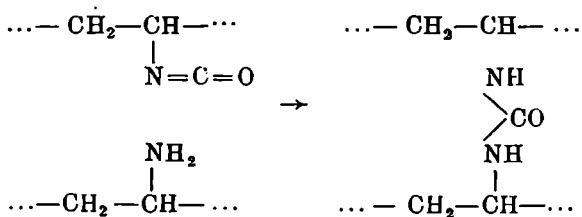
პოლიაკრილმჟავას აზიდი მიღებულ იქნა მის ეთერზე ჰიდრაზინჰიდრატის მოქმედებით და შემდგომ მიღებული ჰიდრაზიდის აზოტოვანი მჟავით დამუშავებით:



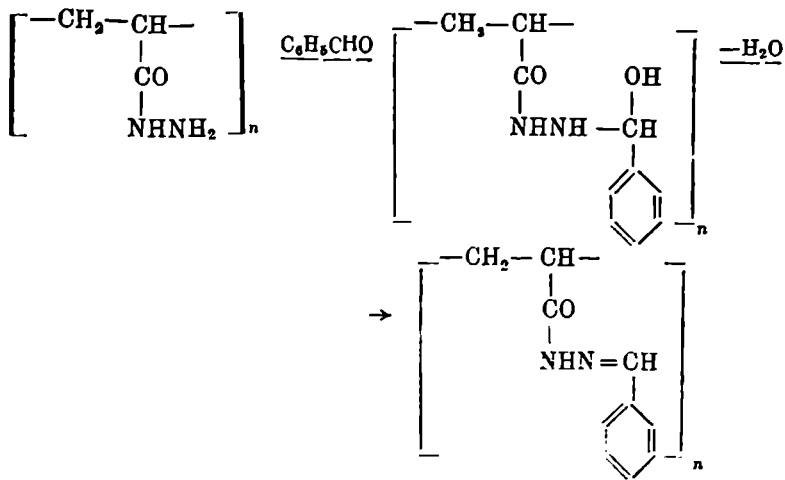
ტუტის მოქმედებით აზიდი პოლივინილამინად არ გარდაიქმნება, არამედ უხსნად პოლიმერს წარმოქმნის. რეაქცია, ალბათ, შემდეგი სქემით მიმდინარეობს:



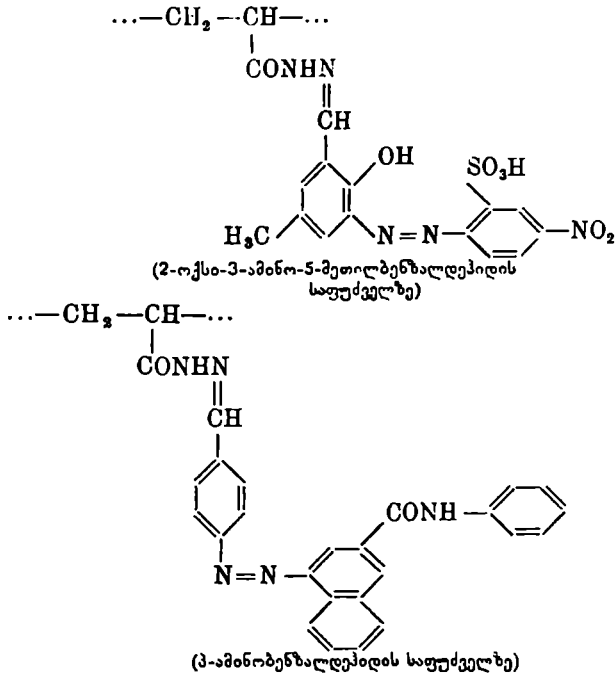
იზოციანატისა და ამინის ჯგუფები ერთიმეორესთან ურთიერთქმედებენ, რომლის შედეგად სივრცითი უხსნადი პოლიმერი მიიღება:



პოლიაკრილმჟავას ჰიდრაზიდის ბენზალდეჰიდთან ურთიერთქმედებისას პოლიმერული ჰიდრაზონი წარმოიქმნება

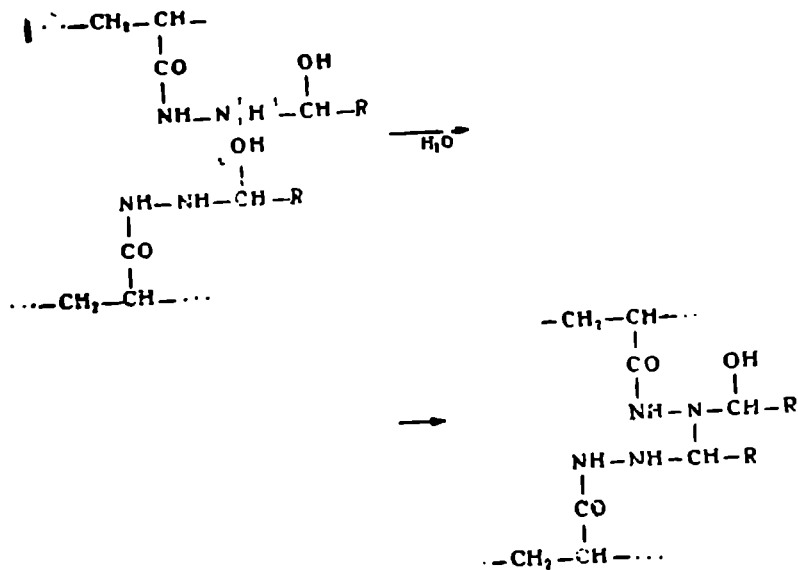


რომელიც იხსნება ძმარმეაჟში, ბენზალდეჰიდში, პირიდინსა და დიმეთილფორამიდში.  
 არომატული ალდეჰიდებით წარმოქმნილი პოლიაკრილქიდაზონების დიაზო-  
 ნაერთებთან შეუღლებით მაღალმოლეკულური აზოსალებრები მიიღება:



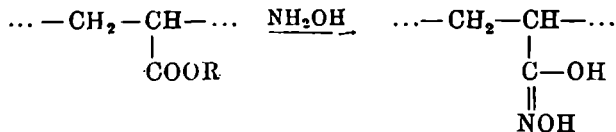
ამ პოლიმერული საღებრების შთანთქმის მაქსიმუმი შესაბამისი მოდელური დაბალმოლეკულური საღებრების მაქსიმუმს თანხვდება.

უნდა ვივარაუდოთ, რომ პოლიაკრილმეაყას ჰიდრაზიდის ალიფატურ ალდეჰიდებთან ურთიერთქმედებისას წყლის მოხლეჩა ხდება მოლეკულათშორის და უხსნადი პოლიმერი წარმოიქმნება:



აცეტონთან ურთიერთქმედებისას ხსნადი, მაგრამ არამდგრადი პროდუქტები მიიღება.

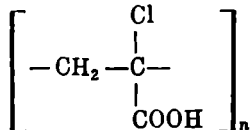
პოლიაკრილატებზე ჰიდროქსილამინის მოქმედებით კერძო წყალში ხსნადი პოლიაკრილჰიდროქსამეაყა მიიღო



რომელიც ტიპურ პოლიელექტროლიტს წარმოადგენს. იგი სამეალენტთან რკინასთან ისეთივე მდგრად კომპლექსს წარმოქმნის, როგორც იზობუტილჰიდროქსამეაყა.

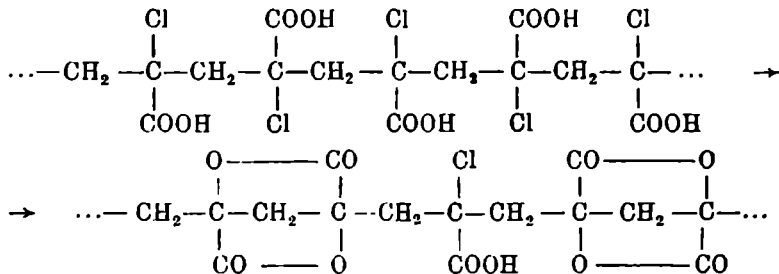
პოლიმერის ფუნქციონალური ჯგუფების რეაქციის შედეგად ცაყლების წარმოქმნის მაგალითს პოლი- $\alpha$ -ქლორაკრილმეაყას





ლაქტონიზაცია წარმოადგენს.

პოლი- $\alpha$ -ქლორაკრილმეჩავაში ქლორის შემცველობა თეორიულზე დაბალია (22,04%, თეორიულის კი 33,3%), რაც მის შედგენილობაში ქლორის ატომებისა და კარბოქსილის ჯგუფებს გარდა აგრეთვე ჰიდროქსილისა და ლაქტონის ჯგუფების არსებობითაა გამოწვეული<sup>11</sup>. რადგან ქლორი პოლიმერის მეზობელი რგოლის კარბოქსილის ჯგუფის მიმართ  $\gamma$ -მდგომარეობაშია, ამიტომ ნაწილობრივ მიმდინარეობს  $\gamma$ -პალაოგენმეჩავეებისათვის დამახასიათებელი ქლორწყალბადის მოწყვეტა, რომლის შედეგად ლაქტონები წარმოიქმნება:

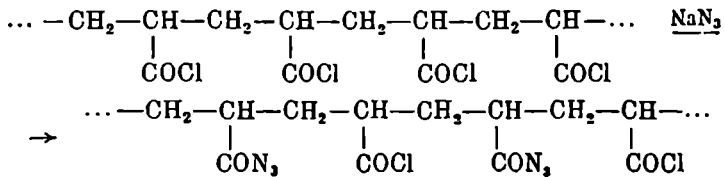


$\alpha$ -ქლორაკრილმეჩავას ეთერის პოლიმერიზაციისას ლაქტონიზაცია შეუძლებელია და ამიტომ ქლორის თეორიული შემცველობის პოლიმერი მიიღება.

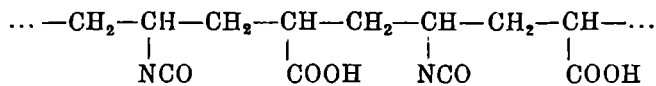
პოლი- $\alpha$ -ქლორაკრილატის სხვა ქიმიური გარდაქმნები, სამწუხაროდ, არ არის შესწავლილი. თუმცა ქლორის ატომის ძვრადობის გამო მისგან შეიძლება საინტერესო წარმოებულების მიღება.

მრავალრიცხოვანი ქიმიური გარდაქმნების უნარი აკრილმეჩავას პოლიმერულ ქლორანჰიდრიდებს (პოლიაკრილქლორიდები) გააჩნიათ.

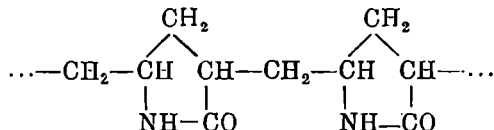
მეჩავათა აზიდებისაგან ამინების სინთეზის მეთოდის გამოყენებით სმეტსმა<sup>12</sup> პოლიაკრილქლორიდის საფუძველზე აკრილმეჩავისა და ვინილამინის თანაპოლიმერი მიიღო, რომლის თანაპოლიმერიზაციით მიღება შეუძლებელია. ჯერ პოლიაკრილქლორიდზე ნატრიუმის აზიდის მოქმედებით მიიღება თანაპოლიმერი, მონომერული ერთეულების სწორი მონაცვლეობით:



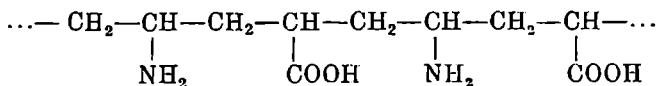
შემდეგ ოზიდის ჯგუფები ტუტის მოქმედებით გარდაიქმნება ოზოციანატის ჯგუფად (იხ. გვ. 312):



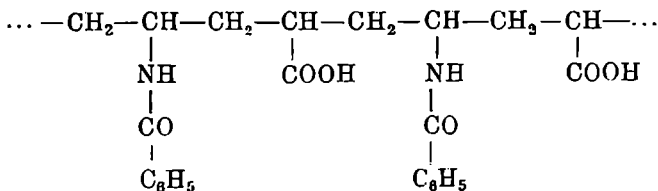
მიღებულ თანაპოლიმერში მეზობელი ჯგუფები ნახშირორჟანგის მოწყვეტითა და ლაქტამის წარმოქმნით ურთიერთქმედებენ ერთმანეთთან:



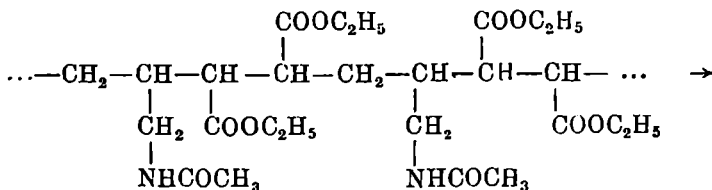
პოლიმერის ტუტე ხსნარის შემთავებისას ლაქტამის ციკლები ჰიდროლიზდება და პოლიმერული ამინოკარბონმეჯა მიიღება, ე. ი. აკრილმეჯისა და ვინილამინის თანაპოლიმერი:

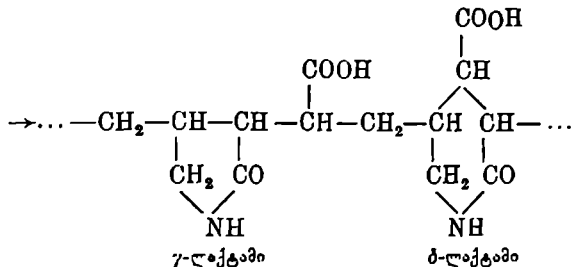


ამ თანაპოლიმერის გახურებისას კვლავ წარმოიქმნება ლაქტამის ციკლები, ხოლო მისი ბენზოილირებისას—აკრილმეჯისა და N-ვინილბენზოილამიდის თანაპოლიმერი (აზოტის თეორიული შემცველობით) მიიღება:

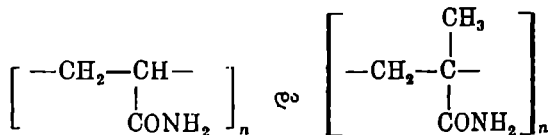


N-ალილაცეტამიდისა და დიეთილფუმარატის თანაპოლიმერის გასაპენისას აგრეთვე ლაქტამები წარმოიქმნება:

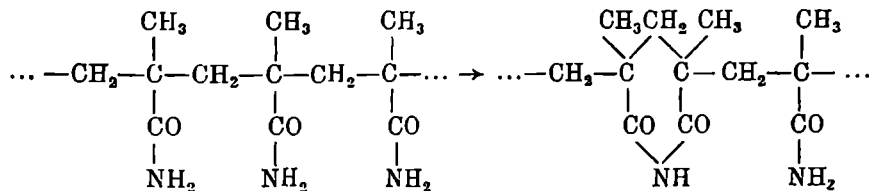




კარბონშუაყების ამიდები. ცნობილია პოლიაკრილისა და პოლიმეტაკრილის შეყათა ამიდები:



პოლიაკრილამიდებში აზოტის შემცველობა თორიულზე ყოველთვის დაბალია. ეს აიხსნება პოლიმერულ ჯაჭვში ამიდის ჯგუფების ურთიერთქმედების შედეგად ციკლური იმიდური რგოლების წარმოქმნით:

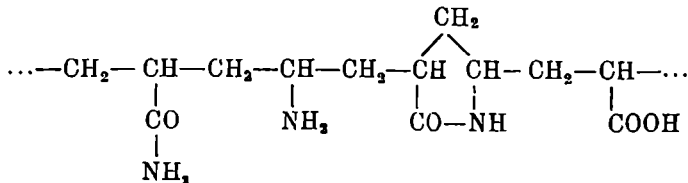


ისეთ პირობებში, რომლებიც ამიდური ჯგუფების მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედებისათვისაა ხელსაყრელი, სივრცითი სტრუქტურის მქონე უხსნადი პოლიმერი წარმოიქმნება.

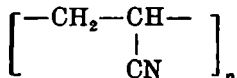
პოლიაკრილამიდის გარდაქმნა პოლივინილამინად ჰოფმანის რეაქციის მიხედვით არ ხერხდება:



ამგვარ პირობებში ძალიან მთელი შედგენილობის პოლიმერი მიიღება. იგი აკრილამიდის, ვინილამინის, აკრილმეაქისა და შიგამოლეკულური ციკლოზაციის შედეგად მიღებულ ხუთწევრიანი  $\gamma$ -ლაქტამის რგოლებს შეიცავს<sup>13</sup>:



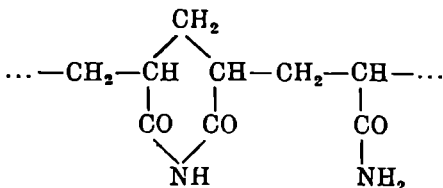
კარბონშეჯავების ნიტრილები. პოლიაკრილონიტრილს (პოლივინილციანიდი)



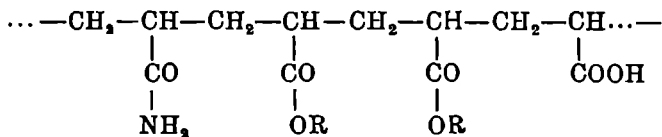
რომელიც მაღალი რეაქციის უნარის მქონე ნიტრილის ჯგუფს შეიცავს, სხვადასხვა ქიმიური რეაქციებისადმი მიდრეკილება ახასიათებს. მაგრამ ამავე დროს გარდაქმნის მაღალი ხარისხის მიღწევა იშვიათად ხერხდება.

რენეის ნიკელზე პოლიაკრილონიტრილის ჰიდრირებისას მიმდინარეობს ალდგენითი ციკლიზაციის რეაქცია, რომელიც 1,2- და 1,3-დინიტრილებისათვის არის დამახასიათებელი. ამ რეაქციისას რთული აგებულების თანაპოლიმერი წარმოიქმნება, რომლის შედგენილობაში საწყისი ვინილციანიდის, პროპილენამინისა და ალბათ, პიპერიდინის რგოლები შედის<sup>12</sup>. ამ თანაპოლიმერის დესტრუქციული დეჰიდროგენიზაციის პროდუქტებისაგან შესაძლებელია პირიდინის გარკვეული რაოდენობის გამოყოფა.

კონცენტრირებული გოგირდმჟავათი პოლიაკრილონიტრილის გასაპვნის რეაქცია მიმდინარეობს 1,2- და 1,3-დინიტრილების გასაპვნის ანალოგიურად, ე. ი. ციკლური იმადების წარმოქმნით<sup>12</sup>. ამის შედეგად წარმოიქმნება თანაპოლიმერი, რომელიც აკრილამიდისა და მეთილგლუტარამიდის (70%-მდე) რგოლებს შეიცავს:



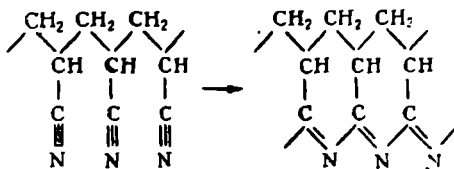
სპირტის გარემოში გასაპვნას მიეყავართ პოლიმერის წარმოქმნამდე, რომელიც კარბოქსილისა და ამიდის ჯგუფებთან ერთად 80—85% ეთერის ჯგუფებს შეიცავს:



ამგვარი პოლიმერის განზავებული გოგირდმჟავათი შემდგომი გასაპვნისას მიიღება პოლიაკრილმჟავა კარბოქსილის ჯგუფების თითქმის თეორიული შემცველობით, მაგრამ რეაქციას თან ახლავს პოლიმერის მნიშვნელოვანი დესტრუქცია.

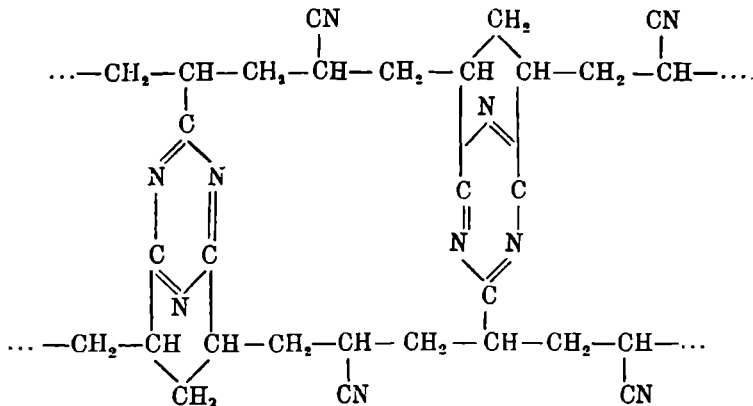
ხანგრძლივი განუტრებისას პოლიაკრილონიტრილის თვისებები იცვლება. ვარაუდობენ, რომ ტემპერატურის იწვევისას პოლიაკრილონიტრილის ჯგუფები ერთ-

მანეთთან ურთიერთქმედებენ შიგამოლეკულურად, ნათიორიდის ციკლების წარმოქმნით <sup>14</sup>:



ამგვარ ციკლურ პოლიმერს მაღალი თერმომედეგობა ახასიათებს.

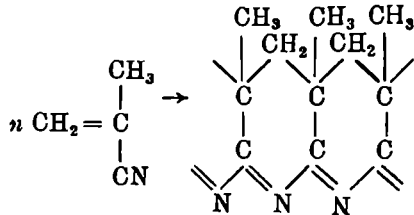
რეაქცია შეიძლება მიმდინარეობდეს მოლეკულათშორის, სივრცითი პოლიმერის წარმოქმნით, რომელშიც ნახშირბადის ჯაჭვები ერთმანეთთან ტრიაზინის რგოლების სისტემითაა დაკავშირებული:



ამით აიხსნება პოლიაკრილონიტრილის ხსნადობის დაკარგვა და მისი თერმომედეგობის მნიშვნელოვანი გადიდება.

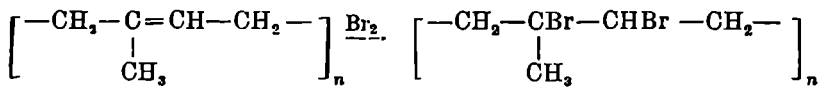
—130°C-ზე რადიაციული პოლიმერიზაციით მიღებული სტერეორეგულარული (სინდიოტაქტიკური) პოლიაკრილონიტრილის 150°C-ზე გახურებისას —C≡N ჯგუფები თითქმის მთლიანად (95%) ციკლიზაციით —C=N ჯგუფებად გარდაიქმნება. ოთახის ტემპერატურაზე აკრილონიტრილის პოლიმერიზაციისას და მიღებული პოლიმერის შემდგომი გახურებისას ციკლიზაცია მხოლოდ 10%-ით მიმდინარეობს. რაც უფრო დაბალია აკრილონიტრილის პოლიმერიზაციის ტემპერატურა, გახურებისას მით უფრო სწრაფად მოხდება ციკლიზაცია (აგრეთვე უფრო დაბალ ტემპერატურაზე).

მეთილაკრილონიტრილის დაბალტემპერატურული პოლიმერიზაციისას (მყარ ფაზაში) მაშინვე წარმოიქმნება ციკლური პოლიმერი:

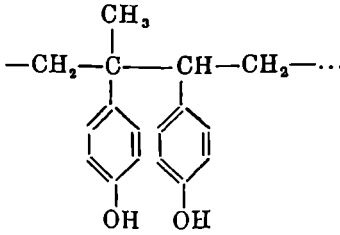


უჯერი ნახშირწყალბადები (კაუჩუკები). მაღალმოლეკულური უჯერი ნახშირწყალბადების ქიმიური თვისებები დაბალმოლეკულური უჯერი ნახშირწყალბადების თვისებებს ემსგავსება. უჯერი პოლიმერების ჰიდრირებისას კატალიზატორების თანამყოფობისას ნაჯერი პოლიმერები—ჰიდროკაუჩუკები წარმოიქმნება. მაღალმოლეკულური ჰიდროკაუჩუკები ფიზიკურ-მექანიკური თვისებებით უახლოვდება საწყის პოლიმერს, მაგრამ ქიმიური თვისებებით ნაჯერ ნახშირწყალბადებს შეესაბამება.

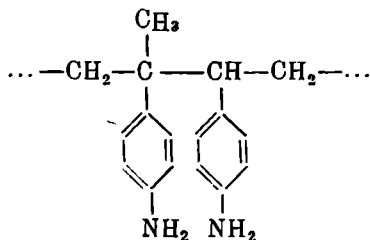
უჯერი პოლიმერების პალოგენირებისას მიმდინარეობს მიერთების რეაქცია. რეაქცია ბრომთან ყველაზე უფრო კარგად დაბალ ტემპერატურაზე მიდის. ორმაგი ბმების შემცველობაზე უჯერი პოლიმერების ანალიზის რაოდენობითი მეთოდი ამ რეაქციაზეა დაფუძნებული:



რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი პოლი-2,3-დიბრომიზოპრენისაგან მისი სხვა წარმოებულებაა მიღებული. ასე, მაგალითად, პოლი-2,3-დიბრომიზოპრენის ფენოლთან ან ანილინთან ურთიერთქმედებისას შესაბამისად პოლი-2,3-დი-(3-ჰაქსიფენილ)-იზოპრენი

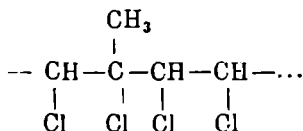


•6 პოლი-2,3-დი-(პარამინოფენილ)-იზოპრენი



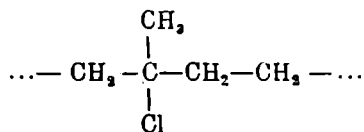
წარმოიქმნება, რომელიც დიაზონიუმის მარილებთან ნორმალურად ულღდება.

შედარებით რთულად მიმდინარეობს უჯერი პოლიმერების ქლორირება, რომლის დროსაც მიერთების რეაქციასთან ერთად ქლორწყალბადის მოწყვეტით ჩანაცვლების რეაქცია მიმდინარეობს. ნატურალური კაუჩუკის ქლორირების საბოლოო პროდუქტს პოლიტეტრაქლორიზობრენი (ქლორკაუჩუკი) წარმოადგენს:



ქლორირებისას პოლიმერიზაციის ხარისხი უმნიშვნელოდ იცვლება. ქლორკაუჩუკი შეეუბნება, ტუტეებისა და მარილების მოქმედების მიმართ ძალიან მდგრადია. იგი იმავე გამხსნელებში იხსნება, რომელშიც საწყისი კაუჩუკი, რბილდება  $\sim 70^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე. მისგან ანტიკოროზიულ ლაქებს, საღებრებს, ცეცხლგამძლე საელენთებს ამზადებენ.

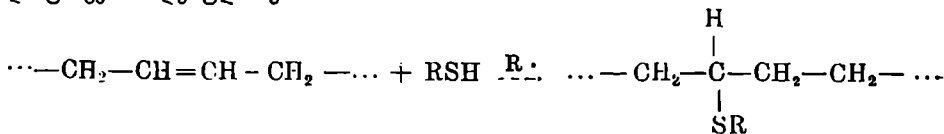
კაუჩუკის პიდროქლორირებას მიერთების პროდუქტის წარმოქმნამდე მიეყვართ:



და თან ახლავს მოლეკულური ჯაჭვის მნიშვნელოვანი დესტრუქცია, რის შედეგად პოლიმერიზაციის ხარისხი მცირდება.

უჯერ პოლიმერულ ნახშირწყალბადებზე ქვექლოროვანშეყვას მოქმედებით ქლორპიდრინების მიღება არ ხერხდება; მიმდინარეობს წყალბადის ქლორით ნაწილობრივი ჩანაცვლება და რთული შედგენილობის ქლორირებული ქლორპიდრინები წარმოიქმნება. უჯერი პოლიმერების დაყენებას თან ახლავს მოლეკულური ჯაჭვის დესტრუქცია, რომელიც რეაქციის შედეგს განსაზღვრავს. რბილ პირობებში კაუჩუკების უნგვის პროდუქტები არ არის შესწავლილი.

პრაქტიკულ ინტერესს იწვევს კაუჩუკების მერკაპტოწარმოებულები, რომლებსაც ინიციატორების თანამყოფობისას (მაგალითად, აზო-ბის-იზოგერბომეცავას დინიტროლის) პოლიბუტადიენისა და სხვა სინთეზური კაუჩუკების მერკაპტანებით დამუშავებით ღებულობენ:



მერკაპტანის R-ისა და მერკაპტოლირების ხარისხის ცვლილებით შეიძლება კაუჩუკების თვისებები (სიმტკიცე, დაბერებისადმი მდგრადობა, აირშელწევადობა და ა.შ.) ფართო ზღვრებში ვცვალოთ.

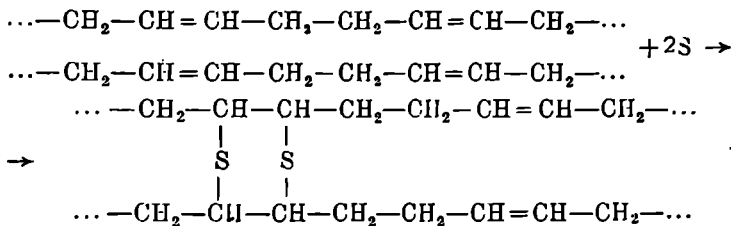
ყველაზე დიდი ტექნიკური მნიშვნელობა აქვთ უჯერი პოლიმერული ნახშირწყალბადების ქიმიურ რეაქციებს, რომლებსაც სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნამდე მივყავართ და მათ ბუნებრივი და სინთეზური კაუჩუკების (პოლიიზოპრენის, პოლიქლორპრენის, პოლბუტადიენისა და მათი თანაპოლიმერების) ვულკანიზაციისთვის იყენებენ. ესაა—კაუჩუკების პოლიფუნქციონალურ ნაერთებთან რეაქციები, უმთავრესად, გოგირდთან ან მოლეკულათშორისი რეაქციები, რომლებიც მაკრომოლეკულებს შორის ქიმიური ბმეზის წარმოქმნით მიმდინარეობს.

ვულკანიზაცია პენკოკისა და გლდიერის მიერ 1839 წელს იქნა აღმოჩენილი. ამ რთული ქიმიური და ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის შედეგად კაუჩუკის ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები მკვეთრად იცვლება. კაუჩუკი უსნაღი ხდება, იზრდება მისი სიმაგრე, სიმტკიცე, მცირდება პლასტიკური და იზრდება მაღალელასტიკური დეფორმაციები, იზრდება დრეკადობის მოდული. კაუჩუკის ვულკანიზაციის პროცესის მექანიზმი დაწვრილებითაა განხილული სპეციალურ მონოგრაფიებში<sup>15</sup>; აქ მოგვყავს მხოლოდ ის რეაქციები, რომლებიც ვულკანიზაციისას მიმდინარეობს.

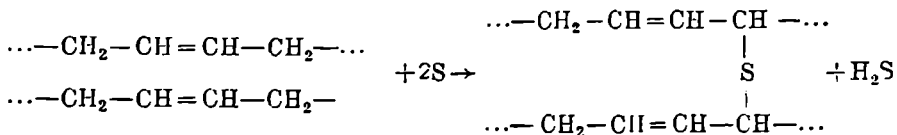
გოგირდით კაუჩუკის ვულკანიზაციას მაღალი ტემპერატურისას და მამჩქარებლებისა და აქტივატორების თანაობისას (მერკაპტანები, გუანიდინები, თიურამები როგორც დამაჩქარებლები, მრავალვალენტიანი ლითონების ყანგეულები, როგორც აქტივატორები) ატარებენ.

გოგირდის კაუჩუკთან ურთიერთქმედების რეაქციის ძირითად მიმართულებას კაუჩუკის ხაზოვანი მაკრომოლეკულების სულფიდური ან სხვა ბმებით „გაყერვა“ წარმოადგენს. ასეთი რეაქციის შემთხვევაში სივრცითი სტრუქტურა წარმოიქმნება და სისტემის თვისებები მკვეთრად იცვლება. კაუჩუკის ორ მაკრომოლეკულასთან გოგირდის ერთდროული ურთიერთქმედებისას შეიძლება მოხდეს ნახშირბადის ორივე ატომთან გოგირდის მიერთება ორმაგი ბმის გახსნით.



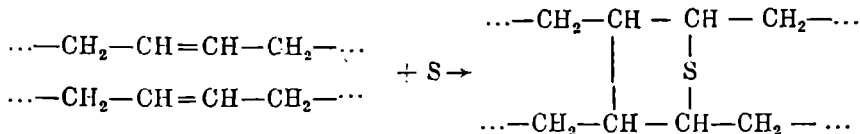


ან კიდევ წყალბადის ატომების ჩანაცვლება, რომლის შედეგად გოგირდწყალბადი გამოიყოფა და ორმაგი ბმა იქნება შენარჩუნებული:

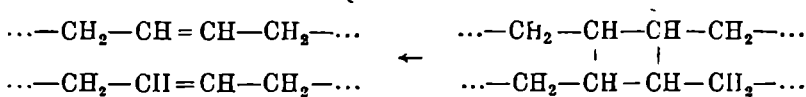


რადგან კაუჩუკში ბმული გოგირდის რაოდენობის გაზრდას ჩვეულებრივ თან ახლავს მისი უჭერობის შემცირება, ამიტომ მეორე რეაქცია უმნიშვნელოა, როგორც თანამდე რეაქცია, მიმდინარეობს.

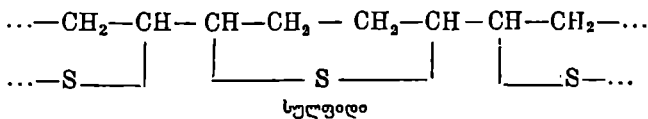
გოგირდის შიერთება შეიძლება მიმდინარეობდეს აგრეთვე ხუთწევრიანი გოგირდშემცველი ციკლის წარმოქმნით:

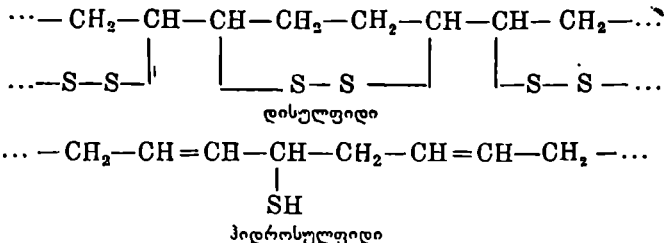


და ბოლოს, ვულკანიზაციისას შეიძლება წარმოიქმნას სივრცითი სტრუქტურა ნახშირბად-ნახშირბადის მოლეკულათშორისი ბმებით:



გოგირდი შეიძლება მიუერთდეს აგრეთვე კაუჩუკის ერთ მოლეკულას. რომლის შედეგად სულფიდური, დისულფიდური და ჰიდროსულფიდური წარმოებულები წარმოიქმნება:

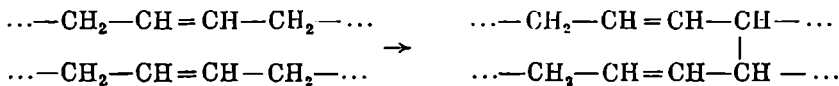




რეაქციის ასეთი მიმართულებისას კაუჩუკის თვისებები მკვეთრად არ უნდა იცვლებოდეს, რადგანაც პოლიმერი ინარჩუნებს ხაზოვან აგებულებას.

იმის დასამტკიცებლად, რომ კაუჩუკის ვულკანიზაციისას ძირითადი რეაქცია სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნაა, ის ფაქტი მოწმობს, რომ კაუჩუკთან 0,16% გოგირდის მიერთება საკმარისია მისი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების სრული ცვლილებისათვის. ტექნიკურად გამოსადეგ ვულკანიზატებში გოგირდის შემცველობა პოლიმერის ერთ ელემენტარულ რგოლზე 0,01-დან 1 ატომამდე შეყვობს. ბმული გოგირდის რაოდენობის ზრდასთან ერთად კაუჩუკის სიმაგრე და სიმკვრივე იზრდება და იცვლება სხვა ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები. ებონიტი — გოგირდის (~32%) ზღვრული რაოდენობით მიერთების პროდუქტი, მექანიკური თვისებებით კრისტალს უახლოვდება.

კაუჩუკის ვულკანიზაცია შეიძლება აგრეთვე ნიტრონაერთებით, დიაზონაერთებითა და ბენზოლის ზეენაგით ჩატარდეს. ყველა ეს ნივთიერება წყალბადის აქცეპტორებს წარმოადგენს და ვულკანიზაცია, ალბათ, უჯერობის შემცირების გარეშე მოლეკულათშორისი ნახშირბად-ნახშირბადის ბმების წარმოქმნით მიმდინარეობს:



კაუჩუკის ვულკანიზაციის ამ მეთოდებმა ჩერჩეობით გამოყენება ვერ პოვის.

### ჰეტეროჯავური პოლიმერები

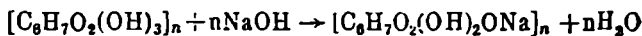
ჰეტეროჯავური პოლიმერების ქიმიური თვისებები უმთავრესად ჰეტეროატომების შემცველი დამაკავშირებელი დაჯგუფებების ტიპით (თუკი ამ დაჯგუფებებით შეერთებული ჯაჭვის უბნები რეაქციის უნარის მქონე ფუნქციონალურ ჯგუფებს შეიცავენ) განისაზღვრება. უმეტეს შემთხვევაში, ჰეტეროჯავური პოლიმერების რეაქციებს ამ დამაკავშირებელი ჯგუფების გაწყვეტამდე, ე. ი. პოლიმერის დესტრუქციამდე მივყავართ. რადგანაც ამ პროცესს თან არ ახლავს ახალი ქიმიური ნაერთის წარმოქმნა, არამედ მხოლოდ მოლეკულური წონის ცვლილება, იგი — გვ.

334—339 იქნება განხილული. ჩვენ აქ განვიხილავთ პეტეროჟაქეური პოლიმერების რეაქციებს, რომლებსაც ახალი წარმოებულების წარმოქმნაზე მივყავართ.

უანგბად შემცველი პოლიმერები. პოლიმერების ამ კლასს მიეკუთვნება პოლიაცეტალები, რომელთა უმარტივესი წარმომადგენელია პოლიმეთილენოქსიდი  $[-O-CH_2-]_n$ , პოლიაცეტალებს მიეკუთვნება აგრეთვე პოლისაქარიდები, რომელთა ქიმიური თვისებები ყველაზე უფრო კარგად ცელულოზის მაგალითზეა შესწავლილი.

ცელულოზის ქიმიას მიეძღვნა რამდენიმე სპეციალური მონოგრაფია<sup>16</sup>, ამიტომ აქ მისი რეაქციებიდან მხოლოდ უმნიშვნელოვანესთ განვიხილავთ.

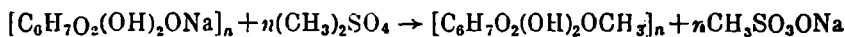
ცელულოზა, როგორც მრავალატომიანი სპირტი, ურთიერთქმედებს ფუძეებთან, ამასთან ერთად, ჰიდროქსილის ჯგუფების გამლიერებული მჟავური თვისებების გამო იგი წარმოქმნის ნაერთებს, რომლებსაც, ალბათ, ალკოჰოლატების აგებულება აქვთ:



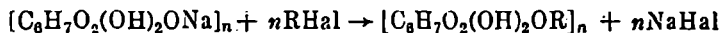
და ატარებენ საერთო სახელწოდებას—ტუტე ცელულოზა.

ცელულოზაზე ლითონური ნატრიუმის მოქმედებით შეიძლება ცელულოზის ტრიალკოპოლატი მივიღოთ.

ტუტე ცელულოზა ცელულოზის ეთერების წარმოების შუალედურ პროდუქტს წარმოადგენს. ტუტე ცელულოზაზე ჰალოგენალკილების ან ალკილსულფატების მოქმედებით ცელულოზის მარტივი ეთერები მიიღება:

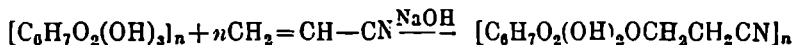


ან კიდევ



ცელულოზის მარტივ ეთერებს (მეთილის, ეთილის, ბენზილისა და კარბოქსიმეთილის) ლაქების, წყალში ხსნადი ბოკოებისა და სხვ. წარმოებაში იყენებენ.

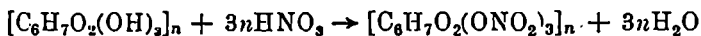
უკანასკნელ წლებში დიდი მნიშვნელობა მოიპოვა ცელულოზის ციანეთილის ეთერებმა, რომლებიც ტუტე გარემოში ცელულოზაზე აკრილონიტრილის მოქმედებით მიიღება:



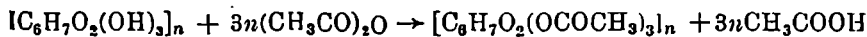
ბამბაში ციანეთილის ჯგუფების მცირე რაოდენობით შეყვანა სინესტის, მალპობელი ბაქტერიების მოქმედებისადმი მისი მდგრადობის მკვეთრ გადიდებას, ცვეთაზე სიმტკიცის გადიდებას და სხვა ფიზიკურ-მექანიკური მაჩვენებლების გაუმჯობესებას იწვევს. ცელულოზას რთული ეთერები მასზე მჟავების, მათი ანჰიდრიდების ან ქლორანჰიდრიდების მოქმედებით მიიღება. ყველაზე დიდი მნიშვნელობა ცელულოზის ნიტრატებს, აცეტატებსა და ქსანტოგენატებს აქვთ.

ცელულოზის ნიტრატებს ცელულოზის აზოტმჟავათი ეთერიფიკაციით,

წყალწამრთველი საშუალებების, ჩვეულებრივ გოგირდმკვას თანამყოფობისას ლებულობენ:

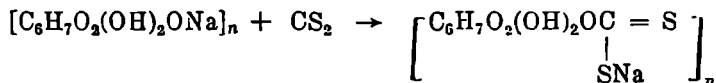


ცელულოზის აცეტატებს ლებულობენ ცელულოზის ძმარმკვას ანჰიდრიდით ეთერიფიკაციით, კატალიზატორის, უფრო ხშირად გოგირდმკვას თანამყოფობისას



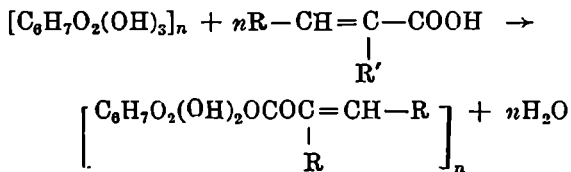
გამხსნელის (ძმარმკვავა, მეთილენქლორიდი) ან განზავებლის (ბენზოლი, ტოლუოლი) გარემოში.

ცელულოზის ქსანტოგენატს უწოდებენ ცელულოზისა და დითიონახშირმკვას არასრული ეთერის ნატრიუმის მარილს, რომელსაც ტუტე ცელულოზის გოგირდნახშირბადთან ურთიერთქმედებით ლებულობენ:



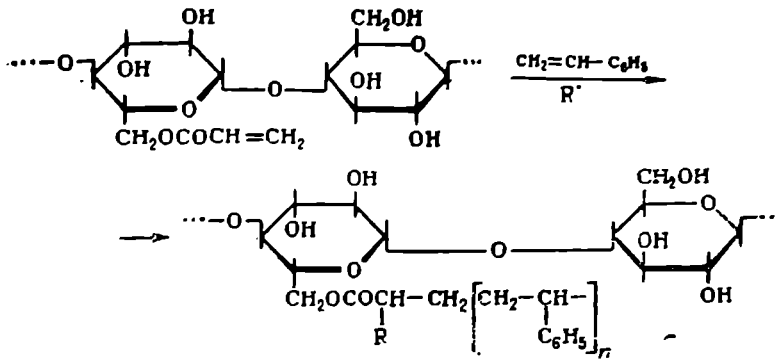
ვისკოზური ბოჭკოს წარმოებაში ცელულოზის ქსანტოგენატი შუალედურ პროდუქტს წარმოადგენს. ვისკოზური ბოჭკო გოგირდმკვას და მისი მარილების წყალხსნარში ქსანტოგენატის ტუტე ხსნარის თვალაკიდან გამოწნეხვით მიიღება. ამ დროს ცელულოზა წერილი ძაფების სახით რეგენირირდება.

ბოლო დროს ტექნიკური მნიშვნელობა მოიპოვა აგრეთვე ცელულოზის ეთერებმა უჯერ მკვავებთან (აკრილის, მეტაკრილის, კროტონის):



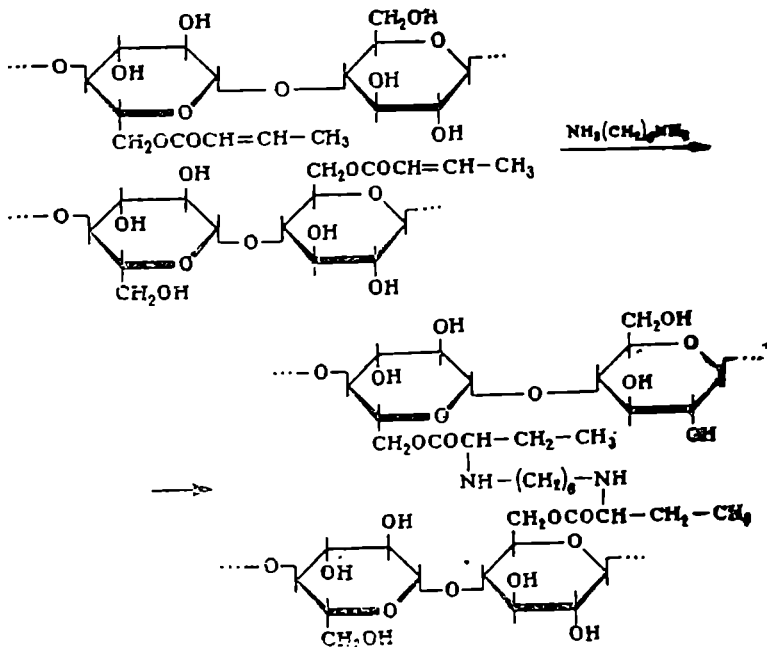
სადაც R და R'—წყალბადის ატომი ან ნახშირწყალბადის რადიკალია.

მიღებული ცელულოზის ეთერი ორმაგ ბმას შეიცავს. ამის შემწეობით პოლიმერიზაციის უნარის მქონე ვინილურ ან დიენურ ნაერთებთან მისი ურთიერთქმედებისას ინიციატორების თანამყოფობისას დამყნობილი განტოტვილი პოლიმერი წარმოიქმნება. მაგალითად, ცელულოზის აკრილის ეთერის სტიროლთან ურთიერთქმედების რეაქცია შემდეგი სქემით მიმდინარეობს:



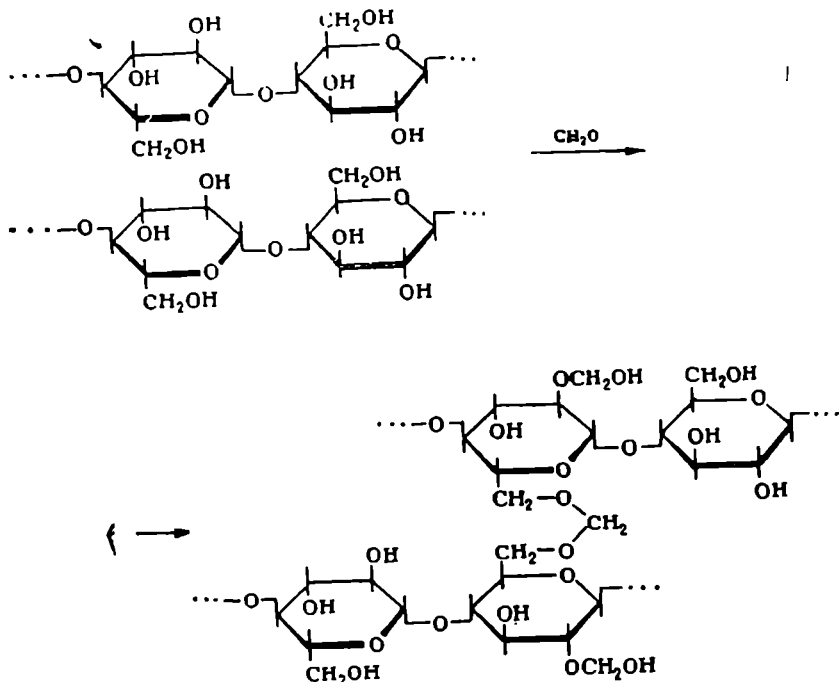
ამევე დროს სივრცითი პოლიმერის წარმოქმნა არ არის გამორიცხული.

სივრცითი უხსნადი პოლიმერები მიიღება აგრეთვე ცელულოზის უჯერი ეთერების დიამინებთან ურთიერთქმედებით, მაგალითად; ცელულოზის კროტონატის პექსამეთილენდიამინთან ურთიერთქმედებით:



ცელულოზის სივრცითი წარმოებულები შეიძლება მიღებულ იქნას აგრეთვე ბიფუნქციონალურ ნაერთებთან ცელულოზის უშუალო ურთიერთქმედებით. ასე

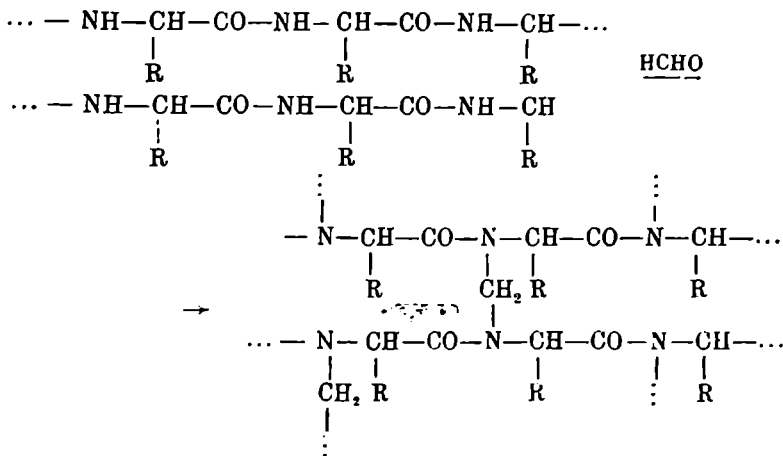
მაგალითად, ფორმალდეჰიდის მოქმედებისას ოქსიმეთილენურ ეთერებთან (ნახევრადაცეტალები) ერთად მოლეკულათშორისი აცეტალური ბმები წარმოიქმნება:



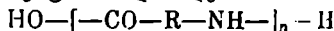
ცელულოზისაგან დამზადებული ნაკეთობის ფორმალდეჰიდით ზედაპირული დამუშავება კი სინესტის, მალპობელი ბაქტერიების, ჩრჩილის მოქმედების მიმართ მის მდგრადობას ზრდის. ანალოგიური ეფექტი მიიღება ცელულოზის დიჰოცია-ნატებით დამუშავებით—ამ დროს მოლეკულათშორისი ურეთანული ბმები წარმოიქმნება.

**აზოტ შემცველი პოლიმერები. ცილები.** ცილათა ქიმიური თვისებები განისაზღვრება ამიდური ბმის ბუნებითა და ფუნქციონალური ჯგუფებით (კარბოქსილის, ჰიდროქსილის, ამინის, დისულფიდის), რომლებიც ამინოჰაქსების R რადიკალების შედგენილობაში შედიან. მჟავების, ტუჩუებისა და ფერმენტების მოქმედებით ცილები ჰიდროლიზს განიცდიან და ამინოჰაქსებად იშლებიან. შეიძლება მოვახდინოთ ცილების აცილირება და ალკილირება. მრეწველობაში ცილების თრიმლვის პროცესს ფართოდ იყენებენ. თრიმლვის შეუფუგად ცილები ხსნადობას კარგავენ. თრიმლვის პროცესის არსი ბიფუნქციონალური ნაერთების ურთიერთ-

ქმედებამდე დაიყვანება, მაგალითად, ფორმალდეჰიდის ცილის მოლეკულებთან, რის შედეგად სივრცითი სტრუქტურა წარმოიქმნება:



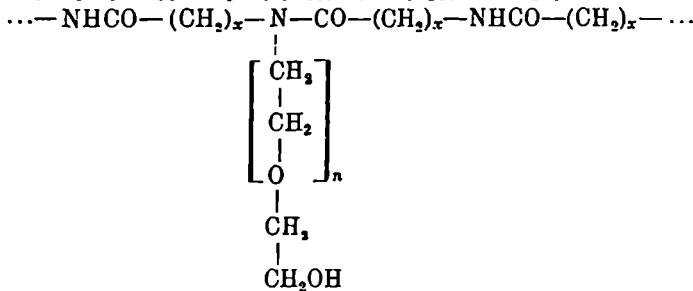
პოლიამიდები. სინთეზური პოლიამიდების



ქიმიური თვისებები შედარებით ნაკლებადაა შესწავლილი. ამიდურ ბმებს შორის განლაგებული მეთილენური ჯგუფები ქიმიურად ინერტული არიან და პოლიამიდების ქიმიურ გარდაქმნებში მხოლოდ ამიდური ბმები მონაწილეობენ. მეათა და ტუტეთა მოქმედებით ამიდური ბმები ჰიდროლიზს განიცდის, რასაც პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირებამდე მივყავართ, სრული ჰიდროლიზისას კი—საწყისი მონომერების მიღებამდე.

ამიდური ბმის იმინური წყალბადის ატომი მოძრავია და სხვადასხვა რადიკალებით შეიძლება იქნას ჩანაცვლებული. პოლიამიდების მრავალრიცხოვანი რეაქციები ამაზეა დაფუძნებული, მაგალითად, ოქსიეთილირების რეაქცია, რომელსაც ძვირფასი თვისებების მქონე წარმოებულების მიღებამდე მივყავართ<sup>17</sup>.

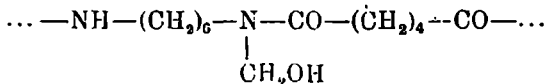
პოლიამიდებზე ეთილენის ჟანგის მოქმედებით მიიღება პოლიმერები, რომლებიც პოლიოქსიეთილენის გრძელ ვერდით ჯაჭვებს შეიცავენ:



პოლიამიდურ ჯაჭვში ჩანაცვლების ხარისხი დიდი არ არის, რაც, ალბათ, იმით აიხსნება, რომ პირველად სპირტულ ჯგუფს იმიოჯგუფის წყალბადის ატომთან შედარებით უფრო მაღალი რეაქციის უხარი გააჩნია.

ოქსიეთილირებული პოლიმერები იხსნება ეთილის სპირტში და სპირტისა და წყლის ნარევიში. თავისი თვისებებით ისინი კაუჩუკებს უახლოედებიან, ამავდროს საწყისი პოლიამიდების დნობის ტემპერატურას ინარჩუნებენ.

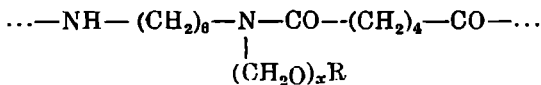
პოლიამიდებზე ფორმალდეჰიდის მოქმედებით შეკვების თანამყოფობისას N-მეთილოლური წარმოებულები მიიღება:



ხსნარში რეაქციის ჩატარებისას მოლეკულათშორისი მეთილენური ხილები არ წარმოიქმნება. პოლიამიდების ასეთი N-მეთილოლური წარმოებულები იხსნება სპირტში და ქირურგიული შესახვევი მასალების წარმოებისათვის გამოიყენება.

პოლიამიდების N-მეთილოლური წარმოებულების გახურებისას შეკვების თანამყოფობისას მეთილოლური ჯგუფების მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების შედეგად სივრცითი უხსნადი პოლიმერები მიიღება. მყარი პოლიმერის, მაკალათა და ბოჰკოს, ფორმალდეჰიდით დამუშავებით შეკვების თანამყოფობისას წარმოიქმნება მოლეკულათშორისი მეთილენური ხილები.

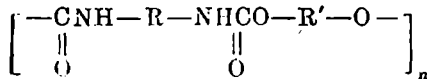
რადგან მეთილოლური ჯგუფები არამდგრადია, ამიტომ პოლიამიდებში ჩვეულებრივ ალკოქსიმეთილენური ჯგუფები შეყავთ. ამას აღწევენ შეკვების (მაგ. ფოსფორმეცის) თანამყოფობისას ფორმალდეჰიდითა და სპირტით პოლიამიდის, ერთდროული დამუშავებით. მიღებულ N-ალკოქსიმეთილენურ წარმოებულებს აქვთ შემდეგი აგებულება:



სადაც  $x=1-5$ .

ჩანაცვლების ხარისხის ზრდასთან ერთად მცირდება პოლიამიდის დნობის ტემპერატურა და სიმტკიცე, ხოლო მისი ელასტიკურობა, ხსნადობა, ჰიგროსკოპულობა კი იზრდება.

პოლიურეთანები. ისევე როგორც პოლიამიდებს, პოლიურეთანებს



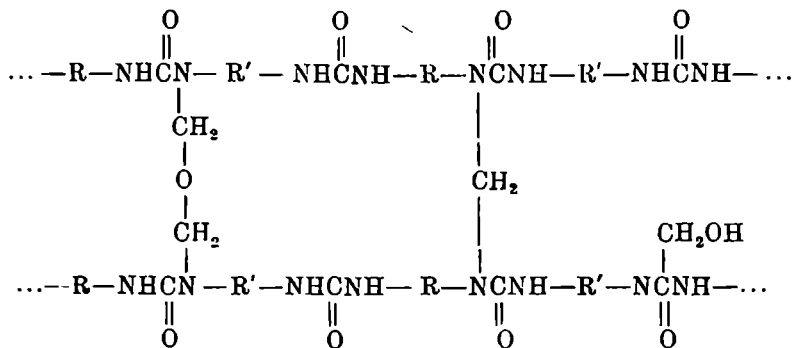
ეთილენის ქანთან და ფორმალდეჰიდთან ურთიერთქმედების უნარი გააჩნიათ.

პოლიურეთანებზე ეთილენის ქანგის მოქმედებისას საკმაოდ გრძელი გვერდითი პოლიოქსიმეთილენური ჯაჭვებიანი პოლიმერები წარმოიქმნება:





ხოლო ნაწილობრივ კი-სიერცეთი სტრუქტურები მოლეკულათშორისი მეთილენური და მეთილენოქსიდური ხილებით:



ამგვარი პოლიმარდოვანები მაღალი ელასტიკურობით ხასიათდება.

#### ლიტერატურა

1. Styrene, its Polymers, Copolymers and Derivatives, N. Y., 1952, p. 689.
2. Тростянская Е. Б., Пашкев А. Б., Хим. наука и пром., 2, 5, 596 (1957); Тростянская Е. Б., Лосев И. П., Тевлина А. С., Усп хим., 24. I, 69 (1955); Химия и технология полимеров, № 3, 106 (1957); Осборн Г., Синтетические ионообменники, изд. „Мир“, 1964.
3. Pepper K. W., Paisly H. M., Young M. A., J. Am. Chem. Soc., 75, 4097 (1953).
4. Teyssil P., Smets G., J. Polymer Sci., 20, № 95, 351 (1956).
5. Cohen S., Haas H., Slotnick H., J. Polymer Sci., 11, № 3, 193 (1953).
6. Schulz R., Kern W., Makromol. Chem., 17, 62 (1955); 18/19, 41 (1956). Angew. Chem., 69, № 5, 153 (1957).
7. Рувовский Б. Н., Высокмолек. соед., вып. 2, Госхимиздат, 1945, стр. 8.
8. Reynolds D. D., Kenyon W. O., J. Am. Chem. Soc., 69, 911 (1947); Houtz R. S., Text. Res J., 20, 786 (1950).
9. Jones D., Zomlefer I., J. Org. Chem., 9, 500 (1944).
10. Kern W., Makromol. Chem., 22, 1/2, 31 (1957).
11. Minsk, Kenyon W. O., J. Am. Chem. Soc., 72, 2650 (1950).
12. Vrancken M., Smets G., J. Polymer Sci., 14, № 78, §21 (1954).
13. Васильева-Соколова Е. А., Диссертация ВНИИР, 1956; Mullier M., Smets G., J. Polymer Sci., 23, № 105, 915 (1957).
14. La Combe E. M., J. Polymer Sci., 24, № 106, 105, 152 (1957).
15. Догадкин Б. А., Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947. Синтетический каучук, перев. с англ. под ред. Г. С. Унтби, Госхимиздат, 1957.
16. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, 1955.
17. Haas H., Cohen S. G., Oglesby A. C., J. Polymer Sci., 15, № 80, 427 (1955).

## პოლიმერების ღესტრუქცია

ღესტრუქციის რეაქციებს უწოდებენ რეაქციებს, რომლებიც მიმდინარეობენ ძირითადი მოლეკულური ჯაჭვის ბმების გაწყვეტით და რომლებსაც მისი ქიმიური შედგენილობის ცვლილების გარეშე მიეყავართ მოლეკულური წონის შემცირებამდე (თუკი შეიძლება მაკრომოლეკულების ბოლო ჯგუფების უგულებელყოფა).

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიასში ღესტრუქცია მეტად მნიშვნელოვან რეაქციას წარმოადგენს. მას მაღალმოლეკულურ ნაერთთა აგებულების განსაზღვრისათვის, აგრეთვე ზუნებრივი პოლიმერებისაგან ძვირფასი დაბალმოლეკულური ნივთიერებების მისაღებად იყენებენ, მაგალითად, ცელულოზისა და სახამებლისაგან გლუკოზის მიღება. ზოგჯერ ღესტრუქციას იყენებენ პოლიმერების მოლეკულური წონის ნაწილობრივი შემცირებისათვის, რათა გააადვილონ მათი გადამუშავება. პოლიმერების მაკრომოლეკულების გახლეჩის პროცესებს, რომლებიც თავისუფალი მაკრომოლეკულების წარმოქმნით მიმდინარეობს, იყენებენ მოდიფიცირებული პოლიმერების სინთეზისათვის.

იმავე დროს პოლიმერების ღესტრუქცია ხშირად პოლიმერების ქიმიური გარდაქმნების, გადამუშავებისა და გამოყენების შემთხვევაში არასასურველ თანამდე რეაქციას წარმოადგენს.

პოლიმერების ღესტრუქციის მექანიზმისა და პროცესების ძირითადი კანონზომიერებების ცოდნა აუცილებელია ამ რეაქციის რეგულირებისათვის, რათა იმ შემთხვევაში, როდესაც ღესტრუქცია ტექნოლოგიურ ამოცანას წარმოადგენს, მოვახდინოთ მისი ინტენსიფიკაცია, ხოლო პოლიმერების გადამუშავებისა და ექსპლუატაციისას კი—მინიმუმამდე დავიყვანოთ.

პოლიმერების ღესტრუქცია შეიძლება მიმდინარეობდეს ქიმიური აგენტების (წყლის, მჟავების, სპირტების, ჟანგბადის და სხვ.) მოქმედებით ან ფიზიკურ ზემოქმედებათა (სითბოს, სინათლის, მაიონიზირებელი გამოსხივების, მექანიკური ენერჯისა და სხვ.) გავლენით.

ქიმიური ღესტრუქცია ყველაზე მეტად ჰეტეროჯაჭვური პოლიმერებისათვისაა დამახასიათებელი და არჩევითად — ნახშირბად-ჰეტეროატომის ბმის გაწყვეტით მიმდინარეობს; ქიმიური ღესტრუქციის საბოლოო პროდუქტს მონომერი წარმო-

ადგენს. ნახშირბად-ნახშირბადის ბმა ქიმიური აგენტების მოქმედების მიმართ მდგრადია და ამიტომ ნაჯერი კარბოჯაქვური პოლიმერები ჩვეულებრივ ქიმიური დესტრუქციის მიმართ მიდრეკილებას ნაკლებად იჩენენ. კარბოჯაქვური პოლიმერების ქიმიური დესტრუქცია მხოლოდ ძალიან ხისტ პირობებშია შესაძლებელი ან გვერდითი ჯგუფების არსებობისას, რომლებიც პოლიმერის ძირითად ჯაქვში ბმების სიმტკიცეს ასუსტებენ.

ფიზიკური ზემოქმედებების გავლენით პოლიმერების დესტრუქცია ჩვეულებრივ შერჩევითად არ მიმდინარეობს, რადგან ყველა ქიმიური ბმის ენერგეტიკული მახასიათებლები ძალიან ახლოს არიან ერთმანეთთან.

ყველაზე კარგად შესწავლილია პეტეროჯაქვური პოლიმერების ქიმიური დესტრუქციის მექანიზმი. ფიზიკურ ზემოქმედებათა გავლენით პოლიმერების დესტრუქციის მექანიზმის ინტენსიური შესწავლა მხოლოდ უკანასკნელ წლებში დაიწყო. მიღებული მონაცემები გვაჩვენებენ, რომ სხვადასხვა სახის ენერჯის გავლენით მიმდინარე დესტრუქციის რეაქციები თავისი მექანიზმით ძალიან ახლოს არიან ერთმანეთთან. ფიზიკური დესტრუქციის ბევრმა სახემ, მაგალითად, მექანიკურმა დესტრუქციამ და დესტრუქციამ მაღალი ენერჯის ნაწილაკთა გავლენით, ტექნიკაში ფართო გამოყენება ჰპოვა.

დესტრუქციის ხარისხის განსაზღვრის მეთოდები. ეს მეთოდები პოლიმერების საშუალორიცხვითი ან საშუალოწონითი მოლეკულური წონის განსაზღვრაზეა დაფუძნებული.

პოლიმერების დესტრუქციის კინეტიკური გამოკვლევებისას საზღვრავენ დროის ერთეულში საშუალორიცხვითი მოლეკულური წონის ცვლილებას, რადგან პოლიმერის დესტრუქციის დროს ნაწილაკთა (მოლეკულათა) რიცხვის ცვლილება გაწვევტილი ბმებას რიცხვის პროპორციულია და არ არის დამოკიდებული პოლიმერის საწყის მოლეკულურ წონაზე. გაწვევტილ ბმათა რიცხვი უშუალოდ შეიძლება განესაზღვროთ ფუნქციონალური ჯგუფების რიცხვის მიხედვით, რომლებიც წარმოიქმნება დესტრუქციის დროს, ე. ი. ქიმიური მეთოდით პოლიმერის მოლეკულური წონის განსაზღვრით. ამავე მიზნით შეიძლება გამოყენებულ იქნას საშუალორიცხვითი მოლეკულური წონის განსაზღვრის სხვა მეთოდები (კრიოსკოპიული, ოსმომეტრიული).

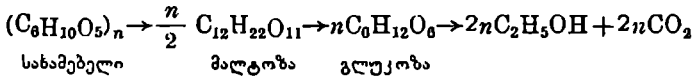
დესტრუქციის დროს საშუალოწონითი მოლეკულური წონის ცვლილების სიჩქარე პოლიმერის საწყის მოლეკულურ წონაზეა დამოკიდებული. ამიტომ საშუალოწონითი მოლეკულური წონის განსაზღვრის მეთოდებით მხოლოდ პოლიმერის დესტრუქციის საბოლოო შედეგების დახასიათებისათვის შეიძლება ვისარგებლოთ.

### ქიმიური დესტრუქცია

ქიმიური დესტრუქცია მიმდინარეობს პოლარული ნივთიერებების მოქმედებით, ისეთების, როგორიცაა წყალი, მჟავები, ამინები, სპირტები ან ჟანგბადი.



პოლისაქარიდების ჰიდროლიზის რეაქციის კატალიზატორებს წყალბადის ონები წარმოადგენს. ჰიდროქსილის ონები ამ რეაქციას არ აჩქარებენ, რის გამოც პოლისაქარიდები ტუტე გარემოში შედარებით მდგრადია, მჟავა გარემოში კი — უმდგრადი. პოლისაქარიდების ჰიდროლიზის რეაქციის კატალიზატორებს წარმოადგენენ აგრეთვე ფერმენტები:  $\alpha$ -გლუკოზიდაზა სახამებლისათვის და  $\beta$ -გლუკოზიდაზა ცელულოზისათვის. სახამებლის მკევა ჰიდროლიზი გლუკოზის სამრეწველო მიღების მეთოდს წარმოადგენს. ფერმენტული გახლეჩითა და შემდგომი დუღილით სახამებლისაგან ეთანოლს ღებულობენ:

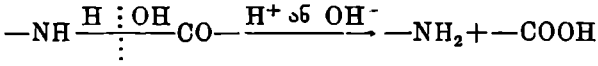


უქანსკელ დროს სპარტის მისაღებად საკვები ნედლეულას მაგიერ ცელულოზის შემცველ მცენარეულ მასალებს (ნახერხს, ბამბისა და მზესუმზირას ჩენჩოს) იყენებენ. ამ მასალების ჰიდროლიზის დროს არა მარტო ცელულოზა, არამედ მისი თანამგზავრი სხვა პოლისაქარიდებიც იხლიჩება. ამ დროს მიიღება დუღილის უნარის მქონე ჰექსოზები (გლუკოზა, მანოზა, გალაქტოზა) და დუღილის უნარს მოკლებული პენტოზები (ქსილოზა, არაბინოზა), რომლებსაგან საკვებ საფუარს მზადებენ.

სხვადასხვა პოლისაქარიდებია ერთნაირი სიჩქარით არ ჰიდროლიზდება. პოლისაქარიდებიდან ცელულოზა ჰიდროლიზს ყველაზე ძნელად განიცდის; სახამებელი და პენტოზანები ჰიდროლიზს გაცილებით ადვილად განიცდიან. ეს უმთავრესად პოლისაქარიდების ფიზიკური სტრუქტურის სხვაობით, აგრეთვე მათი ქიმიური აგებულების თავისებურებებით აიხსნება.

ამიღური ბმების შემცველი პოლიმერების ჰიდროლიზის რეაქციები ტუტეებისა და მკეების მოქმედებით კატალიზურად ჩქარდება.

ამიღური ბმის ჰიდროლიზისას ამინოჯგუფი და კარბოქსილის ჯგუფი წარმოიქმნება:



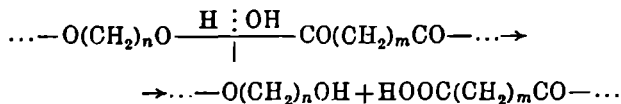
ცილების ჰიდროლიზის კატალიზატორებს აგრეთვე პროტეოლიტური ფერმენტები წარმოადგენენ.

ცილების ჰიდროლიზის საბოლოო პროდუქტს სხვადასხვა  $\alpha$ -ამინომკევა წარმოადგენს. სინთეზური პოლიამიდები ჰიდროლიზდება შესაბამისი დიკარბონმკეებისა და დიამინების, ან საწყისი ამინომკეების წარმოქმნით.

ჰიდროლიზი და მის შედეგად წარმოქმნილი პროდუქტების ამინომკეური შედგენილობის შემდგომი გამოკვლევა ცილოვანი ნივთიერებების აგებულების შესწავლის ძირითადი მეთოდია. სინთეზური პოლიამიდების წარმოების ნარჩენების გამოყენების მიზნით მათ ჰიდროლიზს მიმართავენ. ეს ნარჩენები საწყის მონომერებამდე

ან დაბალმოლეკულურ პოლიმერებად ქილოლიზდება და კვლავ შეიძლება პოლიამიდების სინთეზისათვის მათი გამოყენება.

რთული პოლიეთერები აგრეთვე ჰიდროლიზდება მკვათა და ტუტეების თანამყოფობისას, ამავე დროს ტუტეები უფრო აქტიური კატალიზატორებია. ეთერული ბმის ჰიდროლიზური გახლეჩისას სპირტისა და მკვას ბოლო ჯგუფები წარმოიქმნება:

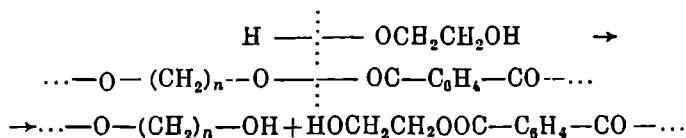


ყველაზე ადვილად ჰიდროლიზდება გლიკოლებისა და ალიფატური დიკარბონმკვაების პოლიეთერები. პოლიეთერები, რომლებიც არომატული მკვაების სპირტებთან ურთიერთქმედებით მიიღება, ჰიდროლიზის მიმართ უფრო მდგრადია.

პოლიეთილენტერეფთალატის ჰიდროლიზისას, ისევე როგორც ცელულოზის ჰიდროლიზის დროს, პოლიმერის ფიზიკური სტრუქტურა დიდ როლს ასრულებს. ჰეტეროგენულ გარემოში პოლიეთილენტერეფთალატის ჰიდროლიზი მხოლოდ ზედაპირზე მიმდინარეობს, ამავე დროს მისი სიჩქარე იმდენად მცირეა, რომ პოლიმერი მკვაებისა და ტუტეების მოქმედების მიმართ პრაქტიკულად მდგრადია. ხსნარში კი პოლიეთილენტერეფთალატი ისევე ადვილად განიცდის ჰიდროლიზს, როგორც ტერეფთალმკვას დაბალმოლეკულური ეთერები.

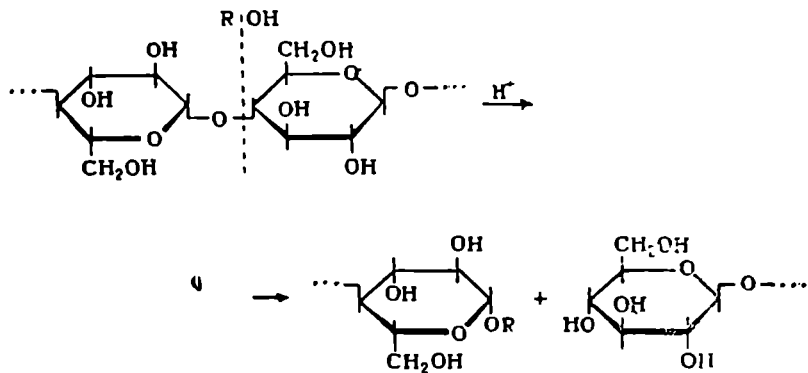
პოლიეთერების ჰიდროლიზი აგრეთვე შეიძლება იქნას გამოყენებული წარმოების ნარჩენებისაგან საწყისი კომპონენტების რეგენერაციისათვის. შეიძლება ჩავატაროთ გოგირდმკვათი პოლიეთილენტერეფთალატის ჰიდროლიზი და მიღებული დაბალმოლეკულური პოლიმერი ან მონომერების ნარევი კვლავ გამოვიყენოთ პოლიეთერის განმეორებითი სინთეზისათვის.

პოლიეთილენტერეფთალატის სინთეზისათვის თავისუფალ მკვას კი არა. არამედ მის ეთერებს იყენებენ. ამიტომ ნარჩენების გახლეჩისათვის უმჯობესია ჰიდროლიზით კი არა, არამედ ალკოჰოლიზით (გლიკოლიზით) ვისარგებლოთ. ასე მაგალითად, პოლიეთილენტერეფთალატის მდულარე ეთილენგლიკოლით დამუშავებისას წარმოიქმნება ტერეფთალმკვას დიგლიკოლის ეთერი ან დაბალმოლეკულური პოლიეთერი გლიკოლის ბოლო ჯგუფებით, რომლებსაც პოლიკონდენსაციის რეაქციაში კვლავ შეუძლიათ მიიღონ მონაწილეობა:



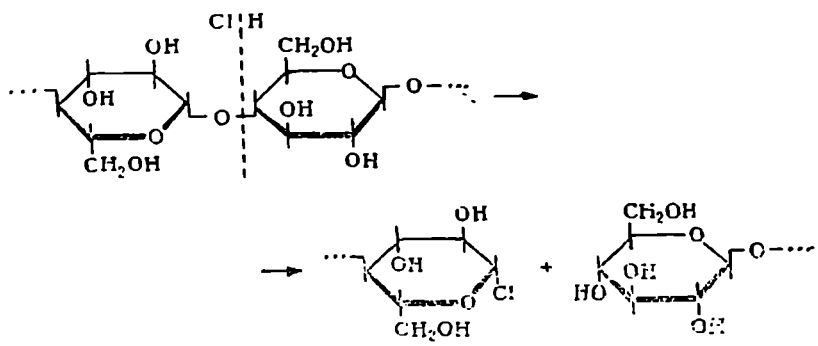
შეიძლება ჩატარებულ იქნას პოლისაქარიდების ალკოჰოლიზი. ალკოჰოლიზის რეაქციის კატალიზატორები იგივეა, რაც ჰიდროლიზის დროს.

პოლისაქარიდების ალკოჰოლიზისას შევათა თანამყოფობისას მიმდინარეობს გადაცეტილირება ბმების გაწყვეტით



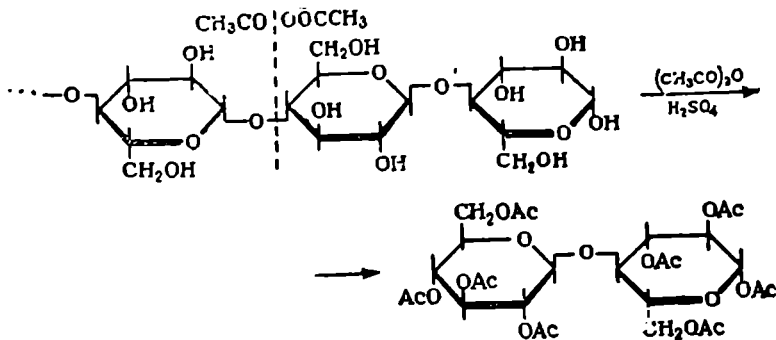
და ჯაქვის ბოლოებზე, გლიკოზიდური და ჰიდროქსილის ჯგუფებს წარმოქმნა. პეტეროჯაქვეური პოლიმერები იხლიება აგრეთვე უწყლო შევათა (აციდოლიზი) და ამინების (ამინოლიზი) მოქმედებით.

ცელულოზის ზეონცენტრირებული, მარლმეჯათი გჯლეჩაზე დაფუძნებულია ცელულოზის სრული ჰიდროლიზისას გლუკოზის განოსჯლის განსაზღვრის მეთოდი. ცელულოზა საკმაოდ სწრაფად განიცდის დეტრუქციას აგრეთვე აირადი ქლორწყალბადის მოქმედებისას:

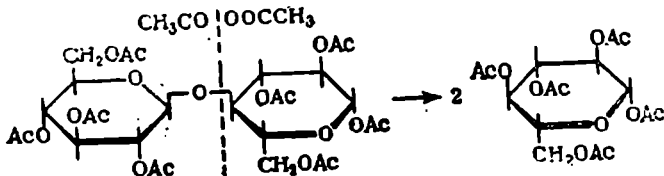


ცელულოზის ძმარმეჯავს ანჰიდრიდით დაქუშაგზისას დიდი რაოდენობა გოგირდმეჯავს თანამყოფობისას მაღალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს ცელულოზის აციდოლიზი, რომლის ძირითად პროდუქტს ცელობიოზას ოქტააცეტი წარმოადგენს:





ამგვარ პირობებში აცილოლის საბოლოო პროდუქტს გლეუოზის პენტა-აცეტატი წარმოადგენს:



ცელულოზის ნაწილობრავ აცილოლის აგრეთვე ცელულოზის აცეტატს სამრეწველო მიღების პროცესში აქვს ადგილი.

პოლიეთერებზე შეავების მოქმედებისას მიმდინარეობს გადაეთერება, ხოლო პოლიამიდებზე მოქმედებისას კა—გადაამიდირება. ორივე შემთხვევაში პროცესს თან ახლავს მაკრომოლეკულის დესტრუქცია.

### ქანვეითი დესტრუქცია

პოლიმერების ქანვეითი დესტრუქცია თუმცა გახლეჩის ქიმიურ პროცესებს მიეკუთვნება, მაგრამ ქიმიური დესტრუქციის სხვა სახეებთან შედარებით ნაკლება შერჩევილობით მიმდინარეობს.

ქანვეითი დესტრუქცია არა მარტო პეტეროგაქვეურისათვის, არამედ კარბო-ჟაქვეური პოლიმერებისთვისაც არის დამახასიათებელი. მაღალმოლეკულური კარბო-ჟაქვეური ნაერთები აგრეთვე იქანვებიან ჰაერის ქანვბადით ან სხვა დამქანვევლებით, ამავე დროს ამ რეაქციას ყოველთვის თან ახლავს დესტრუქცია.

პარაფინული ნახშირწყალბადების დაქანვვა მიმდინარეობს ნახშირბადის ატომებს შორის ბმების გახლეჩითა და ქანვბადშემცველი ნაერთების (მქავების, ალდეჰიდების, სპირტების) წარმოქმნით, რომლებიც ნახშირბადის ატომების ნა-

ლებ რიცხვს შეიცავენ: ამჟამად ამ პროცესს უმაღლესი ცხიმოვანი მჟავების მრეწველობაში მისაღებად იყენებენ.

როგორც წესი, ჟანგვის რეაქცია არ შეიძლება გამოყენებულ იქნას ჟანგბად-შემცველი პოლიმერების სხვა პოლიმერებად გარდასაქმნელად (მაგალითად, პოლიალილის სპირტის პოლიკროტონის აღდგენად), რადგანაც! ფუნქციონალური ჯგუფების გარდა მაკრომოლეკულის სხვა ბმებიც იქნაგება, დაბალმოლეკულური ნაერთის დაჟანგვისას ეს ამცირებს პროდუქტის გამოსავალს, ხოლო მაღალმოლეკულური ნაერთების ჟანგვისას მცირდება მოლეკულური წონა, ზოგიერთ შემთხვევაში სტრუქტურა და პოლიმერის თვისებათა მთელი კომპლექსი იცვლება.

პოლიმერების ექსპლუატაციის დროს ყველაზე მნიშვნელოვან პროცესს სინათლის, სითბური ან სხვა სახის ენერგიის გავლენის პირობებში ჰაერის ჟანგბადით ჟანგვა წარმოადგენს. ეს რეაქციები, ალბათ, პოლიმერების დაძველებას (დაძველებას უწოდებენ ექსპლუატაციის პროცესში პოლიმერის ფიზიკურ-ქიმიური და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების ცვლილებას) განაპირობებენ.

ცნობილია, რომ დაბალმოლეკულური ნახშირწყალბადების ჟანგვა თავისუფალრადიკალური ჯაჭვური მექანიზმით მიმდინარეობს. მრავალრიცხოვანი ექსპერიმენტული მონაცემები გვიჩვენებენ, რომ ასეთივეა პოლიმერების ჟანგვითი დესტრუქციის მექანიზმი. ალბათ ამით აიხსნება ის, რომ ჟანგვითი დესტრუქციის პროცესში მკაცრ შერჩევითობას არა აქვს ადგილი. სინანდვილეში, თუ დამჟანგველთან ურთიერთქმედების პირველად აქტში მონაწილეობენ ჯგუფები, რომლებიც ყველაზე უფრო განიცდიან ჟანგვას, მაშინ შემდგომ ჯაჭვურ რეაქციაში, რომელიც გაუწყვილებელი ელექტრონის გადაცემით მიმდინარეობს, შეიძლება მაკრომოლეკულის სხვა ატომებმაც მიიღონ მონაწილეობა.

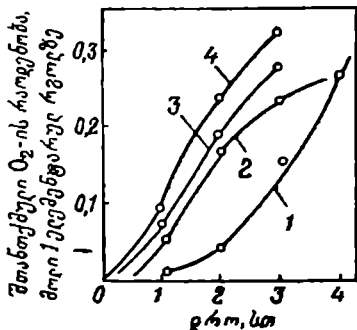
ჟანგვის პროცესის ჯაჭვურ მექანიზმზე უპირველეს ყოვლისა ოლეფინების ჟანგვისა და პოლიმერიზაციის პროცესების ურთიერთკავშირი მიგვიჩვენებს.

ორივე პროცესი თავისუფალი რადიკალებით ინიცირდება; ჯაჭვის გაწყვეტას იწვევენ ნივთიერებები (ინჰიბიტორები), რომლებიც თავისუფალ რადიკალებს ადვილად აკავშირებენ. სტიროლის პოლიმერიზაციისას ჟანგბადის თანამყოფობისას ჟანგვისა და პოლიმერიზაციის პროცესები ერთდროულად მიმდინარეობენ, ამავე დროს ჟანგვისა და პოლიმერიზაციის პროდუქტების რაოდენობითი შეფარდებები უცვლელი რჩება.

პოლიმერების ჟანგვითი დესტრუქციის სიჩქარე მნიშვნელოვნად იზრდება ისეთი ნივთიერებების თანამყოფობისას, რომლებიც თავისუფალ რადიკალებად ადვილად იშლებიან (ნახ. 58 და 59), აგრეთვე ცვლადი ვალენტობის ლიტონების, ისეთების, როგორცაა Fe, Cu, Mn, Ni, ძალიან მცირე რაოდენობების (პოლიმერის წონის პროცენტის მესამედი ან მეათესედი ნაწილი) თანამყოფობისას. ეს ლიტონები მონაწილეობენ ჟანგვა-აღდგენით რეაქციებში და აჩქარებენ თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნას. ასე, მაგალითად, რკინის სტერატის თანამყოფობისას ბუნებრივი კაუჩუკის ჟანგვის სიჩქარე მნიშვნელოვნად იზრდება (ნახ. 60). მოცე-

მული შემთხვევისას ლითონების გავლენა, ალბათ, ჯაჭვეური პოლიმერიზაციის პროცესზე მათი გავლენის ანალოგიურია.

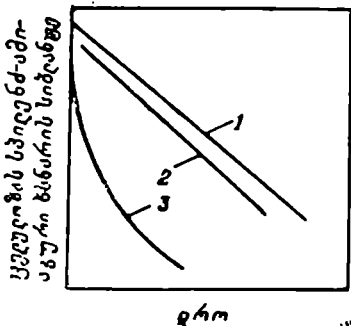
თავისუფლარადიკალური ჯაჭვეური პროცესების ინჰიბიტორების თანამყოფობისას პოლიმერების უანგვისა და დესტრუქციის სიჩქარე მნიშვნელოვნად მცირდება.



ნახ. 58. ნატრიუმბუტაღენის კაუჩუკის უანგვითი დესტრუქციის სიჩქარეზე ინიციატორის გავლენა 100°C-ზე: 1—ინიციატორის გარეშე; 2—0,5% ბენზოილის ზეანგი; 3—0,75% ბენზოილის ზეანგი; 4—1% ბენზოილის ზეანგი

ბა (ნახ. 61). ინჰიბიტორის დახარჯვის შემდეგ უანგვის პროცესი თითქმის ისეთივე სიჩქარით მიმდინარეობს, როგორც უინჰიბიტოროდ; ამავე დროს შეიმჩნევა სრული ანალოგია ჯაჭვეური პოლიმერიზაციის რეაქციის უინჰიბიტორების უპროცესებთან (გვ. 73).

პოლიმერების უანგვითი დესტრუქციის პროცესი, როგორც უნებისმიერი ჯაჭვეური რეაქცია, სულ ცოტა სამი სტადიისაგან უნდა შედგებოდეს: აქტიური ცენტრების წარმოქმნის, სარეაქციო ჯაჭვის ზრდისა და ჯაჭვის გაწყვეტისაგან. ცნობი-



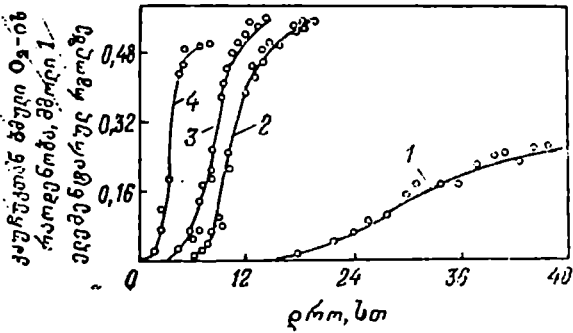
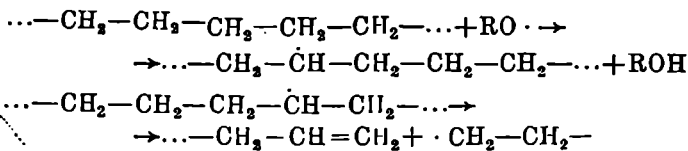
ნახ. 59. ცელულოზის უანგვითი დესტრუქციის სიჩქარეზე ინიციატორის გავლენა (ცელულოზის ხსნარის სიბლანტის ცელილუბა): 1—ინიციატორის გარეშე; 2—0,05% ბენზოილიდაზოანიუმი; 3—0,5% ბენზოილიდაზოანიუმი (ტუბე ცელულოზის წონისაგან)

ლია, რომ უანგვა ზეანგების წარმოქმნის სტადიის გავლით მიმდინარეობს, აქტიური ცენტრები ზეანგების დაშლის შედეგად წარმოიქმნება.

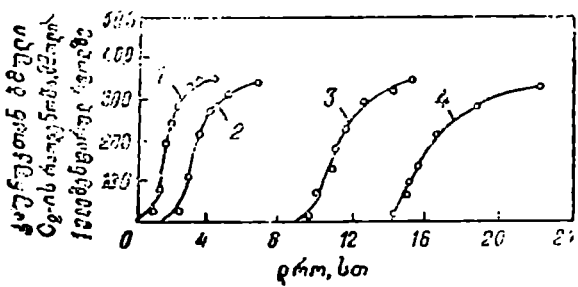
ზოგადად პროცესი შეიძლება შემდეგი სქემით იქნას წარმოდგენილი:

1) ზეანგების დაშლა რადიკალების R·, RO· და ROO· წარმოქმნით.

2) გაუწყვლავი ელექტრონის გადაცემა პოლიმერის მაკრომოლეკულაზე და მოლეკულური ჯაჭვის გაწყვეტა ახალი რადიკალის წარმოქმნით:



ნახ. 60. სუფთა ბუნებრივი კაუჩუკის ფანგვის სიჩქარეზე რკინის სტეარატის გავლენა 120°C-ზე: 1—კატალიზატორის გარეშე; 2—0,5% რკინის სტეარატი; 3—1% რკინის სტეარატი; 4—1,5% რკინის სტეარატი

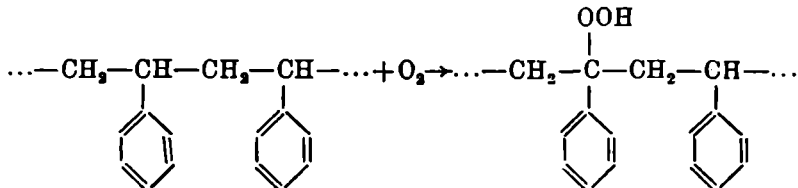


ნახ. 61. დივინ-ლსტიროლის კაუჩუკის ფანგვის სიჩქარეზე იზობიტორის გავლენა 120°C-ზე: 1—იზობიტორის გარეშე; 2—0,02% ფენილ-β-ნაფთილამინი; 3—0,22% ფენილ-β-ნაფთილამინი; 4—1,0ა% ფენილ-β-ნაფთილამინი.

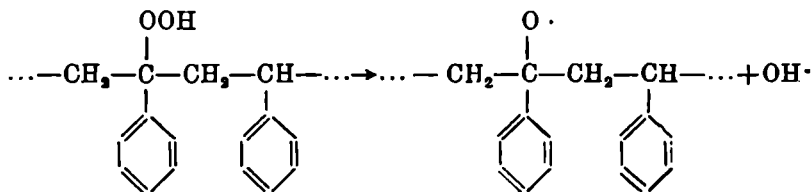
3) თავისუფალი რადიკალების დისპროპორციონირების შედეგად ჯაჭვის გაწყვეტა.



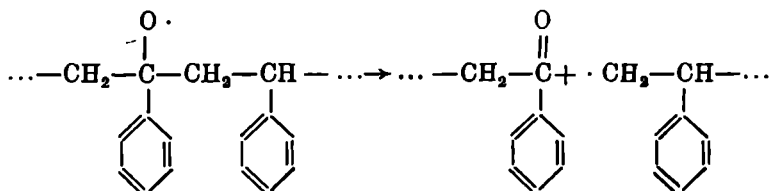
ისეთი პოლიმერებისათვის. რომლებიც ნახშირბადის შესამეულ ატომთან მყოფ წყალბადის მოძრავ ატომს შეიცავენ ან აქტივირებული არიან, მაგალითად, ფენილის ჯგუფით, ჟანგვას უშუალოდ ზეიანგების წარმოქმნამდე მივყავართ. ასე, მაგალითად, პოლისტიროლის დესტრუქციული ჟანგვისას უკვე პროცესის საწყის სტადიაზე მიმდინარეობს ჰიდროზეიანგის წარმოქმნა:



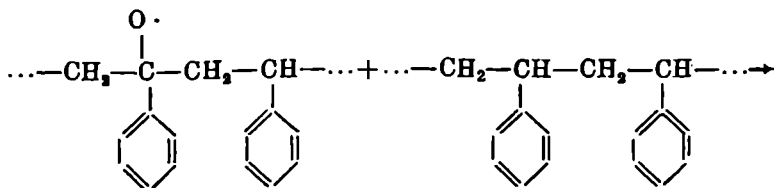
ჰიდროზეიანგი შემდეგ თავისუფალ რადიკალებად იშლება:

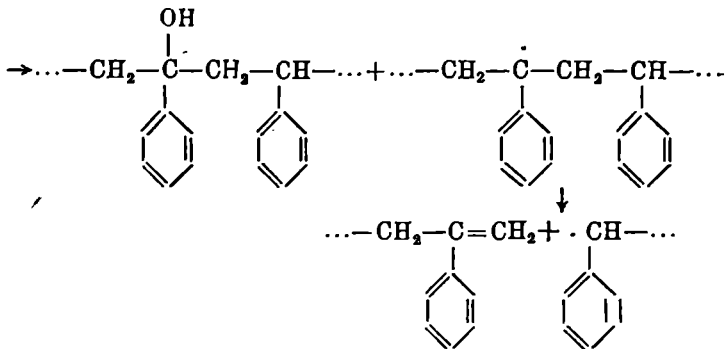


ასეთი რადიკალის წარმოქმნამ შეიძლება უშუალოდ მიგვიყვანოს მოლეკულური ჯაჭვის გაწყვეტამდე

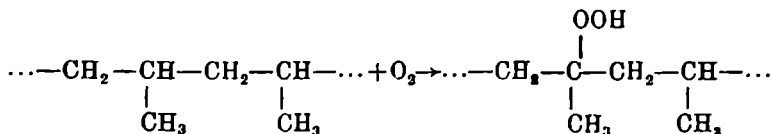


ან გაწყვილებული ელექტრონის სხვა მაკრომოლეკულაზე გადაცემამდე, რომელიც შემდგომ გახლეჩას განიცდის:



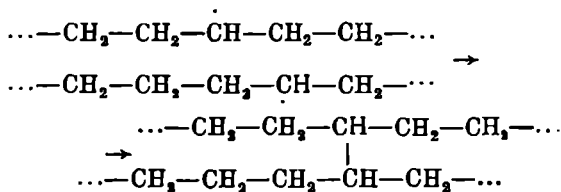


ნახშირბადის მესამეული ატომის შემცველი პოლიპროპილენის ჟანგვის პირველად პროდუქტს აგრეთვე ჰიდროზეიანი წარმოადგენს:

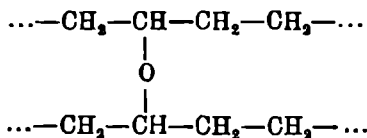


ზეიანგების დაშლას თავისუფალი რადიკალების გაჩენამდე და პოლიმერის დესტრუქციამდე მიყვარათ.

ჟანგვითი დესტრუქციისას რადიკალების რეკომბინაციის შედეგად სარეაქციო ჯაჭვის გაწყვეტას ხშირად პოლიმერის სტრუქტურის ცვლილებამდე მიყვარათ, რაც მოლეკულათშორისი ბმების წარმოქმნიდა გამოწვეული. მაგალითად, პოლიეთილენის ჟანგვითი დესტრუქციის შედეგად მიიღება უხსნადი „გაკერილი“ სტრუქტურები:



პოლიმერის გაკერვის პროცესი ხშირად მიმდინარეობს მოლეკულათშორისი ვთერული ბმების წარმოქმნით:



საჭიროა აღინაშნოს, რომ ჟანგვითი დესტრუქციისას, პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირებასთან ერთად, მისი შედგენილობის ცვლილებას აქვს ადგილი, რაც კარბონილის, კარბოქსილის, ზეჟანგისა და სხვა ჟანგბადშემცველი ჯგუფების წარმოქმნითაა გამოწვეული.

პოლიმერების სხვადასხვა კლასთა ცალკეული წარმომადგენლების ჟანგვითი დესტრუქციის მექანიზმი არასაკმაოდაა შესწავლილი და ჯერჯერობით არ შეიძლება კიმიური ტოლობების დახმარებით საკმაოდ ზუსტად იქნას აღწერილი. მაგრამ პოლიმერის კიმიური სტრუქტურის გავლენა ჟანგვითი დესტრუქციისადმი მის მდგრადობაზე უკვე საკმაოდ მკაფიოდაა გამოსახული. ნახშირწყალბადების რიგში ეს დამოკიდებულება შეიძლება შემჩნეულ იქნას პოლიეთილენისა და პოლიპროპილენის ჟანგვითი დესტრუქციების სიჩქარეთა შედარებით (ნახ. 62). პოლიპროპილენში ნახშირბადის მესამეული ატომის არსებობა ჟანგვითი დესტრუქციისადმი მის მდგრადობას მნიშვნელოვნად ამცირებს.

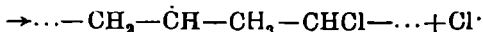
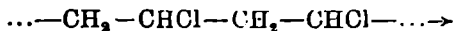
პოლიოლფენინებში ქლორის შეყვანას ჟანგვითი დესტრუქციის არა მარტო სიჩქარის, არამედ მექანიზმის ცვლილებამდე მივყავართ. მაღალმოლეკულური ნახშირწყალბადების პალოგენწარმოებულებისაგან სხვებზე უკეთესად პოლივინილქლორიდია შესწავლილი. პოლივინილქლორიდის ჟანგვითი დესტრუქციისას სულ ცოტა ორი პროცესი მიმდინარეობს: დეჰიდროქლორირება და ჟანგვითი დესტრუქცია, თანაც პირველი პროცესი მეორას შედეგად ჩქარდება.

პოლივინილქლორიდის ჟანგვით დესტრუქციაში მნიშვნელოვანი როლი ბოლო ორმაგი ბმების (რომლებიც სინთეზისას დისპროპორციონირების შედეგად წარმოიქმნება) გამაპქტივირებულ მოქმედებასა და ნახშირბადის მესამეული ატომების არსებობას მიეკუთვნება, რომლებიც, როგორც ეს ექსპერიმენტულადაა დადგენილი, პოლივინილქლორიდში იმყოფებიან მოლეკულური ჯაჭვის მცირედ განტოტვის გამო.

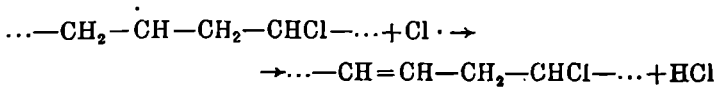
ნახ. 62. სხვადასხვა პოლიოლფენინების მიერ ჟანგბადის შთანთქმა 150°C-ზე (ჟანგბადის საწყისი წნევა ვერცხლისწყლის სვეტის 600 მმ): 1—მაღალი წნევის პოლიეთილენი; 2—დაბალი წნევის პოლიეთილენი; 3—ეთილენისა და პროპილენის თანახლოებიერი; 4—პოლიპროპილენი

ნილქლორიდში იმყოფებიან მოლეკულური ჯაჭვის მცირედ განტოტვის გამო.

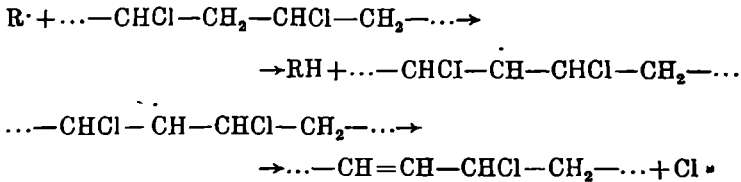
პოლივინილქლორიდში ქლორის მოძრავი ატომების არსებობის შემთხვევაში ჰეაქცია შეიძლება შემდეგი სქემით მიმდინარეობდეს:





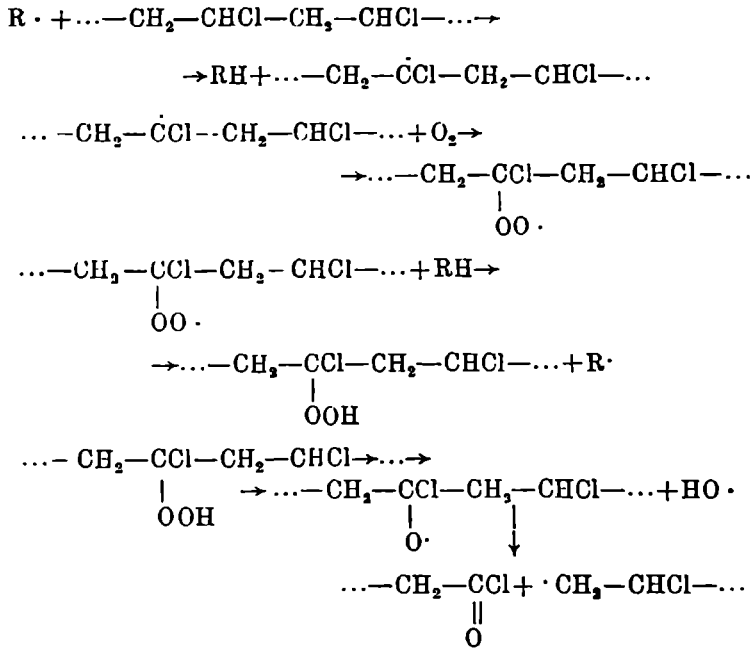


ხოლო სისტემაში თავისუფალი რადიკალების არსებობისას



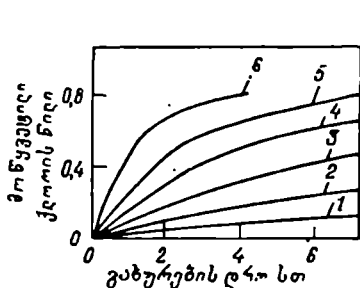
მეორე სქემა უფრო ალბათური გვეჩვენება, რადგან ჟანგვისას სისტემაში ყოველ-თვისაა თავისუფალი რადიკალები.

პოლივინილქლორიდის ჟანგვა, ალბათ, შემდეგი სქემით მიმდინარეობს:

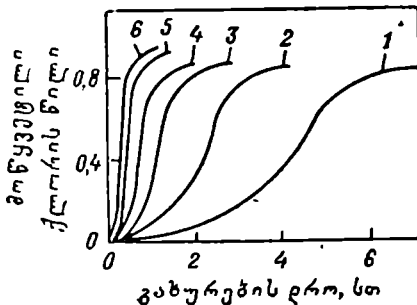


ის ფაქტი, რომ დეჰიდროქლორირება ჟანგვითი დესტრუქციის შედეგად ჩქარდება, აზოტისა და ჟანგბადის ატმოსფეროში დეჰიდროქლორირების სიჩქარეების შედარებით მტკიცდება (ნახ. 63 და 64).

პოლიენილიქლორიდის ბოლო რგოლების ორმაგი ზემების ქანგვითი დესტრუქციის სიჩქარეზე გავლენა ექსპერიმენტულადაა დამტკიცებული. იგი რბილ პირობებში პოლიმერის ქლორირების შემდეგ ქანგვითი დესტრუქციისადმი პოლიენილიქლორიდის უმდგრადობის გადიდებით მტკიცდება (ნახ. 63).

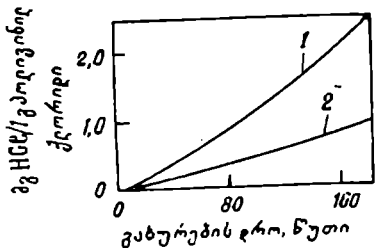


ნახ. 63. აზოტის ნაკადში სხვადასხვა ტემპერატურაზე 51000 მოლეკულური წონის პოლიენილიქლორიდის დეჰიდროქლორირების სიჩქარე: 1—200°C; 2—210°C; 3—220°C; 4—230°C; 5—240°C; 6—250°C



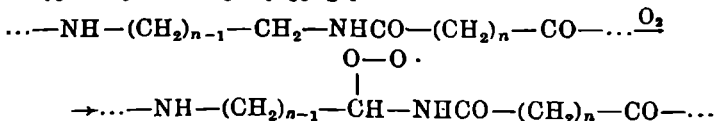
ნახ. 64. ქანგბადის ნაკადში სხვადასხვა ტემპერატურაზე 51000 მოლეკულური წონის პოლიენილიქლორიდის დეჰიდროქლორირების სიჩქარე: 1—200°C; 2—210°C; 3—220°C; 4—230°C; 5—240°C; 6—250°C.

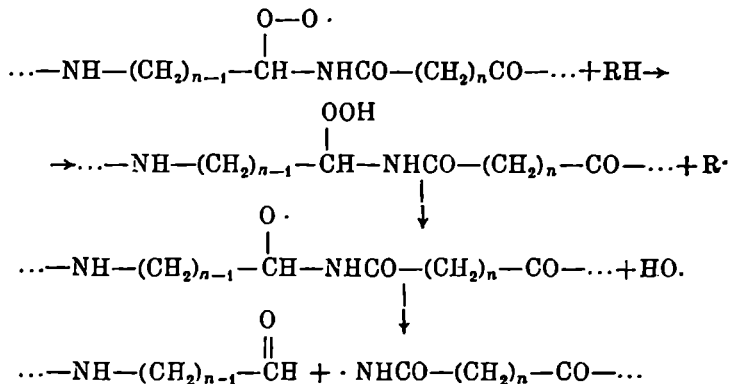
პეტეროვაჟვეური პოლიმერების ქანგვითი დესტრუქციის მექანიზმი კარბოჯაჟვურთან შედარებით უფრო ნაკლებადაა შესწავლილი. პოლიამიდების ქანგვითი დესტრუქციისათვის, მაგალითად, დაბალმოლეკულური ამიდების ქანგვის ანალოგიურად, რადიკალური მექანიზმია მოწოდებული, თანაც პროცესი ჰიდროზეჟანგე-



ნახ. 65. აზოტის ნაკადში HCl-ის მოწყვეტის სიჩქარეზე პოლიენილიქლორიდის რბილ პირობებში ქლორირების გავლენა 150°C-ზე

ბის (რომელთა არსებობა ექსპერიმენტიულად დამტკიცებული) სტადიის გავლით მიმდინარეობს. სავარაუდოა, რომ იქანგება ნახშირბადი, რომელიც იმიდურის ჯგუფის მიმართ α-მდგომარეობაშია განლაგებული:

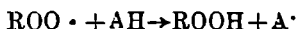




წარმოქმნილი მაკრორადიკალების რეკომბინაციის ხარჯზე შეიძლება გაკერილი სტრუქტურები იქნას მიღებული.

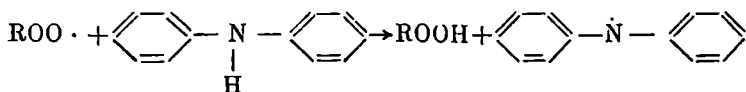
რადგანაც პოლიმერების ენგვით დესტრუქციას ყოველთვის მივყავართ მათი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების გაუარესებამდე, ექსპლუატაციის პროცესში ენგვითი დესტრუქციისა და დაძველებისადმი პოლიმერების სტაბილიზაციის საკითხმა განსაკუთრებით უკანასკნელ წლებში ძალიან დიდი მნიშვნელობა მოიპოვა.

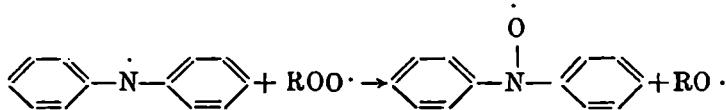
რადიკალური მექანიზმით მიმდინარე დესტრუქციისადმი პოლიმერების სტაბილიზაციის პრინციპი, ჭაჭვური პროცესის ინჰიბირებაში მდგომარეობს (ჭაჭვური პოლიმერიზაციის ინჰიბირების ანალოგიურად). ინჰიბირების ზოგადი სქემა შეიძლება შემდეგი განტოლებით გამოვსახოთ:



სადაც  $\text{A} \cdot$ —სტაბილური მცირედაქტიური რადიკალია. პოლიმერების ენგვითი დესტრუქციის ინჰიბიტორებს ჩვეულებრივ ანტიოქსიდატებს უწოდებენ. ანტიოქსიდატებად ფეროლებს [2,6-დი-მესამეულ-ოქტილ-4-მეთილფენოლი, 2,6-დი-მესამეული-ბუტილკრეზილმეთანი, 2,2-მეთილენ-ბის-(4-მეთილ-მესამეულ-ბუტილფენოლი) და სხვ.] არომატულ ამინებს (დიმეთილამინი, ფენილამინი, ნაფთილამინი, ნაფთალინდიამინი, ფენილენდიამინი და სხვ.), სულფიდებს (დიდეცილსულფიდი და სხვ.) და მერკაპტანებს იყენებენ.

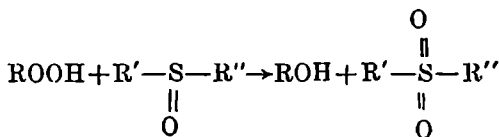
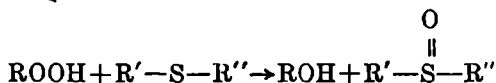
დიფენილამინის გამოყენების შემთხვევაში ინჰიბირება შემდეგი სქემით მიმდინარეობს:



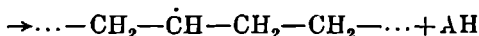
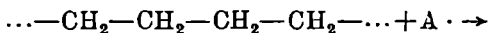


ამ შემთხვევაში სტაბილური დიფენილზოტეჯანგის რადიკალის წარმოქმნა ექსპერიმენტულადაა დადგენილი. ფენოლები ანალოგიურად მოქმედებენ.

სულფიდებით ქანგვითი დესტრუქციის ინჰიბირების მექანიზმი მცირედაა შესწავლილი. საეარაუდოა, რომ ისინი თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნის გარეშე ზეჯანგებს შლიან:



ფენოლებისა და არომატული ამინების ნაკლი ისაა, რომ მათ გარკვეული ზომით შეუძლიათ ქანგვითი დესტრუქციის ინიცირება. ასე, მაგალითად, ანტიოქსიდანტის არააქტიურ რადიკალს საკმაოდ მაღალ ტემპერატურაზე შეუძლია პოლიმერთან რეაგირება, რომლის შედეგად აქტიური რადიკალი წარმოიქმნება:

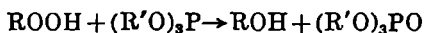
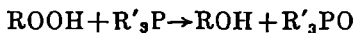


ანტიოქსიდანტს შეუძლია აგრეთვე ჰიდროზეჯანგთან რეაგირება:

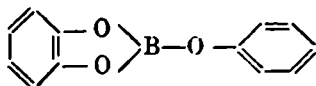


ამ ნაკლოვანების თავიდან აცილება შეიძლება ამინებისა და სულფიდების ან ფენოლებისა და მერკაპტანების ერთდროული გამოყენებით. ვარაუდობენ, მაგალითად, რომ სულფიდები ზეჯანგებს შლიან, რომლის შედეგად მნიშვნელოვნად მცირდება ამინების ან ფენოლების ზეჯანგებთან ურთიერთქმედებისას აქტიური რადიკალების წარმოქმნის შესაძლებლობა.

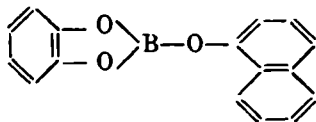
პოლიოლეფინების საკმაოდ ეფექტური სტაბილიზატორებია ფოსფინები და ალკილფოსფიტები. მათი მოქმედების მექანიზმი შესწავლილი არ არის. ვარაუდობენ, რომ ისინი ზეჯანგებს თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნის გარეშე შლიან:



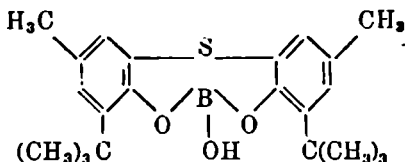
დიდ ინტერესს იწვევენ ბორმეჯავას ეთერები, რომლებიც პოლიოლეფინების უანგვითი დესტრუქციის აქტიურ ინჰიბიტორებს წარმოადგენენ: პიროკატექინ-ბორმეჯავისა და ფენოლის



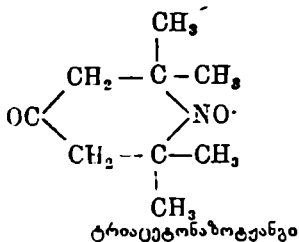
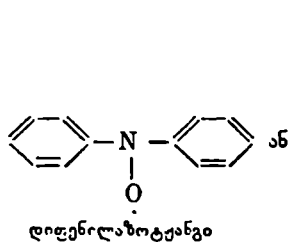
პიროკატექინბორმეჯავისა და  $\alpha$ -ნაფთოლის ეთერები



აგრეთვე ბორმეჯავისა და ბიფენილსულფიდების ეთერები, მაგალითად

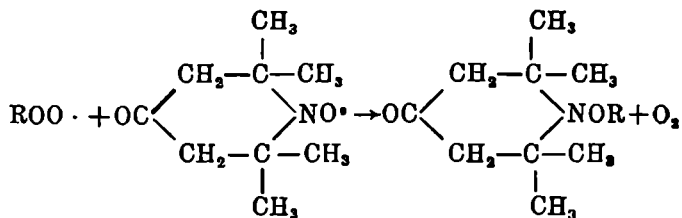


პოლიმერების სტაბილიზაციის ახალ და მეტად პერსპექტიულ მიზართულებას წარმოადგენს ანტიოქსიდანტებად სტაბილური რადიკალების გამოყენება, რომლებიც ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე მცირედ აქტიურები არიან და არ შეუძლიათ პოლიმერის დესტრუქციის ინიცირება, ხოლო ტემპერატურის გადიდების შემთხვევაში პოლიმერების უანგვითი დესტრუქციის პროცესში წარმოქმნილ აქტიურ რადიკალებთან ურთიერთქმედებენ. ნაჩვენები იყო, რომ აზოტეანგების სტაბილური რადიკალები



მნიშვნელოვნად უფრო ეფექტურია, ვიდრე შესაბამისად დიფენილამინი და ტრაიაცეტონამინი.

ეს ალბათ იმით აიხსნება, რომ ისინი პოლიმერების უანგვითი დესტრუქციისას წარმოქმნილ რადიკალებთან ურთიერთქმედებენ ჰიდრობუენგების წარმოქმნის გარეშე:



ასეთი ტიპის სტაბილიზატორებად შეიძლება გამოყენებულ იქნას ბმთა შეუღლებულ-ისტემიანი პოლიმერები (პოლიფენილაცეტილენები, პოლივინილენი და სხვ.), რომლებიც სტაბილური რადიკალების გარკვეულ რაოდენობას ყოველთვის შეიცავენ.

სტაბილური რადიკალების ანტიოქსიდანტებად გამოყენება პოლიმერების სტაბილიზაციის დარგში ძალიან დიდ შესაძლებლობებს გვაძლევს, რადგან სტაბილური რადიკალები ალბათ, პოლიმერების სხვადასხვა კლასების მიმართ საკმაოდ უნივერსალურია.

### დესტრუქცია ფიზიკური ზემოქმედებების ზეგავლენით

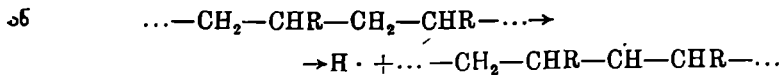
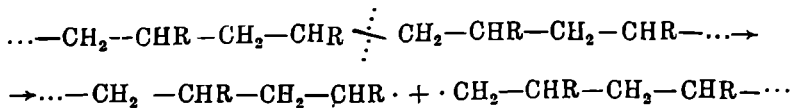
სინათლის ენერჯის, მაიონიზებელი გამოსხივების, მექანიკური და სითბური ენერჯის გავლენით გამოწვეული პოლიმერების დესტრუქცია ჯაჭვური მექანიზმით და თავისუფალი რადიკალების შუალედური წარმოქმნით მიმდინარეობს.

იმისდა მიხედვით, თუ რომელი სახის ენერჯია მოქმედებს, იცვლება ჯაჭვური პროცესის ცალკეული სტადიების სიჩქარეთა თანაფარდობა (აქტიური ცენტრების წარმოქმნის, სარეაქციო ჯაჭვის ზრდისა და წყვეტის), ხოლო ამ სტადიების სიჩქარეთა თანაფარდობაზე დამოკიდებული რეაქციის საერთო სიჩქარე და საბოლოო შედეგი.

პოლიმერის შემოსხივების, მისი გახურების ან მექანიკური ზემოქმედების პირობებში მიმდინარე რეაქციებს ხშირად მხოლოდ პირობითად შეიძლება ვუწოდოთ დესტრუქცია. სინამდვილეში ეს რთული პროცესია, რომლის დროსაც ბმების გაწყვეტას (საკუთარვ დესტრუქცია) თან ახლავს ახალი ბმების წარმოქმნა და პოლიმერის სტრუქტურის ცვლილება.

დესტრუქციას პირობების ცვლილებით შეიძლება ან მთლიანად ჩაეხშოს პოლიმერის სტრუქტურის ცვლილებით მიმდინარე ახალი ბმების წარმოქმნის მეორადი პროცესი, ანდა იგი ძირითადი გაეხადოს. პირველ შემთხვევაში რეაქციას პოლიმერის მოლეკულური წონის შემცირებამდე მივყავართ, მეორეში კი—მისი ყველა ფიზიკურ-ქიმიური და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების ცვლილებამდე.

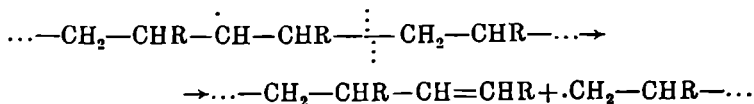
პოლიმერზე რაიმე სახის ენერჯის ზემოქმედებისას ვითარდება ჯაჭვური პროცესი, რომელს პირველ სტადიას რაიმე ბმის (C—C, C—H, C—O და ა. შ.) გაწყვეტა შეუკავთ თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნა წარმოადგენს:



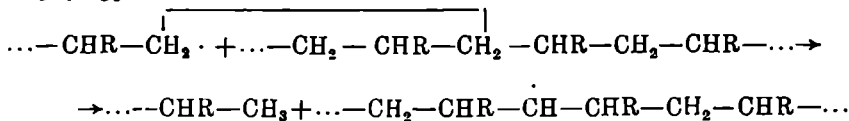
და ა. შ.

სარეაქციო ჯაჭვის ზრდის სტადიაზე პროცესი შეიძლება სხვადასხვაგვარად განვითარდეს.

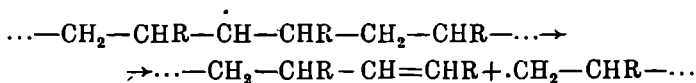
მაკრომოლეკულის მაკრორადიკალად გარდაქმნამ შეიძლება მიგვიყვანოს მეზობელი ნახშირბად-ნახშირბადის ბმის გაწყვეტამდე, რომლის შედეგად ახალი თავისუფალი რადიკალი და ჯაჭვის ბოლოზე ორმაგი ბმის შემცველი პოლიმერი წარმოიქმნება:



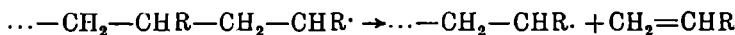
მაკრორადიკალს, რომელიც ამ რეაქციის შედეგად ან ინიცირების სტადიაზე წარმოიქმნება, შეუძლია თავისი გაუწყველებელი ელექტრონი სხვა მაკრომოლეკულას გადასცეს:



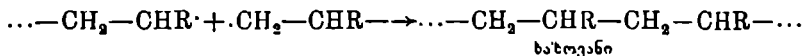
ამგვარ მაკრორადიკალში აგრეთვე ბმის გაწყვეტას აქვს ადგილი:

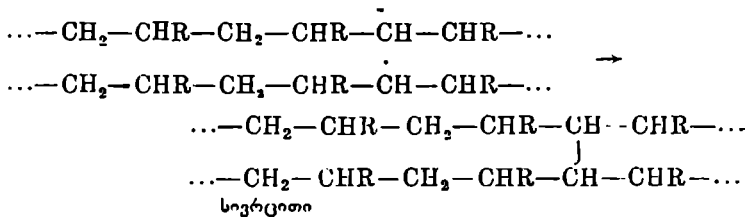
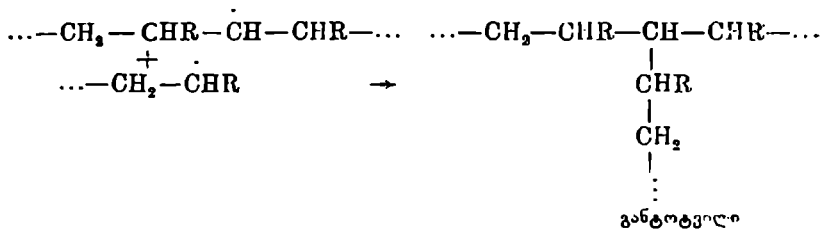


გაუწყველებელი ელექტრონის გადაცემა (სარეაქციო ჯაჭვის ზრდა) შეიძლება მიმდინარეობდეს შიგამოლეკულურად მონომერის მოლეკულის მოწყვეტით:



ჯაჭვის გაწყვეტის სტადიაზე რეაქციას შეიძლება თან ახლდეს პოლიმერის აგებულების ცვლილება. ამასთან, რადიკალების რეკომბინაცია შეიძლება ხაზოვანი, განტოტვილი და სივრცითი პოლიმერების წარმოქმნით მიმდინარეობდეს:





პოლიმერზე ფიზიკური ზემოქმედების ინტენსიურობის გადიდებასთან ერთად იზრდება თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნის სიჩქარე და მატულობს მათი რეკომბინაციის შესაძლებლობა.

ამასთან უნდა ვივარაუდოთ, რომ რეაქციის მიმდინარეობის სისრულე, რომელსაც მივყავართ პოლიმერის სტრუქტურულ ცვლილებაში, იზრდება.

ფოტოქიმიური დესტრუქცია. პოლიმერების დესტრუქციის ამგვარ პროცესებს ძალიან დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვთ, რადგან ექსპლუატაციის დროს პოლიმერები თითქმის ყოველთვის განიცდიან სინათლის ზემოქმედებას. პოლიმერების შემოსხივებისას მიმდინარე რეაქციები დიდ როლს ასრულებენ პოლიმერების დაძველების პროცესებში და ხშირად ბუნებრივი და სინთეზური ბოქსოების, რუზინისა და პლასტიკური მასებისაგან დამზადებული ნაკეთობების, ლაქსაღებავების დაფარვების გამოყენების ხანგრძლივობას განსაზღვრავენ.

პოლიმერულ მასალებზე ეგრეთწოდებული შუქამინდის მოქმედება წარმოადგენს პოლიმერების ფოტოქიმიური დესტრუქციის რთული პროცესების, სენესტისა და ჰაერის ჟანგბადის მონაწილეობით მიმდინარე ჰიდროლიზისა და ჟანგვის პროცესების შედეგს, რომლებიც მზის ენერგიითაა აქტივირებული. ამ პროცესების შედეგად პოლიმერის მოლეკულური წონა, შედგენილობა, ზოგჯერ ავებულებაც კი შეიძლება შეიცვალოს.

უნდა ვივარაუდოთ, რომ პოლიმერის თვისებათა ცვლილების ძირითად პროცესს, უმეტეს შემთხვევაში ჰაერის ჟანგბადით აქტივირებული პოლიმერის მოლეკულური ჯაჭვების გახლეჩის ქაჭკაური ფოტოქიმიური რეაქცია წარმოადგენს. პოლიმერების შემოსხივებისას მიმდინარე პროცესების ინტენსივობა ტალღის სიგრძეზე, შემოსხივების ინტენსივობაზე, ინიციატორის არსებობასა და პოლიმერის ბუნებაზეა დამოკიდებული.



აზოტის ატმოსფეროში ბუნებრივი კაუჩუკის განზავებულ ხსნარებზე ულტრა-ისფერი სინათლის მოქმედებისას მისი მოლეკულური წონა მცირდება მაშინ, როდესაც უფრო მეტი კონცენტრაციის ხსნარებში კაუჩუკის მოლეკულური წონა შემოსხივების შედეგად მატულობს. სინათლის მოქმედებისას, რომლის ტალღის სიგრძე 2300—4100 Å, იზრდება კაუჩუკის სიხისტე, მცირდება ხსნადობა და გამოიყოფა წყალბადი და დაბალმოლეკულური ნახშირწყალბადები, რაც C—C და C—H ბმების გაწყვეტაზე მივითითებს.

გადიდებულ ტემპერატურაზე (150°C) ულტრაისფერი სინათლის მოქმედებისას მიმდინარეობს კაუჩუკის დეპოლიმერიზაცია (ფოტოლიზი), რომელსაც თან ახლავს იზოპრენის გამოყოფა. ულტრაისფერი სინათლის გავლენით გამოწვეული ბუნებრივი კაუჩუკის დესტრუქციის სიჩქარე ჰაერის ჟანგბადის თანამყოფობისას მკვეთრად მატულობს.

კაუჩუკებისა და რეზინების A ჟანგვითი დესტრუქცია (დაძველება) შემოსხივებისას მნიშვნელოვნად უფრო დიდი სიჩქარით მიმდინარეობს, ვიდრე გახურებისას. ასე, მაგალითად, ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკისგან დამზადებული აფსკების სიხისტე ბუნებრივი შექმნის შემთხვევაში 20 დღის შემდეგ მარტის თვეში 870%-ით გადიდდა, ხოლო მასში 1700%-ით, მაშინ, როდესაც სინელებში სიხისტე 3 წლის მანძილზე მხოლოდ 200%-ით გადიდდა.

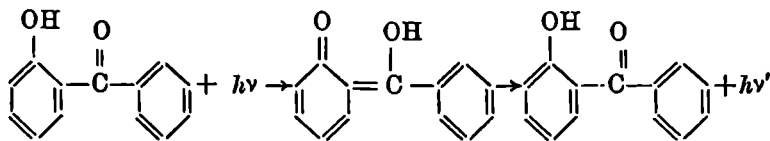
პოლიეთილენი შექამინდის მოქმედებით 2—3 წლის განმავლობაში იშლება, მაშინ, როდესაც ჩვეულებრივი ტემპერატურისას სიბჯელებში იგი იმავე დროის განმავლობაში სრულად არ განიცდის დაშლას.

კაუჩუკებსა და პოლიეთილენში ღზრის დამატებით, მათი მდგრადობა დაძველებისადმი იზრდება (პოლიეთილენისა და PVC-ჯერ). მურის თანაობისას ჟანგვით-დესტრუქციული პროცესებისადმი პოლიმერების მდგრადობის გადიდება იმასთანა დაკავშირებულია, რომ მურას ზედაპირზე არის აქტიური ჯგუფები, რომლებიც თავისუფალ რადიკალებს აკავშირებს.

ცელულოზაზე 3400 Å-ზე ნაკლები სიგრძის სინათლის ტალღის მოქმედებისას მიმდინარეობს მხოლოდ ფოტოდესტრუქცია. ხოლო სინათლე, რომლის ტალღის სიგრძე 3400 Å-ზე მეტია, ფოტოდესტრუქციასთან ერთად აგრეთვე ჟანგვით დესტრუქციასა და ჰიდროლიზს იწვევს. ცელულოზის ეთერები და პოლიამიდები ულტრაისფერი სინათლის მოქმედებით ასევე განიცდიან დესტრუქციას, მაგრამ ამ პროცესების მექანიზმი არ არის გამოკვლეული.

ფოტოქიმიური დესტრუქციისადმი პოლიმერების სტაბილიზაცია პოლიმერში ისეთი ნაერთების შეყვანაზეა დაფუძნებული, რომლებიც ადვილად შთანთქავენ სინათლის ენერგიას და იმდგვარად ახდენენ მის ტრანსფორმირებას, რომ მას პოლიმერისათვის უსაფრთხო ენერგიის უფრო მცირე კვანტებით გამოასხივებენ. ასეთი ფოტოსტაბილიზატორების მაგალითს ბენზოფენონი და მისი წარმოვსულები (დი- და ტრიოქსიბენზოფენონები, ოქსიმეტოქსიბენზოფენონები და სხვ.) წარმოად-

გენს. ოქსიბენზოფენონით სინათლის ენერჯის ტრანსფორმაცია ქინოიდურ სტრუქტურის წარმოქმნის სტადიის გავლით შემდეგი სქემით მიმდინარეობს:



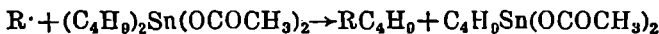
სადაც  $h\nu' < h\nu$ .

ფოტოსტაბილიზატორებს ბენზოფენონის, აგრეთვე ბენზოტრიაზოლებისა და სალიცილმჟავას საფუძველზე პოლიოლეფინების, პოლიამიდებისა და სხვა პოლიმერების დასაცავად ფართოდ იყენებენ.

პოლიამიდების ფოტოქიმიური დესტრუქციისაგან დასაცავად იყენებენ აგრეთვე ქრომის, მანგანუმის მარილებს და ფოსფორის ორგანულ ნაერთებს. მათი მოქმედების მექანიზმი არ არის შესწავლილი.

ფოტოქიმიური დესტრუქციისადმი პოლიმერების მედეგობის გადიდება, როდესაც მასში მურია შეყვანილი, უკავშირებენ მის უნარს შთანთქას ულტრა-ისფერ და ხილულ უბნებში სინათლის ტალღები და მოახდინოს სინათლის ენერჯის სითბურში ტრანსფორმირება, გარდა ამისა ალბათ, მის უნარს—შებოქოს თავისუფალი რადიკალები.

პოლივინილქლორიდის ეფექტურ სტაბილიზატორებს კალაორგანული ნაერთები წარმოადგენენ. ამ სტაბილიზატორების მოქმედების რადიკალური მექანიზმი ექსპერიმენტულადაა დამტკიცებული:



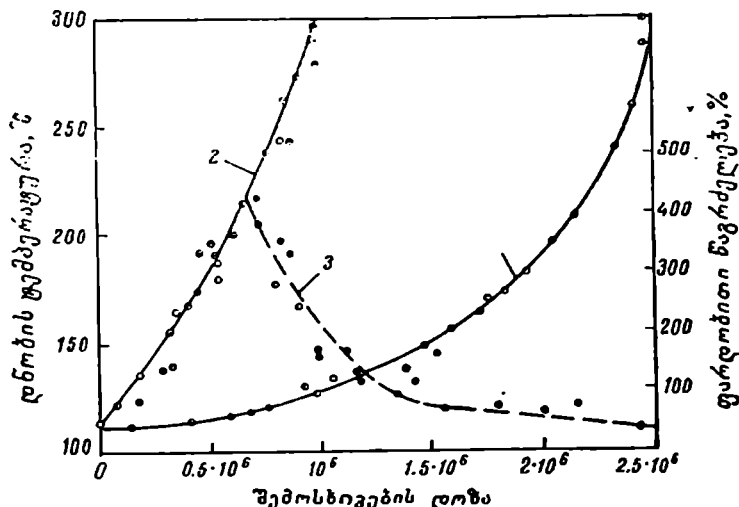
ისინი აგრეთვე პოლივინილქლორიდის უანგვითი დესტრუქციის სტაბილიზატორებს წარმოადგენენ.

**მაიონიზებული გამოსხივების მოქმედება.** მაიონიზებული გამოსხივების გავლენით პოლიმერები ღრმა ქიმიურ და სტრუქტურულ ცვლილებებს განიცდიან: იცვლება მათი ქიმიური შედგენილობა, აგებულება და ყველა ფიზიკურ-ქიმიური და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები. შემოსხივების ინტენსივობის რეგულირებით პოლიმერების თვისებები შეიძლება დასახული მიმართულებით ვცვალოთ, მაგალითად, გადავიყვანოთ ისინი უღნობ, უხსნად მდგომარეობაში. ზოგიერთი პოლიმერის ამგვარ დამუშავებას უკვე იყენებენ სამრეწველო მასშტაბით. შემოსხივებული პოლიეთილენი ძალიან მაღალი თერმომედეგობით, ქიმიური მდგრადობითა და სხვა ძვირფასი თვისებებით გამოირჩევა (ნახ. 66).

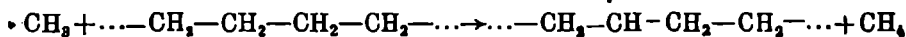
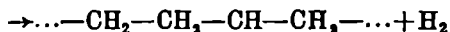
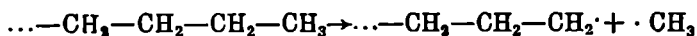
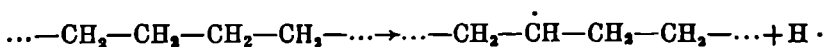
მაიონიზებული გამოსხივების გავლენით მიმდინარე პროცესების ხასიათი პოლიმერის ტიპზეა მნიშვნელოვნად დამოკიდებული.

მაიონიზებული გამოსხივების მოქმედებისას პოლიმერის მაკრომოლეკულები შეიძლება დაიშალოს თავისუფალ რადიკალებად C—C, C—H და სხვ. ბმების გა-

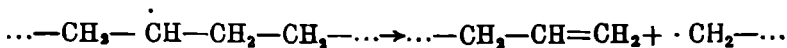
წყვეტი. ამასთან, მცირედდერადი მაკრორადიკალები წარმოიქმნება. აგრეთვე წარმოიქმნება ისეთი ადვილადდერადი რადიკალები, როგორცაა  $H \cdot$ ,  $CH_3 \cdot$ ,  $C_2H_5 \cdot$ ,  $C_2H_7 \cdot$ ,  $C_4H_9 \cdot$ , რომლებიც მოწყვეტენ რა მაკრომოლეკულებს წყალბადის ატომს, აქროლადი პროდუქტების სახით სცილდებიან რეაქციის სფეროს. მაგალითად, პოლიეთილენისათვის ეს შეიძლება შემდეგნაირად იქნას წარმოდ გენრი:



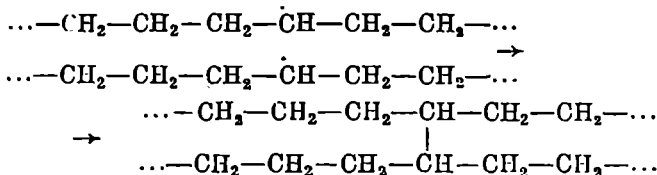
ნახ. 66. შემოსხივების გავლენა პოლიეთილენის დნობის ტემპერატურასა და მის წაგრძელებაზე: 1—დნობის ტემპერატურა ჰაერზე შემოსხივებისას; 2—დნობის ტემპერატურა ვაკუუმში შემოსხივებისას; 3—ფარდობითი წაგრძელება ვაკუუმში შემოსხივებისას



მაკრორადიკალები ორმაგი ბმების შემცველი მოლეკულისა და ახალი რადიკალის წარმოქმნით იშლება



ან რეკომბინირდებიან სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნით:

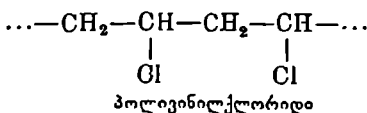
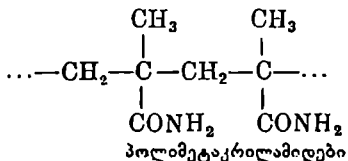
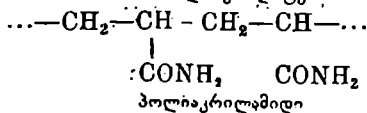
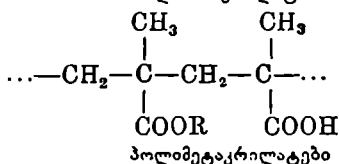
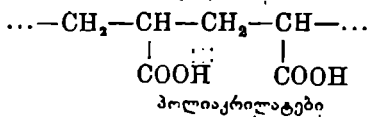
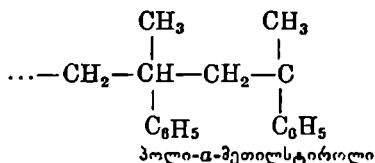
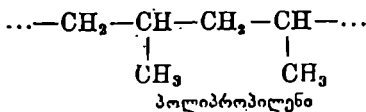
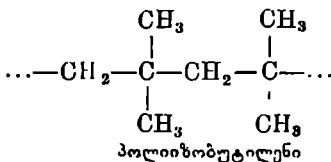
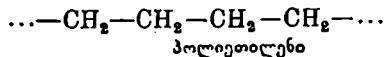


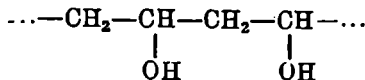
პოლიმერების შემოსხივებას თან ახლავს ორმაგი ბმების წარმოქმნა. პოლიმერების შემოსხივებისას დესტრუქცია და სივრცითი სტრუქტურების წარმოქმნა ყოველთვის ერთდროულად მიმდინარეობს, მაგრამ პოლიმერის ქიმიური აგებულების მიხედვით ამ ორი პროცესის სიჩქარეთა თანაფარდობა იმდენად იცვლება, რომ მაიონიზებული გამოსხივების გავლენით ზოგიერთი მთლიანად დესტრუქტირდება, ზოგში კი ქარბობს მაკრომოლეკულების გაკერვის პროცესები.

ქვევით მოყვანილია პოლიმერების მაგალითები, რომლებიც შემოსხივებისას გაკერვასა და დესტრუქციას განიცდიან:

წარმოქმნიან სივრცით  
სტრუქტურას

განიცლიან დესტრუქციას

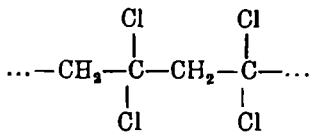




პოლივინილის სპირტი

კაუჩუკი (ბუნებრივი და სინთეზური)

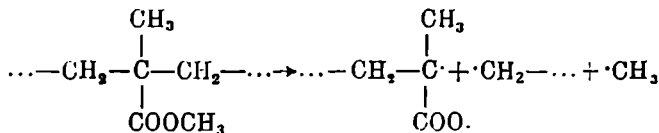
პოლიამიდები. პოლიეთერები. პოლისილოქსანები.



პოლივინილიდენქლორიდი.

ფთორშემცველი პოლიმერები. ცელულოზა. ცელულოზის ეთერები.

როგორც ზემოთ მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, პოლიმერები, რომლებიც ნახშირბადის მკოთხეულ ატომს შეიცავენ, უმთავრესად დესტრუქციას განიცდიან მათი შემოსხივებისას ნახშირბადის მეოთხეულ ატომთან ადგილი აქვს რამდენიმე ბმის ერთდროულ გაწყვეტას, მაგალითად, პოლიმეთილმეტაკრილატისათვის:



ამ დროს წარმოქმნილი ზოგიერთი მაკრორადიკალი შეიძლება პოლიმერში „გაიქედოს“ და საკმაოდ დიდხანს იარსებოს. ასე, მაგალითად, პარამაგნიტური რეზონანსის მეთოდით მიღებული მონაცემების მიხედვით პოლიმეთილმეტაკრილატის შემოსხივებისას წარმოქმნილი რადიკალების არსებობის დრო 20°C ტემპერატურისას რამდენიმე თვეს შეადგენს, ხოლო 80°C-ზე რამდენიმე წუთამდე მცირდება. შემოსხივებული პოლიეთილენის რადიკალების არსებობის დრო 20°C-ზე მხოლოდ რამდენიმე წუთს შეადგენს.

პოლიმერის სტრუქტურული ცვლილების გამომწვევი შემოსხივების დოზა აგრეთვე მის ქიმიურ აგებულებაზე დამოკიდებულია. პოლიმერის მაკრომოლეკულაში შემაჯალი ორმაგი ბმები ან ბენზოლის რგოლები შემოსხივების მიმართ დაბრკეველ მოქმედებას იწვევენ. ისეთი პოლიმერების გაკერვისათვის, როგორცაა კაუჩუკი და პოლისტიროლი, საჭიროა შემოსხივების უფრო დიდი დოზა, ვიდრე პარაფინული ნახშირწყალბადებისათვის. პოლიმერების შემოსხივებისას დამცველ მოქმედებას იწვევს აგრეთვე ნაფთალინის წარმოებულების დამატება. პოლიმერების შემოსხივების ჩვეულებრივ დოზას 1—100 რენტგენი შეადგენს.

პარისი ჟანგბადი გავლენას ახდენს პროცესებზე, რომლებიც მიმდინარეობენ პოლიმერების შემოსხივებისას და ხშირად მიყვარათ ჟანგვით დესტრუქციამდე. პოლიმერები, რომლებიც უჟანგბადო გარემოში სიერციით სტრუქტურებს ადვილად

წარმოქმნიან, უანგბადის თანამყოფობისას დესტრუქტირდებიან დიდი რაოდენობა აქროლადი ნივთიერებების გამოყოფით.

მექანურ-ქიმიური პროცესები. პოლიმერებში მექანიკური ნერვის გავლენით მიმდინარე პროცესებს ძალიან დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვთ. მყარი პოლიმერების დაწვლმანება, ვალცირება, პოლიმერების ბლანტი ხსნარების ან ნაღობის გამოწნეხა კაპილარულ ნახერტში, აგრეთვე პროცესები, რომლებიც მექანიკურ ზემოქმედებებთანაა დაკავშირებული, ფართოდ გამოიყენება მრეწველობის სხვადასხვა დარგებში, სადაც პოლიმერული მასალების გადამუშავებას აქვს ადგილი. პოლიმერებისაგან ფორმირებული ნაქეთობა ექსპლუატაციის პროცესში სხვადასხვა სახის დეფორმაციებს განიცდის. დეფორმაციის დროს პოლიმერებში მიმდინარეობს მექანურ-ქიმიური პროცესები, რომლებსაც მიეყვართ პოლიმერების სტრუქტურისა და თვისებათა ცვლილებამდე. ისინი იწვევენ დალილობის მოვლენებს, რომლებიც ხანგრძლივი სტატიკური ან დინამიკური ზემოქმედებისას პოლიმერების თვისებათა ცვლილებაში გამოიხატება. მექანურ-ქიმიური პროცესების არასაკმაო შესწავლის გამო გაძნელებულია რიგი ტექნოლოგიური პროცესების რეგულირება.

პოლიმერების დესტრუქცია სხვადასხვა მექანიკური ზემოქმედებისას მიმდინარეობს. ჯერ კიდევ 1934 წ. შტაუდინგერმა დაადგინა, რომ პოლიმერის ხსნარის კაპილარში მრავალჯერადი გატარებისას მაკრომოლეკულების დესტრუქციის გამო ხსნარის სიბლანტე მცირდება. მექანიკური დესტრუქცია მიმდინარეობს აგრეთვე პოლიმერების დაფქვისას და ვალცირებისას, მათი ხსნარების დიდი სიჩქარით მბრუნავი სარეველებით ინტენსიური შერევისას. პოლიმერები დესტრუქტირდებიან ულტრაბერის მოქმედებით, წყლიან გარემოში გაყინვისას, აგრეთვე ექსპლუატაციის პროცესში ნაქეთობათა დეფორმაციისას.

მექანიკური დესტრუქციისას მაკრომოლეკულების გასლქნას მიეყვართ მაკრორადიკლების წარმოქმნამდე. წარმოქმნილი მაკრორადიკალები სარეაქციო ჯაჭვის დასაწყისს წარმოადგენენ და შეუძლიათ შემდეგ ურთიერთმოქმედონ პოლიმერის მაკრომოლეკულბთან, შევრდნენ რეკომბინაციის ან დისპროპორციონირების რეაქციებში. ამ რეაქციების შედეგად პოლიმერის მოლეკულური წონა და სტრუქტურა შეიძლება შეიცვალოს. ჰაერის უანგბადის თანამყოფობისას მიმდინარე მექანიკური დესტრუქციისას წარმოქმნილ თავისუფალ რადიკალებს შეუძლიათ უანგვითი დესტრუქციის ჯაჭვური პროცესის ინიცირება, რასაც პოლიმერის უფრო ღრმა ნგრევამდე მიეყვართ. ამრიგად, პოლიმერების დაძველების გამომწვევი ყველა პროცესი მოლეკულური ჯაჭვის გაწყვეტის შედეგად თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნასა და ამ რადიკალების შემდგომი რეაქციებისას პოლიმერის მოლეკულური წონის სიდიდესა და სტრუქტურის ცვლილებასთანაა დაკავშირებული. თუ პოლიმერში შევიყვანთ ნივთიერებებს, რომლებიც თავისუფალ რადიკალებს აკავშირებენ ერთმანეთთან, მაშინ ჯაჭვური პროცესი, რომელსაც მიეყვართ მოლეკულური წონ-

ნის შემდგომ შემცირებამდე ან სტრუქტურის ცვლილებამდე, არ განვითარდება და მასალის გამოყენების ხაზგარღობა გიზრდება.

მექანიკური დესტრუქციის შედეგად წარმოქმნილი მაკრორადიკალები შეიძლება გამოყენებულ იქნას მონომერის პოლიმერიზაციის პროცესის ინიცირებისათვის. ასე, მაგალითად, მონომერის თანამყოფობისას პოლიმერის მექანიკური დამუშავებისას (დაქუცმაცება, ვალცირება) ბლოკთანაპოლიმერიზაცია მიმდინარეობს. ბლოკთანაპოლიმერები შეიძლება აგრეთვე მონომერის შემცველ პოლიმერის ხსნარზე ულტრაბგერის მოქმედებით იქნას მიღებული. პოლიმერების ნარევეზე მექანიკური ზემოქმედებისას მიმდინარეობს მათი დესტრუქცია. თავისუფალი რადიკალების შემდგომი რეკომბინაციისას წარმოიქმნება ბლოკთანაპოლიმერები, რადგან შესაძლებელია როგორც ერთსახელიანი, ასევე სხვადასხვასახელიანი რადიკალების რეკომბინაცია.

ბუნებრივი და სინთეზური კაუჩუკების, სინთეზური კაუჩუკების ფენოლფორმალდეჰიდურ და ეპოქსიდურ და სხვ. ფისებთან ერთად მექანიკური დამუშავებით ბლოკთანაპოლიმერებია მიღებული. ტოლუოლში პოლისტირელის ხსნარის გაყინვისას, რომელიც სახამებლის 2,5—5%-იანი წყალხსნართაა ემულგირებული, სტიროლისა და სახამებლის, ე. ი. სინთეზური კარბოჯაქვეური და ბუნებრივი ჰეტეროჯაქვეური პოლიმერების ბლოკთანაპოლიმერი მიიღება.

სრავადასხვა პოლიმერების ან პოლიმერისა და მონომერის მექანურ-ქიმიური ბლოკთანაპოლიმერიზაციისას შეხამების შესაძლებლობა, ისევე როგორც მონომერების უშუალო თანაპოლიმერიზაციისას, რადიკალისა და მონომერის ფარდობითი აქტივობით განისაზღვრება. ექსპერიმენტული მონაცემები გვიჩვენებენ, რომ აქ მრავალფეროვანი შეხამებებია შესაძლებელი.

საქიროა აღინიშნოს, რომ ბლოკთანაპოლიმერების მექანურ-ქიმიური მეთოდით სინთეზისას ყოველთვის შესაძლებელია აგრეთვე დამყნობილი პოლიმერების ერთდროული წარმოქმნა, რადგანაც სინთეზი ჯაქვის განვითარებისა და გადაცემის რთული რეაქციებით, თავისუფალი რადიკალების რეკომბინაციით ანდა დისპროპორციონირებით ხორციელდება.

თერმული დესტრუქცია. პოლიმერების თერმული გახლეჩის პროცესი პრინციპულად არაფრით არ უნდა განსხვავდებოდეს ნახშირწყალბადების კრეკინგის პროცესისაგან, რომლის ჯაქვეური მექანიზმი სრული უცილობლობითაა დადგენილი. პოლიმერების გახურებისადმი მდგრადობა, თერმული დამლის სიჩქარე და წარმოქმნილი პროდუქტების ხასიათი პოლიმერის ქიმიურ აგებულებასა და მოკიდებულ მდგრად პროცესის პირველ სტადიას ყოველთვის წარმოადგენს თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნა, ხოლო სარეაქციო ჯაქვის ზრდას თან სდევს ბმების წყვეტა და მოლეკულური წონის შემცირება, სარეაქციო ჯაქვის გაწყვეტა შეიძლება წავიდეს თავისუფალი რადიკალების რეკომბინაციის ან დისპროპორციონირების გზით და შეიძლება მაკრომოლეკულის ბოლოებზე ორმაგი ბმების გაჩენა, ფრაქ-

ციული შედგენილობის ცვლილება და განტოტევილი და სივრცითი სტრუქტურების წარმოქმნა გამოიწვიოს.

როგორც ყოველი ნებისმიერი ჯაჭვური რეაქცია, თერმული დესტრუქცია ჩქარდება ნივთიერებებით, რომლებიც თავისუფალ რადიკალებად ადვილად იშლებიან, ხოლო იმ ნივთიერებების თანამყოფობისას ნელდება, რომლებიც თავისუფალი რადიკალების აქცეპტორებს წარმოადგენენ. ასე, მაგალითად, დიაზო- და აზო-ნაერთები აჩქარებენ კაუჩუკების თერმულ გარდაქმნას. კაუჩუკების განზავებული ხსნარების 80—100°C-მდე გახურებისას ამ ინიციატორების თანამყოფობისას მხოლოდ პოლიმერის დესტრუქცია მიმდინარეობს. პოლიმერის კონცენტრაციის ზრდასთან ერთად ხსნარში მოლეკულათშორისი რეაქციები კარბობს, რომლებიც იწვევს სივრცითი სტრუქტურისა და გელის წარმოქმნას.

პოლიმერების თერმული დესტრუქციის დროს პოლიმერის საშუალო მოლეკულური წონის შემცირებასა და სტრუქტურის ცვლილებასთან ერთად მიმდინარეობს მონომერის მოწყვეტა—დეპოლიმერიზაცია. მონომერის გამოსავალი (ცხრ. 16) პოლიმერის ბუნებაზე. მისი სინთეზისა და თერმული გახლეჩის პირობებზე დამოკიდებული.

პოლისტიროლის—300°C-ზე დეპოლიმერიზაციისას მონომერის გამოსავალი 60—65% შეადგენს, ამგვარ პირობებში პოლიმეთილმეტაკრილატის 90—95% დეპოლიმერიზდება, მაშინ. როდესაც პოლიმეტაკრილატის გახურებისას მონომერის გამოსავალი ძალიან მცირეა. პოლიმერების დეპოლიმერიზაციის რეაქციის მექანიზმი არასაკმაოდაა შესწავლილი, მაგრამ ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ მონომერებად შედარებით ადვილად ის პოლიმერები იშლება, რომლებიც ნახშირბადის მეოთხეულ ატომს შეიცავენ და არ შეიცავენ ისეთ ჯგუფებს, რომლებიც გახურებისას ქიმიურ გარდაქმნებს ადვილად განიცდიან.

ცხრილი 16

ზოგიერთი პოლიმერის თერმული დესტრუქციის პროდუქტები

პოლიმერი	ელემენტარული რგოლი	პოლიმერიზაციის სიბოკალ/მ.ლი	პოლიმერის დესტრუქციის პროდუქტები
1	2	3	4
პოლიმეთილმეტაკრილატი	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	10—13	მონომერი (> 90%)
პოლიმეთილაკრილატი	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOHCH}_3 \end{array}$	20	მონომერი (≈ 1%); ჯაჭვების დიდი ხამსხევეები

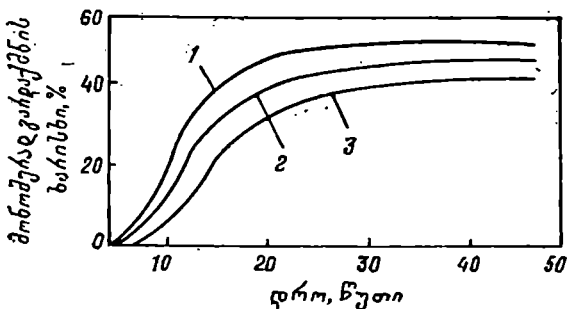


1	2	3	4
პოლი- $\alpha$ -მეთილსტიროლი	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	9,5	მონომერი (>90%)
პოლისტიროლი	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	17	მონომერი ( $\approx 65\%$ ); დიმერი; ტრიმერი; ტეტრაპერი
პოლიმეტაკრილონიტრილი	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	—	მონომერი ( $\approx 85\%$ )
პოლიაკრილონიტრილი	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	17,3	მონომერი ( $\approx 1\%$ ); HCN მცირე რაოდენობა
პოლიენ-ლიდენციანიდი	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	—	მონომერი დიდი გამოხადებით
პოლიეთილენი	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	22—25	მონომერი (<1%) ფაქტების დიდი ნახსენებებში
პოლიიზობუტილენი	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10	მონომერი (20—50%); დიმერი; ტრიმერი; ტეტრაპერი.
პოლივინილქლორიდი	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	—	ქლორწყალბადი (>95%)
პოლივინილიდენქლორიდი	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	14,4	იგივე

ცხრ. 16-ში მოყვანილი მონაცემები გვიჩვენებენ, რომ  $\alpha$ , $\alpha$ -დიჩანაცვლებული მონომერების პოლიმერიზაციის სიბორო, რომლის შედეგად ნახშირბადის მეოთხეული ატომების შემცველი პოლიმერები წარმოიქმნება, შედარებით მცირეა ( $\sim 10$  კკალ/მოლი), მაშინ, როდესაც მონოჩანაცვლებული მონომერების პოლიმერიზაციის სიბორო  $\sim 20$  კკალ/მოლი. ამით აიხსნება ის ფაქტი, რომ ნახშირბადის მეოთხეული ატომის შემცველი პოლიმერების დეპოლიმერიზაციის რეაქცია, როგორც წესი,

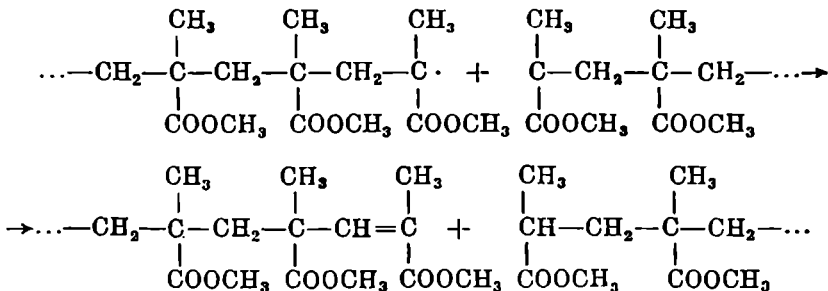
გაცილებით უფრო ადვილად მიმდინარეობს, ვიდრე იმ პოლიმერებისათვის, რომლებიც ნახშირბადის მხოლოდ მესამეულ და მეორეულ ატომებს შეიცავენ.

პოლიმეთილმეტაკრილატის ვაკუუმში თერმული დესტრუქციისას  $\sim 300^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე პოლიმერის ნახევარი მონომერამდე ძალიან სწრაფად დეპოლიმერიზდება, კის შემდეგ დეპოლიმერიზაციის სიჩქარე მკვეთრად მცირდება (ნახ. 67).



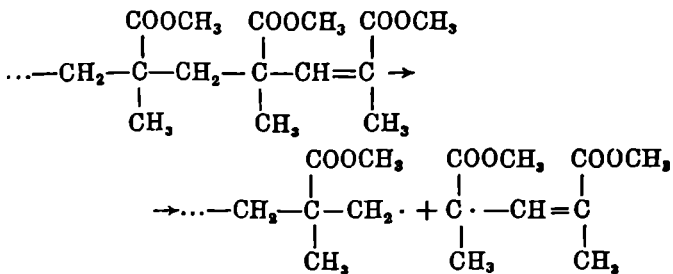
ნახ. 67. პოლიმეთილმეტაკრილატის დეპოლიმერიზაციის დამოკიდებულება გახურების დროისაგან: 1—პოლიმერიზაციის საწყისი ხარისხი 390; 2—960; 3—4260

ვარაუდობენ, რომ პოლიმეთილმეტაკრილატის წარმოქმნის პროცესში (ბლოკური პოლიმერიზაცია ბენზოლის ზეჟანგით) ჯაჭვის გაწყვეტა მიმდინარეობს დისპროპორციონირების მექანიზმით და მაკრომოლეკულების 50% ჯაჭვის ბოლოზე ორმაგ ბმებს შეიცავს:

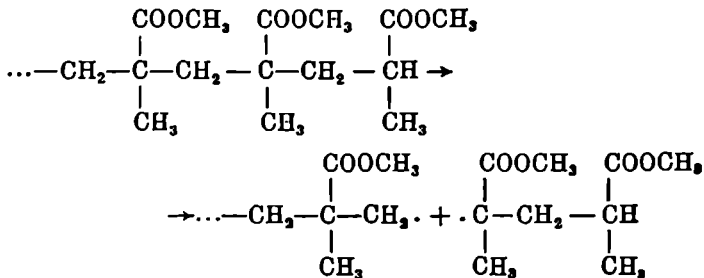


აღნიშნული ორი ტიპის მაკრომოლეკულები თერმული დესტრუქციისას სხვადასხვაგვარად უნდა მოიქცნენ; თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნის აქტიურობის ენერგიებსაც სხვადასხვა სიდიდეები უნდა ჰქონდეს.

მაკრომოლეკულის თერმული დაშლისას, რომელიც ბოლოზე ორმაგ ბმას შეიცავს, შეიძლება წარმოიქმნას შეუღლებით სტაბილიზებული ალილის რადიკალი

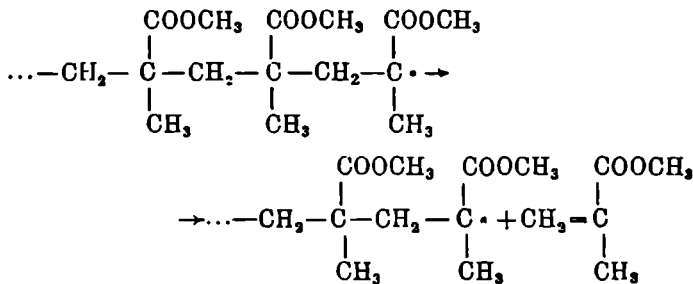


მაშინ, როდესაც ისეთი მაკრომოლეკულის ანალოგიური დაშლისას, რომელიც ორმაგ ბმას არ შეიცავს, არასტაბილიზებული რადიკალი წარმოიქმნება



რაც ენერგეტიკულად არ არის ხელსაყრელი.

საეარაუდლოა, რომ სარეაქციო ჯაჭვს შემდგომი განვითარება მიმდინარეობს ორივე ტიპის რადიკალებისათვის ერთნაირი სიჩქარით და თან ახლავს მონომერის მთქვევტა



მაგრამ დეპოლიმერიზაციის ჯამურ სიჩქარეს რეაქციის ყველაზე ნელი სტადია—აქტიური ცენტრებსა წარმოქმნა განსაზღვრავს. ამიტომ პოლიმეთილმეტაკრილატის მაკრომოლეკულათა 50% (რომლებაც ჯაჭვის ბოლოზე ორმაგ ბმებს შეიცავენ), დანარჩენ მაკრომოლეკულებთან შედარებით უფრო დიდი სიჩქარით

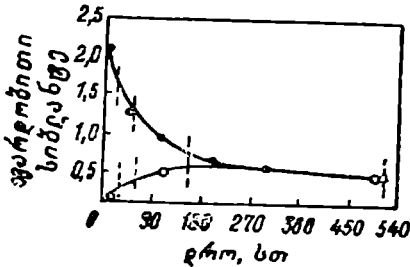
დეპოლიმერიზდებიან. ამრიგად, თერმული დაშლის პროცესზე პოლიმერის ბუნების გარდა მისი წარმოქმნის მექანიზმიც ახდენს გავლენას.

პოლიმეთილმეტაკრილატის დეპოლიმერიზაცია ჟანგბადის თანამყოფობისას ჩქარდება. ამავე დროს 200°C-ზე ადგილი აქვს მოლეკულური წონის შემცირებას, მაგრამ მონომერული მეთილმეტაკრილატი არ გამოიყოფა.

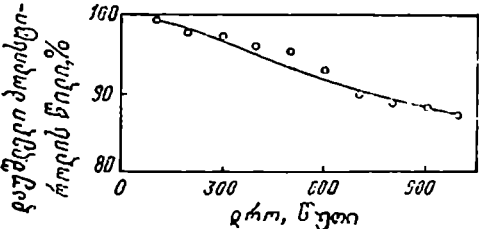
პოლისტიროლის დეპოლიმერიზაციის მექანიზმი მცირედაა შესწავლილი. ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ ბენზოილის ზეჯანგის თანამყოფობისას პოლისტიროლის დეპოლიმერიზაციის სიჩქარე ბენზოილის ზეჯანგის რაოდენობასა და დესტრუქციის ხანგრძლივობაზე ისევეა დამოკიდებული, როგორც სტიროლის

პოლიმერიზაციის სიჩქარე, რაც პოლიმერიზაციისა და დესტრუქციის ურთიერთკავშირსა და მექანიზმების სიახლოვეზე მიგვითითებს.

ნახ. 68. პოლისტიროლისა (●) და მონომერული სტიროლის (○) ტოლუოლსნარების სიბლანტის ცვლილება გახურებისას ბენზოილის ზეჯანგის თანაობისას



თუ პოლისტიროლის ხსნარს და მონომერული სტიროლის ხსნარს ერთნაირ პირობებში გავახურებთ ბენზოილის ზეჯანგის ერთიდაიგივე რაოდენობასთან ერთად, მაშინ ადგილი ექნება პოლიმერის ხსნარის სიბლანტის შემცირებას (დესტრუქციის შედეგად), და მონომერის ხსნარის სიბლანტის გაზრდას (პოლიმერიზაციის შედეგად). გარკვეული დროის შემდეგ ხსნართა სიბლანტეები გატოლდება (ნახ. 68). ანალოგიური სურათი გვექნება კვარცხანტით 100°C-ზე მონომერული სტიროლისა და პოლისტიროლის ხსნარების შემოსხივებისას.

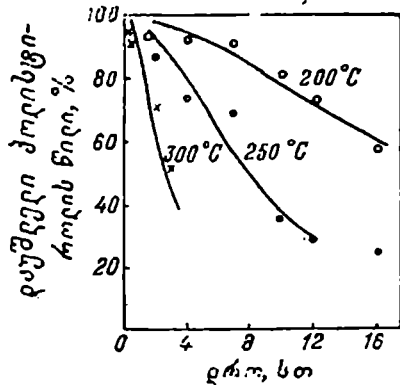


ნახ. 69. აზოტის ატმოსფეროში პოლისტიროლის დეპოლიმერიზაცია

პოლისტიროლის დეპოლიმერიზაციის სიჩქარე მნიშვნელოვნად იზრდება ჟანგბადის თანამყოფობისას, რაც ნახ. 69 და 70 შედარებიდან ჩანს. ეს მტკიცდება აგრეთვე პოლისტიროლის დეპოლიმერიზაციის პროცესის აქტივაციის ენერჯის სიდიდებით აზოტისა (34 კკალ/მოლი) და ჟანგბადის (10 კკალ/მოლი) ატმოსფეროში.

პოლიმერული ჰალოგენანშირწყალბადების, სპირტების, ნიტრილების გახურებისას პოლიმერის ქიმიური ბუნება უფრო ადრე იცვლება, ვიდრე შეიძლება

დაწყებული თერმული დეპოლიმერიზაცია. ასე, მაგალითად, პოლიმერული ქლორწარმოებული ნახშირწყალბადების (პოლივინილქლორიდის, პოლივინილიდენქლორიდის) 140°C-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურამდე გახურებისას ადგილი აქვს ქლორწყალბადის მოწყვეტას (ნახ. 71) და არ ხერხდება მონომერის გამოყოფა



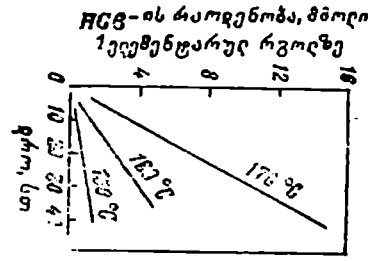
ნახ. 70. სხვადასხვა ტემპერატურაზე აკრის ენგბადის აკმოსფეროში პოლისტიროლის დეპოლიმერიზაცია

სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნის შედეგად პოლიმერი თანდათან კარგავს ხსნადობას, ამავე დროს პოლიმერის ხსნადი ნაწილი მნიშვნელოვნადაა დესტრუქტირებული. პოლივინილიდენქლორიდი დესტრუქტირდება დაახლოებით 3-ჯერ უფრო სწრაფად, ვიდრე პოლივინილქლორიდი.

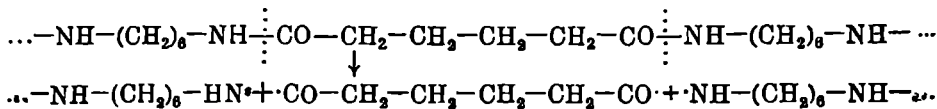
ამ შემთხვევაში პოლიმერების დაშლა თავისუფალრადიკალური მექანიზმით მიმდინარეობს.

პეტეროჯაქვეური პოლიმერების გახურებისას ჩვეულებრივ ძალიან რთული პროცესები მიმდინარეობს, რომლებსაც თან ახლავს პოლიმერების მოლეკულური წონის შექცევა და მათი დაშლის სხვადასხვაგვარი პროდუქტების გამოყოფა. მაგალითად, პოლიამიდების მოლეკულური წონა (ნახ. 72) 100°C-ზე უფრო მაღალი ტემპერატურისას სწრაფად მცირდება და მეთანი, ეთანი, პროპანი, ბუტანი, ეთილენი, ბუტილენი და ციკლოპენტანონი გამოიყოფა.

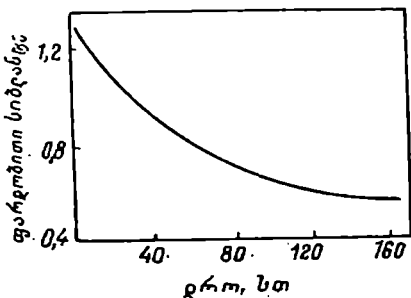
დესტრუქცია შეიძლება შემდეგი სქემით მიმდინარეობდეს:



ნახ. 71. სხვადასხვა ტემპერატურაზე პოლივინილქლორიდისაგან HCl-ის მოხლეჩა

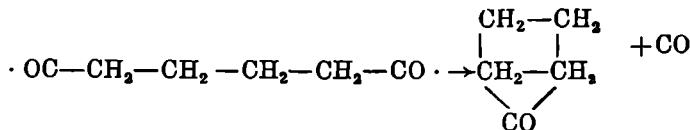


მოწყვეტილი თავისუფალი რადიკალები შემდგომ გარდაიქმნებიან ნახშირ-



ნახ. 72. პოლიექსამეთილენდიამიდის სიბლანტის ცვლილება 105°C-მდე გახურებისას

წყალბადებად ან ციკლიზაციას განიცდიან, კერძოდ, ციკლოპენტანონის წარმოქმნით:



C—N ბმის გახლეჩა (66 კკალ/მოლი) ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე C—C ბმის გახლეჩა (82,5 კკალ/მოლი), მაგრამ მაღალი ტემპერატურების, პირობებში შეიძლება ადგილი ჰქონდეს ნახშირბად-ნახშირბადის ბმების გახლეჩას. ჟანგბადის თანამყოფობისას პოლიამიდების თერმული დაშლა მნიშვნელოვნად ჩქარდება.

ზოგიერთი ჰეტეროჯაჭვური პოლიმერები გახურებისას დეპოლიმერიზდებიან მონომერულ პროდუქტებამდე საკმაოდ მაღალი გამოსავლით. ასე, მაგალითად პოლიმეთილენოქსიდი დეპოლიმერიზდება ფორმალდეჰიდის წარმოქმნით, ხოლო ვაკუუმში ცელულოზის 100°C-ზე გახურებისას ხერხდება კარგი გამოსავლით 1,6-ანჰიდროგლუკოზის მიღება (ამ პროცესის მექანიზმი არ არის შესწავლილი). რამდენადაც პოლიმერების ექსპლუატაციის პირობებში ჩვეულებრივ თერმული კი არა, არამედ თერმოქანვეითი დესტრუქცია მიმდინარეობს, ამიტომ ამ შემთხვევაში სტაბილიზაციის პრინციპები პოლიმერების ჟანგვითი დესტრუქციისადმი სტაბილიზაციისაგან არაფრით არ განსხვავდება.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზის თავისებურება იმაში მდგომარეობს, რომ მრავალჯერადი ელემენტარული რეაქციების შედეგად მონომერები ერთ მოლეკულურ ჯაჭვში ერთდებიან.

ორგანულ ქიმიასში რეაქციების მცირე ნაწილი მიმდინარეობს მხოლოდ ერთ მკაცრად განსაზღვრული მიმართულებით.

უმრავლეს შემთხვევაში ძირითად რეაქციას თან ახლავს სხვა თანამდე რეაქციები.

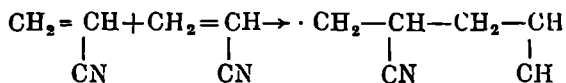
პოლიმერების სინთეზის პროცესებს ხშირად თან ახლავს თანამდე რეაქციები. რადგანაც თანამდე რეაქციის პროდუქტები აგრეთვე შედიან მოლეკულური ჯაჭვის შედგენილობაში, ამიტომ მაკრომოლეკულაში წარმოიქმნება ბმები, რომლებიც მოცემული მაღალმოლეკულური ნაერთისათვის დამახასიათებელი ბმებისაგან განსხვავდება.

რამდენადაც თანამდე რეაქციის სიჩქარე პოლიმერის სინთეზის ძირითად რეაქციის სიჩქარესთან შედარებით ჩვეულებრივ მცირეა, სხვაგვაროვანი ბმების წილიც აგრეთვე მცირეა, მაგრამ ეს ბმები პოლიმერის თვისებებზე მაინც ახდენენ გავლენას, განსაკუთრებით კი — დესტრუქციისადმი მის მდგრადობაზე. ცნობილია, მაგალითად, რომ ნახშირბად-ნახშირბადის ბმა ჰიდროლიზისადმი მდგრადია, ამიტომ კარბოჰაქტური პოლიმერები ჰიდროლიზისადმი მდგრადი უნდა იყოს. მაგრამ ბევრი მათგანი წყლიანი მჟავებისა და ტუტეების მოქმედებით ჰიდროლიზდება, ამავე დროს მოლეკულური წონა მხოლოდ პირველ მომენტში მცირდება, შემდგომ კი ზეოქმედების ნებისმიერი ხანგრძლივობისას მუდმივი რჩება. ეს უნდა აიხსნას კარბოჰაქტური პოლიმერის მაკრომოლეკულაში ნახშირბად-ჰეტეროატომის ბმის არსებობით, რომელიც პოლიმერის სინთეზისას მიმდინარე თანამდე რეაქციების შედეგად წარმოიქმნება. თუმცა პოლიმერში ასეთი ბმების რიცხვი ძალიან მცირეა, მათ შეიძლება ჰქონდეთ დიდი მნიშვნელობა, რადგანაც პოლიმერების დესტრუქციის რეაქციის მაკრომოლეკულური ხასიათის გამო საკმარისია ბმების 0,001—0,01 ნაწილის გაწყვეტა, რომ პოლიმერის მოლეკულური წონა რამდენიმეჯერ შემცირდეს.

ზოგიერთ კარბოჰაქტურ პოლიმერში ნახშირბად-ჰეტეროატომის ბმის არსებობა ექსპერიმენტულადაა დამტკიცებული. მაგალითად, პოლიაკრილონიტრილის პოლიმერ-ანალოგიური გარდაქმნისას პოლიმერის მოლეკულური წონა ტუტეების წყალხსნარებით დამუშავებისას მხოლოდ დამუშავების პირველ სტადიაზე მცირდება, ხოლო შემდგომ მუდმივი რჩება. სავარაუდოა, რომ პოლიაკრილონიტრილი კეტენ-იმიწური ბმებისა— $C\equiv C=N$ —გარკვეულ რაოდენობას შეიცავს, რომლებიც ტუტეების მოქმედებით ადვილად ჰიდროლიზდება. ასეთი ბმების დაშლის შემდეგ პოლიმერში რჩება მხოლოდ ჰიდროლიზისადმი უდგრადი ნახშირბად-ნახშირბადის ბმები, რის გამოც პოლიმერის მოლეკულური წონა შემდგომ აღარ იცვლება.

კეტენ-იმიწური ბმები შეიძლება წარმოიქმნას აკრილონიტრილის პოლიმერ-ზაციის პროცესში მიმდინარე თანამდე რეაქციების შედეგად. პოლიაკრილონიტ-

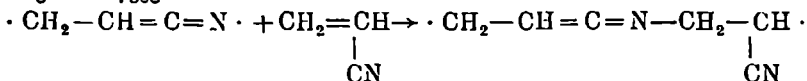
რილი აკრილონიტრალის ვინილური პოლიმერიზაციისას წარმოიქმნება, რომელიც ნახშირბად-ნახშირბადის ბმების წარმოქმნით მიმდინარეობს:



მაგრამ აკრილონიტრილის ცალკეულმა ჩოლეკულებმა შეიძლება წარმოქმნან შემდეგი აგზულების რადიკალები:



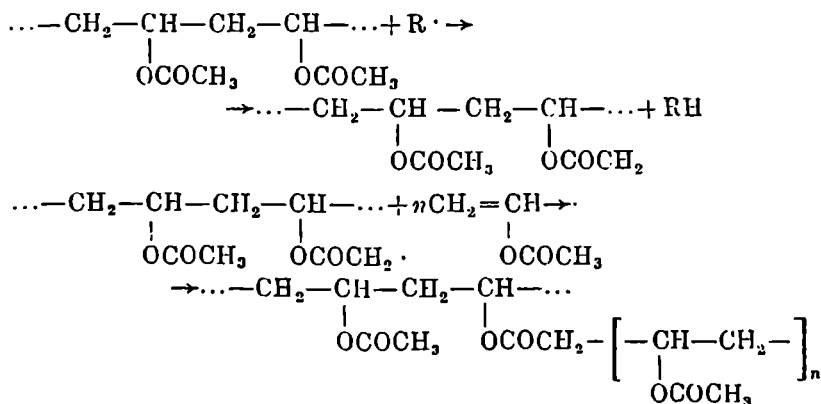
რომელთა მონაწილეობა პოლიმერიზაციაში პოლიმერში კეტენ-იმიური ბმების წარმოქმნას იწვევს:



პოლიმეტაკრილონიტრილში ასეთი ბმები ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის დახმარებით იქნა აღმოჩენილი. გახურების მიმართ ისინი ნაკლებ მდგრადია, ვიდრე ნახშირბად-ნახშირბადის ბმები და პოლიმეტაკრილონიტრილის 120° C-ზე გახურებისას წყდება. გახურების შემდეგ პოლიმეტაკრილონიტრილი აღარ შეიცავს კეტენ-იმიურ ბმებს და დესტრუქციის მიმართ უფრო მდგრადი ხდება.

პოლივინილაცეტატის პოლივინილის სპირტამდე გასაპენას თან ახლავს პოლიმერიზაციის ხარისხის შემცირება, მაგრამ აცეტილირებისა და გასაპენის პროცესების შემდგომი მრავალჯერადი გამეორებისას პოლიმერიზაციის ხარისხი არ იცვლება, რაც რეაქციის პირობებში ნახშირბად-ნახშირბადის ბმების მდგრადობაზე მიგვითითებს.

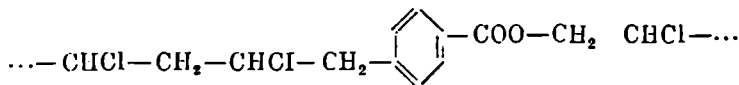
პოლივინილაცეტატში ნახშირბად-ჰეტეროატომის (როსულეთერული ბმა) ბმა შეიძლება აცეტილის ჯგუფის მეშვეობით ჯაჭვის გადაცემის რეაქციის შედეგად წარმოიქმნას:





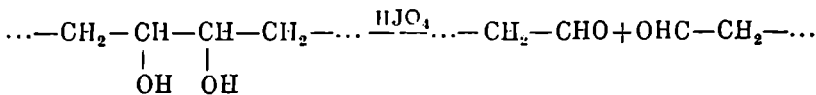
კარბოჰაქვეურ პოლიმერში ნახშირბად-ჟანგბადის ბმა შეიძლება აგრეთვე მოლეკულურ ჯაჭვში ზეჟანგური ინიციატორისაგან მოწყვეტილი ჟანგბადის ატომის ჩართვის შედეგად წარმოიქმნას.

ტეტრაჰიდროფურანის გარემოში ლითიუმის ალუმოჰიდრიდით პოლივინილქლორიდის ალდგენისას მიიღება პოლიმერი, რომელიც თავისი თვისებებით ახლოსაა პოლიეთილენტანს. თუ ფოტოპოლიმერიზაციის მეთოდით მიღებულ პოლივინილქლორიდის ალდგენას ვაწარმოებთ, მაშინ ალდგენისას მისი მოლეკულური წონა არ იცვლება. თუკი პოლივინილქლორიდი ბენზოლის ზეჟანგის, როგორც ინიციატორის თანამყოფობისასა მიღებული, მაშინ მისი ალდგენისას დასაწყისში მოლეკულური წონის მნიშვნელოვანი შემცირება შეინიშნება: უნდა ვივარაუდოთ, რომ ბენზოლის ზეჟანგის მოლეკულის ნამსხვერვები შედიან პოლივინილქლორიდის მოლეკულურ ჯაჭვში



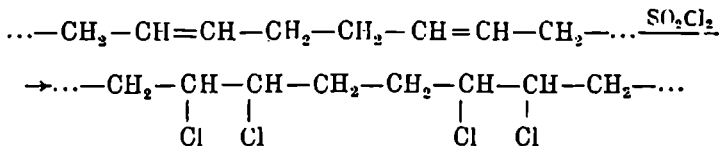
ეთერული ბმის წარმოქმნით, რომელიც ალდგენის პროცესში აღვიდა იშლება.

დესტრუქციის მიმართ კარბოჰაქვეური პოლიმერების მდგრადობაზე მნიშვნელოვნად მოქმედებს აგრეთვე ფუნქციონალური ჯგუფების ურთიერთდაცობა. პოლიმერებში ფუნქციონალური ჯგუფების 1,2-მდგომარეობაში არსებობა დესტრუქციისადმი მათ მდგრადობას ამცირებს. პოლივინილის სპირტი, რომელიც ჩვეულებრივ ა-გლიკოლური დაჯგუფებების (პირროსილის ჯგუფების 1,2-მდგომარეობაში) გარკვეულ რაოდენობას შეიცავს, იოდის მეთანისა და ჰაერის ჟანგბადის მოქმედებით ნაწილობრივ იშლება:



რადგან პოლივინილის სპირტში პირროსილის ჯგუფები ძირითადად 1,2-მდგომარეობაშია განლაგებული, ამიტომ იმავე რეაგენტების შემთხვევაში მოქმედებისას პოლიმერების დაშლას აღარ აქვს ადგილი.

სულფურილქლორიდით პოლიბუტადიენის ქლორირებით მიღებული პოლივინილქლორიდი, რომელიც ქლორის ატომებს 1,2-მდგომარეობაში შეიცავს:



ასეთი პოლივინილქლორიდი განუხრებლად ჩვეულებრივზე ადვილად დესტრუქტირდება.

პოლიმერიზაციის პროცესში შეიძლება აგრეთვე უანგვით რეაქციებს ჰქონდეს ადგილი, რომლებსაც ფუნქციონალური ჯგუფების წარმოქმნამდე მივყავართ და მოცემული პოლიმერისათვის არ არის დამახასიათებელი. ასე, მაგალითად, კეტონის ჯგუფები აღმოჩენილია პოლიეთილენში, პოლივინილის სპირტში, პოლივინილქლორიდში. ასეთი ჯგუფების შეყვანამ არ შეიძლება არ შეცვალოს დესტრუქციისადმი პოლიმერების მდგრადობა.

ხაზოვანი პოლიმერის მაკრომოლეკულაში ჯაჭვის გადაცემის რეაქციის შედეგად, მაგალითად, პოლიეთილენის, განტოტვები წარმოიქმნება, ჩნდება ნახშირბადის მესამეული და მეოთხეული ატომები. ასეთი პოლიმერები უფრო ადვილად დესტრუქტირდება, ვიდრე პოლიმერები, რომლებიც ნახშირბადის მხოლოდ მეორეულ ატომებს შეიცავენ. 300°C-ზე წყალბადის მოხლეჩის ალბათობა იმ ნაერთებიდან, რომლებიც ნახშირბადის პირველად, მეორეულ და მესამეულ ატომებს შეიცავენ, იმყოფება ფარდობაში 1:3:33. განუტოტველი და ძლიერ განტოტველი პოლიეთილენის თერმული დესტრუქციის ცდებმა დაგვანახა, რომ განტოტველი პოლიმერში, იგივე პირობებში, ორჯერ უფრო მეტი ბმები წყდება, ვიდრე განუტოტველში.

პოლიკონდენსაციის მეთოდით მიღებულ ჰეტეროჯაჭვურ პოლიმერებში სხვაგვაროვანი ბმების წარმოქმნის შესაძლებლობაზე ზემოთ იყო მითითებული (იხ. გვ. 151).

#### ლიტერატურა

1. Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, Издательство, 1959.
2. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С., Окисление каучуков и резины. Госхимиздат, 1957.
3. Шапиро А., Химия и технология полимеров, № 2, 5 (1958).
4. Словохотова Н. А., Карпов В. Л., в кн. „Сборник работ по радиационной химии“, Изд. АН СССР, 1955, стр. 197, 206; Карпов В. Л., Зверев Б. И., в кн. „Сборник работ по радиационной химии“, Изд. АН СССР, 1955, стр. 215, Карпов В. Л., Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии. Секция химических наук, Изд. АН СССР, 1955.
5. Гордон Г. Я., Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
6. Нейман М. Б., Усп. хим., 33, 23 (1934); Жур. ВХО им. Д. И. Менделеева, 7, № 2, 164 (1962).
7. Старение и стабилизация полимеров, под ред. Неймана М. Б., Изд. „Наука“, 1964.

თ ა ვ ი X V

**პარობოგრაფიული პოლიმერები**

მაღალმოლეკულური ნაჭერი ნახშირწყალბადებისა და მათი წარმოებულების თვისებები ჩამნაცვლებელი ატომების ან ატომთა ჯგუფების რაოდენობისა და ბუნების მიხედვით მნიშვნელოვნად იცვლება. კერძოდ, იცვლება პოლიმერების უნარი კრისტალიზაციისადმი. ზოგიერთი პოლიმერი ძალიან კარგად კრისტალდება. ზოგს კი სრულიად არ გააჩნია კრისტალიზაციის უნარი.

ნაჭერი ნახშირწყალბადების პოლიმერული წარმოებულების კრისტალიზაციისადმი უნარის შესწავლამ დაგვანახა, რომ ყველა პოლიმერი, რომელსაც რეკულარული აგებულება აქვს, კრისტალდება. კრისტალიზაციის უნარი გააჩნიათ შემდეგი ტიპის პოლიმერებს:

1. პოლიმერებს, რომლებშიც ნახშირბადის ატომებთან ერთნაირი ჩამნაცვლებელი ატომები ან ატომთა ჯგუფებია მიერთებული. რის გამო გამოიკვეთა ჩამნაცვლებების სიკრცეში სხვადასხვა განლაგების შესაძლებლობა. პოლიმერების ამ ჯგუფს მიეკუთვნება პოლიეთილენი  $[-CH_2-CH_2-]_n$ , პოლიტეტრაფთოეთილენი  $[-CF_2-CF_2-]_n$ , პოლივინილიდენქლორიდი  $[CH_2-CCl_2-]_n$ ;

2. ეთილენის მონოჩანაცვლებული სტერეორეგულარული პოლიმერები, რომლებშიც ჩამნაცვლებელი ჯგუფის ზომა პოლიმერის კრისტალიზაციის უნარზე გავლენას არ ახდენს. ასე მაგალითად, მიღებულია კრისტალური პოლიპროპილენი, პოლისტიროლი, პოლიმეთილმეტაკრილატი;

3. მონოჩანაცვლებული პოლი-α-ოლენინები, რომლებშიც ჩამნაცვლებელი ატომები ან ატომთა ჯგუფები ჯგუფის მიმართ სიკრცეში უწყსრივად არიან განლაგებული, მაგრამ მათი ვან-დერ-ვალსის რადიუსები ახლოს არიან წყალბადის

ატომის რადიუსთან. ასე მაგალითად, პოლივინილფთორიდი  $[-CH_2-CHF-]_n$  განიცილის კრისტალიზაციას (წყალბადის ატომის ვან-დერ-ვალსური რადიუსი  $1.1 \text{ \AA}$ , ფთორის ატომის  $1,35 \text{ \AA}$ ), მაშინ, როდესაც პოლივინილქლორიდი  $[-CH_2-CHCl-]_n$  (ქლორის ატომის რადიუსი  $1,7 \text{ \AA}$ ) არ კრისტალდება. კრისტალიზაციის უნარი არ გააჩნიათ ატაქტიკურ პოლისტიროლს, პოლივინილ-აქეტს, მაგრამ პოლივინილის სპირტი, რომელიც მიიღება პოლივინილაკეტატის გასაპნებით, კრისტალდება, რადგანაც ჰიდროქსილის ჯგუფი ეთერის ჯგუფზე მცირეა. ძალიან კარგად კრისტალდება პოლიტრიფთორქლორეთილენი  $[-CF_2-CFCl-]_n$ , რადგან ქლორისა და ფთორის ატომების რადიუსები ერთმანეთისაგან გაცილებით ნაკლებად განსხვავდება, ვიდრე ქლორისა და წყალბადის ატომების რადიუსები.

ნაკერი ნახშირწყალბადების წარმოებულების ქიმიურ აგებულებაზე უშუალოდაა დამოკიდებული აგრეთვე გამინების ტემპერატურა  $T_g$ .

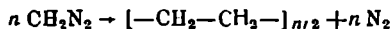
პოლიეთილენში წყალბადის ატომების პოლარული ატომებით ან ატომთა ჯგუფებით შეცვლას მიყვავართ შიგა- და მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების გადიდებად, თავ სუფალი ბრუნვის პოტენციური ბარიერის მატებამდე, ჯაჭვის სიხისტის გადიდებად და ამის შედეგად გამინების ტემპერატურის გაზრდამდე ასე მაგალითად, პოლიეთილენის გამინების ტემპერატურაა დაახლოებით  $-40^\circ \text{C}$ , პოლივინილქლორიდის  $95^\circ \text{C}$ , პოლიაკრილონიტრილის  $80^\circ \text{C}$ , პოლივინილის სპირტისა  $85^\circ \text{C}$ . პოლიეთილენის მოლეკულაში დიდი ზომის არაპოლარული ჯგუფების შეყვანა ქანის. ალბათ, თავისუფალი ბრუნვის სივრცით სიძნელეებს, რაც აგრეთვე გამინების ტემპერატურის გადიდებას იწვევს (პოლისტიროლის  $T_g$   $81^\circ \text{C}$ ).

### ნახშირი ნახშირწყალბადები

პოლიეთილენი  $[-CH_2-CH_2-]_n$  მიიღება წნევის ქვეშ რადიკალური პოლიმერიზაციის მექანიზმით ან იონური პოლიმერიზაციის მექანიზმით მცირე ან ატმოსფერული წნევისას.

ეთილენის პოლიმერიზაციას  $\sim 1000$  ატმ წნევისას ატარებენ  $100-300^\circ \text{C}$  ტემპერატურაზე, მოლეკულური უანგზადის როგორც ინიციატორის თა'ამყოფობისას<sup>1</sup> ( $0.05-0.1\%$ ). როგორც სტრუქტურული გამოკვლევები გვიჩვენებენ, მაღალი წნევის პოლიეთილენის მაკრომოლეკულები მკაცრად ხაზოვანნი კი არ არიან, არამედ გვერდითი განტოტვების გარკვეულ რიცხვს შეიცავენ.

მკაცრად ხაზოვანი ფორმის პოლიეთილენის მაკრომოლეკულის მიღება შეიძლება დაზომუანის ცუი სხნარის დაშლით, სპილენძის ფხვნილის, როგორც კატალიზატორის თანამყოფობისას



ან ნახშირჟანგის წყალბადით აღდგენით (ფიზერ-ტროპის პროცესი)



კატალიზატორად რუთენიუმის გამოყენებით (მიღებული პოლიეთილენის მოლეკულური წონა 10000-ზე მეტია, დნობის ტემპერატურა ~ 130°C და სიმკვრივე 0,98 გ/სმ<sup>3</sup>). ამ მეთოდებს მრეწველობაში არ იყენებენ მათი ტექნოლოგიური გაფორმების სიმძლეების გამო.

ციკლოპროპანის მეოთხედი ეთილენის პოლიმერიზაციას ატარებენ ატმოსფერული წნევისა და ჩვეულებრივი ტემპერატურისას ტრიფთოროაქეტონისა და ოთხქლოროანი ტეტრაფთორანის თანამყოფობისას. რეაქცია მიმდინარეობს არაპოლარული გამხსნელების გარეშე (მაგალითად, ბენზინის) და სრულიად გამოირეცხვია სინესტისა და ენანტიომერების არსებობა.

შემდგომ პოლიეთილენი მიღებულ იქნა ეთილენის პოლიმერიზაციით (30–60 ატმ წნევის პირობებში) ლითონების ენანტიომერების, მაგალითად Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-ზე დაფუძნებული Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ან CrO<sub>3</sub> როგორც კატალიზატორების თანამყოფობისას. 132°C ტემპერატურაზე (ვილიამსის მეთოდი) <sup>2</sup>.

ციკლოპროპანისა და ფილიპისის მეოთხედი მიღებულ პოლიეთილენს მკაცრად ხაზოვანი აღნაგობა აქვს და უფრო დიდი სიმკვრივე, შედარებით მაღალი კრისტალურობა და დნობის ტემპერატურა აქვს. ვიდრე პოლიეთილენს, რომელიც მაღალ წნევაზე მიღებული.

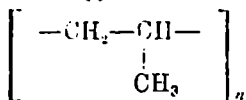
სხვადასხვა მეთოდებით მიღებული პოლიეთილენის თვისებები:

	დნობის ტემპერატურა, °C	სიმკვრივე გ/სმ <sup>3</sup>
მაღალი წნევის პირობებში	110–125	0,92–0,95
ციკლოპროპანის მეოთხედი	141	0,953–0,957
ფილიპისის მეთოდი	144	0,966

ოთახის ტემპერატურაზე პოლიეთილენი არც ერთ გამხსნელში არ იხსნება, მაგრამ 70°C-ზე უფრო მაღალი ტემპერატურისას ჯირკვლევს და იხსნება ოთხ-ქლოროანი ნახშირბადში, ტრაქლორობანში, ტოლუოლში, ქსილოლში; ვაცივებისას პოლიმერი ხსნარიდან გამოილექება. იგი მაღალი ქიმიური მდგრადობითა და წყალმედეგობით ხასიათდება, აქვს მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური და დიელექტრული მახრეებლობები.

პოლიეთილენს იყენებენ როგორც ელექტროსაბოლოაციო მასალას რადიო-ტექნიკასა და სატელევიზიო დანადგარებში, ანტიკოროზიული დაფარვების სახით ქიმიურ მრეწველობაში, შეაჯუთი ავსებებს, ჭერკლის წარმოებისათვის, აგრეთვე ქსოვილებს, ქაღალდს, მექანის გაყვანილობისათვის.

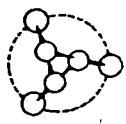
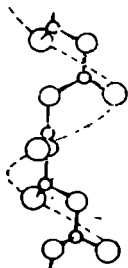
პოლიპროპილენი



პოლი-პროპილენი, განსაკუთრებით პოლიპროპილენმა, უკანასკნელ წლებში ძალიან დიდი ტექნიკური მნიშვნელობა მოიპოვეს. ისინი მიიღეს პროპილენის პოლიმერიზაციით ციკლოპროპანის სტერეოსპეციფიკური კატალიზატორების თანაობისას.

პოლიპროპილენი შეიძლება მიღებულ იქნას რადიკალური პოლიმერიზაციის მეთოდით. ამ დროს თხევალი დაბალმოლეკულური პროდუქტი წარმოიქმნება. სტერეორეგულარული მაღალმოლეკულური პოლიპროპილენი მიიღება პროპილენის პოლიმერიზაციით  $Al(C_2H_5)_3$  და  $TiCl_3$  ან  $Al$  (იზო-  $C_4H_9$ )<sub>3</sub> და  $TiCl_3$ —თანამყოფობისას. სტერეორეგულარული პოლიპროპილენი მყარი კრისტალური პროდუქტია.

ისევე როგორც სხვა სტერეორეგულარულ პოლიმერებში, პოლიპროპილენის გვერდითი ჯგუფები ძირითადი ჯაჭვის ირგვლივ სპირალისებურად ისეა განლაგებული, რომ ერთნაირი მდგომარეობა ყოველი ორი ელენენტარული რგოლის შემდეგ მეორდება (ნახ. 73.) იზომერიზაცია, რომელსაც ნახშირბადის მესამეული ატომის კონფიგურაციის ცვლილებამდე მივყავართ, მეტად გაძნელებულია.  $300-350^{\circ}C$  კატალიზატორების თანამყოფობისას პოლიპროპილენის ხანგრძლივი გახურებისას იგი დეპოლიმერიზდება, მაგრამ მიღებული ოლიგომერები იზოტაქტიკური რჩება.



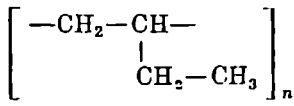
ნახ. 73. იზოტაქტიკური პოლიპროპილენის აგებულება

პოლიპროპილენს მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური და დიელექტრიკული მაჩვენებლები (მოლეკულური წონა 60000—200 000, დნობის ტემპერატურა  $164-170^{\circ}C$ , სიმკვრივე  $0,92$  გ/სმ<sup>3</sup>) აქვს. მაღალ ტემპერატურაზე კი იგი მდგრადია შეყვების, ტუტეებისა და ზეთების მოქმედებისადმი. ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე იგი არაფერში არ იხსნება, ხოლო  $80^{\circ}C$ -ზე ზემოთ იხსნება არომატულ ნახშირწყალბადებსა და ქლორირებულ პარაფინებში.

პოლიპროპილენს იყენებენ შესაფუთი ფესკების, ჭურჭლის, ელექტროსაიზოლაციო დაფარვების, მილების, აგრეთვე დიდი ტევადობების, აკუმულატორების ავზების, მაცივრებისა და რადიომიმღებების დეტალების დასამზადებლად.

პოლიპროპილენისაგან დაზნადებული ბოჭკო თავისი სიმტკიცით ყველა ცნობილ ბუნებრივ და სინთეზურ ბოჭკოს აღემატება.

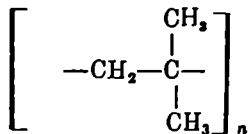
პოლიბუტილენი



მიიღება ბუტილენის პოლიმერიზაციით ციგლერ-ნატას კატალიზატორების—  $Al(C_2H_5)_3$  და  $TiCl_3$  ან  $Al$  (იზო-  $C_4H_9$ )<sub>3</sub> და  $TiCl_3$ -ის თანამყოფობისას. სტერეორეგულარული პოლიბუტილენი კრისტალური პროდუქტია, რომლის მოლეკულური წონაა  $100000-200000$ , დნობის ტემპერატურა  $124-128^{\circ}C$ , სიმკვრივე

0,91 გ/სმ<sup>3</sup>. მეთაების, ტუტეებისა და ზეთების მოქმედების მიმართ მდგრადია. იხსნება მხოლოდ გახურებისას არომატულ ნახშირწყალბადებში. პოლიბუტილენს კაუჩუკისმაგვარი პოლიმერისა და რეზინის მრეწველობაში იყენებენ.

**პოლიიზობუტილენი**



მიიღება ხსნარში (პექსანში) იზობუტილენის დაალოებით 80°C ტემპერატურაზე იონური პოლიმერიზაციით<sup>8</sup>. კატალიზატორებად იყენებენ BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> და მრავალვალენტური ლითონების სხვა ჰალოგენიდებს.

მიღებული პოლიმერის მოლეკულური წონაა 20000—400000, სიმკვრივე—0,91—0,93 გ/სმ<sup>3</sup>, იხსნება ნახშირწყალბადებში და მათ ჰალოგენწარმოებულებში. იგი კაუჩუკისმაგვარი პროდუქტია, რომელიც მდგრადია სინეტის, სუსტი მჟავებისა და ტუტეების მოქმედებისადმი; პოლიიზობუტილენი გამოირჩევა მაღალი დიექტრიკული მაჩვენებლებით, მისი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები არ იცვლება ტემპერატურათა ფართო დიაპაზონში (—50°C-დან +100°C-მდე).

პოლიიზობუტილენს იყენებენ ელექტროსაიზოლაციო მრეწველობაში, ქსოვილების დარეზინიანებისათვის და როგორც ანტიკოროზიულ მასალას.

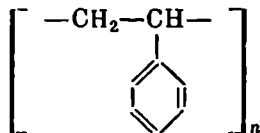
ამჟამად უკვე სინთეზირებულია C<sub>3</sub>-დან C<sub>7</sub>-მდე პოლიოლფინების კომპოლოგიური რიგი და ამასთან, ნაჩვენებია, რომ გერდიითი ჯაჭვის სიგრძის გადიდებასთან ერთად პოლიმერის დნობის ტემპერატურა დაბლა იწევს. განტოცილი გვერდიითი ჯაჭვის მქონე პოლიოლფინები უფრო მაღალ ტემპერატურაზე დნება, ვიდრე ხაზოვანი ჯაჭვის მქონე შესაბამისი პოლიმერები (ცხრილი 17).

ცხრილი 17

ხაზოვანი და განტოცილი ოლფინების კრისტალური პოლიმერების დნობის ტემპერატურები

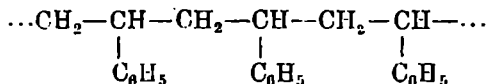
ხაზოვანი მონომერები	პოლიმერის დნობის ტემპერატურა, °C	განტოცილი მონომერები	პოლიმერის დნობის ტემპერატურა, °C
CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	164—170	—	—
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	128	—	—
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	80	CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>	245
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	—	CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	205
		CH <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	130

პოლისტიროლი (პოლივინილბენზოლი)

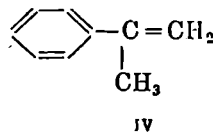
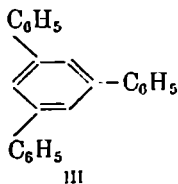
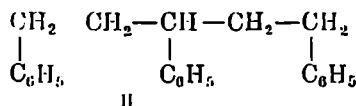
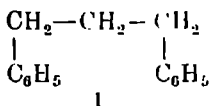


მიიღება სტიროლის რადიკალური პოლიმერიზაციით, ბლოკური ან ემულსიური მეთოდით ზეჟანგური ინიციატორების თანამყოფობისას.

არსებული ექსპერიმენტული მონაცემების მიხედვით პოლისტიროლის მოლეკულაში ფენილის ჯგუფები განლაგებულია 1,3-მდგომარეობაში:



ეს მტკიცდება პოლისტიროლის თერმული დესტრუქციის პროდუქტების შედგენილობით, რომლებიც ტოლუოლთან ერთად შეიცავენ 1,3-დიფენილპროპანს (I), 1,3,5-ტრიფენილპენტანს (II), 1,3,5-ტრიფენილბენზოლს (III), იზოპროპენილბენზოლს (IV):

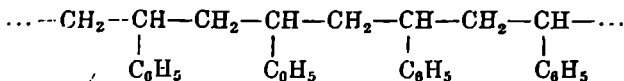


ამ ნაერთების წარმოქმნა მხოლოდ იმ შემთხვევაშია შესაძლებელი, როდესაც ფენილის ჯგუფები პოლისტიროლში 1,3-მდგომარეობაში იმყოფება.

ტენაკური პოლისტიროლის მოლეკულური წონაა 70000—200000, მიღებულია პოლიმერები მოლეკულური წონით დაახლოებით 6 000 000. პოლისტიროლის გამინების ტემპერატურა 80°C-ია, სიმკვრივე—1,05—1,07 გ/სმ<sup>3</sup>. იგი იხსნება არომატულ ნაშირწყალბადებში, სპირტების, წყლის, მჟავათა და ტუტეების მოქმედების მიმართ მდგრადია; წარმოადგენს შესანიშნავ დიელექტრიკს, მაგრამ შედარებით დაალი მექანიკური სიმტკიცე და თერმომეფეგობა აქვს (პაერზე გახურებისას იწყებს დაშლას 150°C-ზე, უყანგბადო გარემოში 250°C-მდე მდგრადი).

რენტგენოგრაფიული გამოკვლევების მონაცემების მიხედვით იზოტაქტიკური პოლისტიროლი მკაცრად რეგულარული აგებულებისაა:





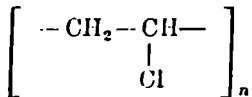
იზოტაქტიკური პოლისტიროლი კრისტალდება, მისი დნობის ტემპერატურაა 230°C, აქვს გაღივებული სიმკვრივე (1,1 გ/სმ³) და ჩვეულებრივთან შედარებით უკუაქროს ფიზიკურ-მექანიკური მაჩვენებლები<sup>6</sup>.

პოლისტიროლს უმაჯავრებს იყენებენ როგორც ელექტროსაიზოლაციო მასალას, განსაკუთრებით მაღალი სიხვირის დენების დანადგარებში, რადიოტექნიკასა და ტელეფონებში, აგრეთვე ქაფპლასტიკების (მსუბუქი აირზეცხელი პლასტიკური მასა) დასამზადებლად. სტიროლის თანაპოლიმერებს ბუტადიენთან სინთეზური კაუჩუკის მრეწველობაში იყენებენ.

### ნახვარი ნახშირწყალბადების ჰალოგენფარმოვანება

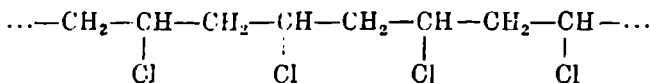
მალომონოქლორიანი ჰალოგენფარმოვანებული ნახშირწყალბადებიდან ყველაზე დიდი მნიშვნელობა აქვთ პოლივინილქლორიდს, პოლივინილიდქლორიდსა და პოლიტეტრაფთორეთილენს. ცნობილია აგრეთვე პოლიტრიფთორეთილენი, პოლივინილფთორიდი და პოლივინილიდენფთორიდი.

პოლივინილქლორიდი

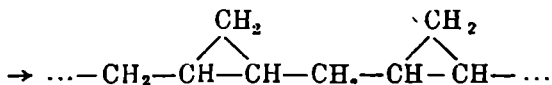
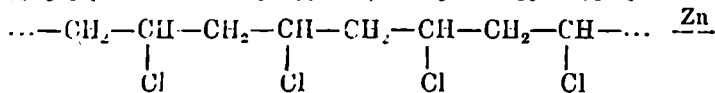


მიიღება ვინილქლორიდის ემულსიური ან სუსპენზიური პოლიმერიზაციით ზეყანგური ინიციატორების თანამყოფობისას.

ქიმიური და სტრუქტურული გამოკვლევების მონაცემების მიხედვით პოლივინილქლორიდის მოლეკულაში ქლორის ატომები განლაგებულია 1,3-მდგომარეობაში:

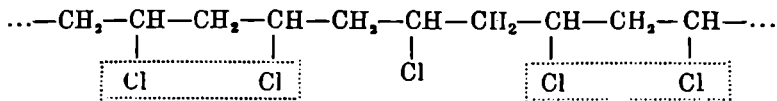


ეს მტკიცდება, მაკალითად, იმით, რომ პოლივინილქლორიდის დიოქსანში განზავებული ხსნარის ცინკთან გახურებისას ქლორის ორი ატომის მოწყვეტას და მეთილენციკლოპროპანის რგოლების წარმოქმნას აქვს ადგილი:



ამგვარი ციკლიზაცია 1,3-ჰალოგენჩანაცვლებული ნახშირწყალბადებისათვისა დამახასიათებელი. აეთია წყვეტს პოლივინილქლორიდისაგან ქლორის მხოლოდ

84—87%-ს, რაც ახსნება, ალბათ, ქლორის ცალკეული ატომების იზოლაციით: მათი წყვილ-წყვილად მოწყვეტისას:



ფლორის განაგარიშების თანახმად, ქლორის წყვილი ატომების უწყსრიგო მოწყვეტისას პოლიმერში უნდა დარჩეს 3,5% ქლორი, რაც ექსპერიმენტულ მონაცემებს კარგად თანხვდება.

პოლივინილქლორიდის აღნიშნული აგებულება იმიტაც მტკიცდება, რომ იგი არ შედის რეაქციაში, რომელიც დამახასიათებელია 1,2-პოლივინილქლორიდისათვის, — კალიუმის იოდიდისაგან იოდის გამოყოფა.

პოლივინილქლორიდის მაკრომოლეკულების განტოტვის ხარისხი მცირედაა შესწავლილი, მაგრამ არსებული მონაცემების მიხედვით, პოლიმერი ხაზოვანი ან მცირედ განტოტვილი მაკრომოლეკულებისაგან შედგება.

ტექნიკური პოლივინილქლორიდის მოლეკულური წონაა 18000—30000, სიმკვრივე—1,35—1,46 გ/სმ<sup>3</sup>; იგი არ კრისტალდება, მისი გამინების ტემპერატურა 95°C-ია, 130—150°C-ზე იშლება; იხსნება კეტონებში, ქლორირებულ ნაშირ-წყალბადებსა და რთულ ეთერებში. ყველაზე კარგად იხსნება პოლარული და არაპოლარული განხსნელების ნარევეებში, მაგალითად, აცეტონის გოგირდნაზირბადთან ან ბენზოლთან ნარევიში. მონომერში, წყალში, სპირტებსა და ნაჯერ ნახშირწყალბადებში პოლივინილქლორიდი არ იხსნება. მკვებისა და ტუტების მოქმედების მიმართ 20°C-ზე მდგრადია.

პოლივინილქლორიდს იყენებენ ფურცლოვანი და ფილოვანი მასალების, დაფარების, კაბელის იზოლაციის წარმოებისათვის, მილებისა და აპარატურის დეტალების დასამზადებლად, ეზოლუდულად — ბოჭკოს წარმოებისათვის. პრაქტიკული გამოყენება აქვთ ვინილქლორიდის თანაპოლიმერებს ვინილიდენქლორიდთან, ვინილ-აცეტატთან, აკრილონიტრილთან და სხვა ვინილურ მონომერებთან.

ქლორირებული პოლივინილქლორიდი (პერქლორვინილი). ქლორბენზოლში, ოთხქლორიან ნახშირბადასა ან ტეტრაქლორეთანში გახსნილი პოლივინილქლორიდის 80—100°C-ზე ქლორირებისას მასში ქლორის შემცველობა 62—65%-მდე იზრდება.

ლიტერატურაში ქლორირებული პოლივინილქლორიდის აგებულებაზე მონაცემები არ მოიპოვება, მაგრამ სავარაუდოა, რომ ქლორით უფრო მოძრავი α-წყალბადის ატომებია ჩანაცვლებული. პოლიმერი მკვებისა და ტუტების მოქმედების მიმართ ძალიან მაღალი მდგრადობით გამოირჩევა, მაგრამ არასაკმარისია მისი ნუქ- და თერმომდეგობა. 90—10°C — ტემპერატურაზე იგი სიმტკიცეს კარგადაა: პოლიმერი კარგად იხსნება აცეტონსა და სხვა ორგანულ გამხსნელებში და ძირითადად ბოჭკოსა და მინანქრების წარმოებისათვის იყენებენ.

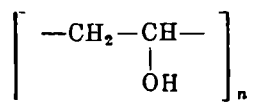
პოლივინილიდენქლორიდი  $[-CH_2-CCl_2-]_n$  მიიღება ვინილიდენქლორიდის ემულსიაში რადიკალური პოლიმერიზაციით. რენტგენოგრაფიული გამოკვლევების მონაცემების მიხედვით იგი აგებულია „თავი ბოლოსთან“ ტიპის მიხედვით, გამინების ტემპერატურაა  $-18^{\circ}C$ , არც ერთ გამხსნელში არ იხსნება. გამოიყენება ბოჭკოს წარმოებისათვის. უფრო ფართოდ გამოიყენება (ბოჭკოს წარმოებასა და მრეწველობის სხვა დარგებში) ვინილიდენქლორიდის თანაპოლიმერები ვინილქლორიდთან, აკრილონიტრილთან, ვინილაკეტატთან და სხვა ნაერთებთან.

პოლიტეტრაფთორეთილენი  $[-CF_2-CF_2-]_n$  მიიღება ტეტრაფთორეთილენის ემულსიური პოლიმერიზაციით ზეკანგური კატალიზატორების თანამყოფობისას<sup>6</sup>. იგი  $320-327^{\circ}C$ -ზე დნება, სიმკვრივე  $-2,1-2,3$  გ/სმ<sup>3</sup>. მისი თვისებები არ იცვლება  $-100$ -დან  $+250^{\circ}C$  ტემპერატურაში; იგი არაფერში არ იხსნება და გამოირჩევა არაჩვეულებრივი მაღალი ქიმიური მდგრადობით, მდგრადია აზოტ-, გოგირდ- და მარილმჟავა, ტუტეებისა და ორგანული გამხსნელების მოქმედების მიმართ; დიელექტრიკული თვისებებით უახლოვდება პოლისტიროლსა და პოლიეთილენს. პოლიტეტრაფთორეთილენს იყენებენ ელექტრო- და რადიოტექნიკური ნაქონობების, ქიმიურად მდგრადი მილების, ტუმბოების, ვენტილების დასამზადებლად, ბოჭკოების წარმოებაში. ტეტრაფთორეთილენისა და ჰექსაფთორპროპილენის თანაპოლიმერებს იყენებენ თერმომდგრად მასალებად, რომლებიც მაღალ ტემპერატურაზე ხანგრძლივი დროის განმავლობაში თავის თვისებებს არ იცვლიან.

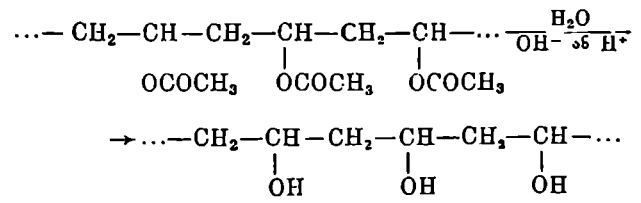
### სპირტები და მათი წარმოება

მაღალმოლეკულური სპირტების ყველაზე მნიშვნელოვანი წარმომადგენელია პოლივინილის სპირტი. ცნობილია აგრეთვე პოლიალილის სპირტი და პოლივინილეთინილკარბინოლი.

პოლივინილის სპირტი

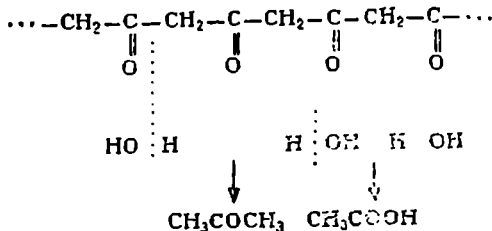


პოლივინილაკეტატის მჟავა ან ტუტე გასაჰენით მიიღება:



ტენიკური პოლიენილის სპირტი ჩვეულებრივ შეიცავს 1,5—2 მოლ % აცეტილის ჯგუფებს.

ქიმიური და სტრუქტურული გამოკვლევების მონაცემებით პოლიენილის სპირტი ჰიდროქსილის ჯგუფები იმყოფება 1,3-მდგომარეობაში. პოლიმერის ქრომპევიით დაქანგვისას სპირტის ჯგუფები იქანგება კეჟონეზამდე და ტუტეებით შემდგომი დამუშავებისას წარმოქმნიან აცეტონსა და ძმარმეყვას.



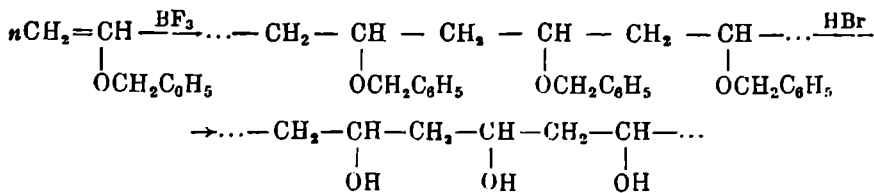
იოდის მეყვას მოქმედებისას მიჰდინარეობს პოლიენილის სპირტის ძლიან ნელი ქანგვა, რაც პოლიმერში მხოლოდ მცირე რაოდენობა 1,2-გლიკოლური და-ჯგუფებების (1—2%) თანამყოფობაზე მიგვითხებს.

პოლიენილის სპირტის აგებულბერს ქიმიური გამოკვლევები გეიფენებენ მის მაკრომოლეკულებში ბოლო აღდებიდის ჯგუფების არსებობას. სპექტროსკოპიული გამოკვლევებით აღმოჩენილია აგრეივე კეტონის ჯგუფები (0,4%) და მეაილის ჯგუფების მცირე რაოდენობა.

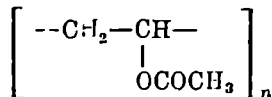
პოლიენილის სპირტის სიმყერიევა 1,293 გ/ლმ<sup>3</sup>, გამინების ტემპერატურა 80°C. სახამებლის მსგავსად, იგი იოდთან იძლევა ლურჯ შეყვრვას. იგი იხსნება ცეც წყალში და ტუტეების განხაეებულ ხსნარებში, რის შედეგად წარმოქმნის ბლანტ ხსნარებს, რომლებიდან ხდება ბოქოსა და აფსკების ფორმირება. პოლიენილის სპირტის წყალხსნარების დუღილისას იგი გამოილეეება.

პოლიენილის სპირტს იყენებენ აგრეთვე როგორც ემულგატორს წყლის ემულსიებისაათვის, კვებისა და ფარმაკევტულ მრეწეელობაში, ზეაებისა და ბენ-ზოლის მოქმედების მამართ მდგრადი მოქნილი მიღების დასამზადებლად. პოლიენილის სპირტისაგან დამზადებელი ნაკეთობებისათვის წყალმდგრადობის მისანი-ქებლად ჩვეულებრივ ახდენენ მათ აცეტალირებას.

პოლიენილის სპირტის ბენზოლის ეაერის გასაენით (მშრალი HBr-ით ოთახის ტემპერატურაზე), რომელსაც ეებულობენ ბენზოლ ვინილის ეთერის პოლი-მერიზაციით—78°C სამფთორიანი ბორის ეაერატის თანამყოფობისას, სინთეზირე-ბულია სტერეორეგულარული პოლიენილის სპირტი:



**პოლივინილაცეტატი**

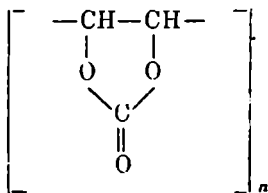


მიიღება ვინილაცეტატის რადიკალური პოლიმერიზაციით ყველა ცნობილი მეთოდით: ბლოკში, ხსნარში, ემულსიაში. მისი სიმკვრივეა 1,19 გ/სმ<sup>3</sup>, მოლეკულური წონა 35000-დან 50000-მდე; 150°C-ზე იშლება ძმარმეცხვას წარმოქმნით. პოლივინილაცეტატის გამინების ტემპერატურა 23°C. ამიტომ უკვე ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე იგი ადვილად დეფორმირდება. ბევრ გამხსნელში იხსნება, მათ შორის სპირტებში, რთულ ეთერებში, არომატულ ნახშირწყალბადებში და სხვ.

დაბალი თერმომდგრადობის გამო პოლივინილაცეტატის გამოყენება შეზღუდულია, ძირითადად მას იყენებენ პოლივინილის სპირტის მისაღებად. სხვა პოლიმერებთან კომპოზიციაში გამოიყენება ლაქების, წებოების დასამზადებლად, გრამფირფიტების წარმოებისათვის.

ტექნიკური მნიშვნელობა აქვთ ვინილაცეტატის თანაპოლიმერებს ვინილქლორიდთან და აკრილატებთან.

**პოლივინილკარბონატი**

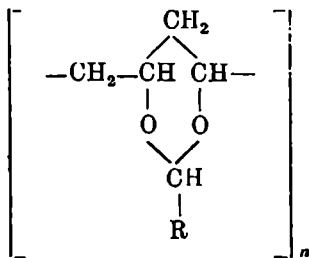


მიიღება ბლოკში, ხსნარში ან ემულსიაში ვინილკარბონატის რადიკალური პოლიმერიზაციით ბენზოლის ზეცხვის ან აზო-ბის-იზოერბომეცხვას დინიტრატის თანამყოფობისას. პოლივინილკარბონატი დნება 200°C-ზე დაშლით. იგი იხსნება აცეტონში, დიმეთილფორმამიდში, დიმეთილსულფოქსიდში, γ-ბუტიროლაკტონში, ეთილენკარბონატში. პოლივინილკარბონატი ადვილად ისაპნება ტუტეებით და მკავეებით პოლივინილის სპირტის წარმოქმნით. დიმეთილფორმამიდში პოლივინილ-

კარბონატის ხსნარისაგან ამზადებენ ბოქვოსა და აფსკებს, რომლებიც მაღალი სიმტკიცით გამოირჩევა.

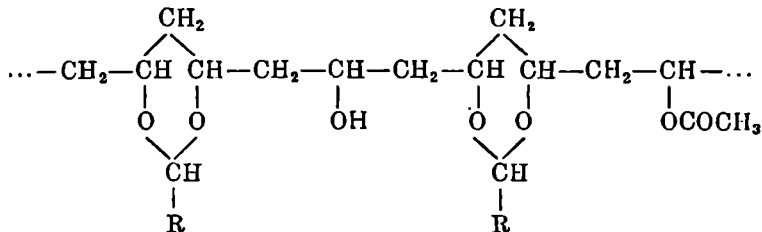
აღწერილია ვინილკარბონატის თანაპოლიმერები ვინილაკეტატთან, ვინილ-ქლორიდთან, ვინილპიროლიდონთან, ვინილთიოციანატთან. ვინილკარბონატის თანაპოლიმერი ვინილთიოციანატთან შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც დამცველი საშუალება მაიონიზებელი შემოსხივებისაგან.

### პოლივინილაკეტატებს



ღებულობენ ხსნარში პოლივინილის სპირტზე შესაბამისი ალდეჰიდების მოქმედებით, მკაფიების როგორც კატალიზატორების თანამყოფობისას ან პოლივინილაკეტატის გასაპენის პროცესს შეათავსებენ წარმოქმნილი პოლივინილის სპირტის აცეტალირებასთან. ამისათვის ვინილაკეტატის ხსნარს უმატებენ მკაფასა და ალდეჰიდებს.

ჩვეულებრივ აცეტალირება მთლიანად არ მიმდინარეობს და პოლივინილაკეტატები შეიცავენ თავისუფალი ჰიდროქსილისა და აცეტილის ჯგუფებს:



პოლივინილაკეტატებიდან ტექნიკურა მნიშვნელობა პოლივინილფორმალმა და პოლივინილბუტირალმა მოიპოვეს.

პოლივინილფორმალის სიმკვრივეა 1,3 გ/სმ<sup>3</sup>. ჩვეულებრივ მას ღებულობენ აცეტალირების ხარისხით 75—85 მოლ %<sup>1</sup> იგი იხსნება ქლორირებულ ნახშირწყალბადებში, ფენოლებში, პირიდინში, დიოქსანში, კლინკელ- და ძმარ-მკაფაში და სპირტის ნარეევში წყალთან ან ბენზოლთან. პოლივინილფორმალი გამოირჩევა მაღალი თერმომდგრადობით, კარგი დიელექტრიკული მჩვენებლებით

და გაცვეთისადმი სიმტკიცით. გამოიყენება ელექტროსაიზოლაციო დაფარვებისათვის.

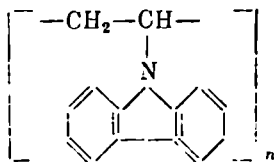
პოლივინილბუტირალის სიმკვრივეა 1,11—1,14 გ/სმ<sup>3</sup>, გამინების ტემპერატურა დაახლოებით 50°C; იხსნება ეთილისა და ბუტილის სპირტებში, ძმარმკვებაში, პირადინში, ცკლოპექსანონში, სპირტისა და ბენზოლის ნარევეში.

პოლივინილბუტირალი გამოირჩევა ძალიან მაღალი ადჰეზიით მინასთან და ლითონებთან, მაღალი ელასტიკურობით, ყინვა და შუქმეღეგობით. იგი გამოიყენება უმთავრესად აფსკების სახით სილიკატური მინების დასაწებებლად უნამსხვრევო მინის წარმოებაში, აგრეთვე თერმორეაქტიულ ფისებთან კომპოზიციაში უნივერსალური წებობების დასამზაუბლად.

### ა მ ი ნ ე ბ ი

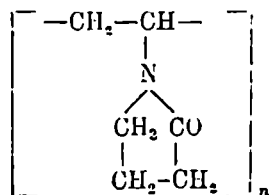
მაღალმოლეკულური ამინონერთებიდან მნიშვნელობა აქვთ მხოლოდ პოლივინილამინის N-ჩანაცვლებულ წარმოებულებს — პოლივინილკარბაზოლსა და პოლივინილპიროლიდონს.

#### პოლივინილკარბაზოლი



მიიღება N-ვინილკარბაზოლის პოლიმერიზაციით ზეჟანგური ინიციატორების თანამყოფობისას. მისი სიმკვრივეა 1,2 გ.სმ<sup>3</sup>, გამინების ტემპერატურა ~150°C. იხსნება ეთერებში, კეტონებში, ქლორირებულ ნახშირწყალბადებში. პოლივინილკარბაზოლი მყავების, ტუტეებისა და ფთორიდების მოქმედების მიმართ მდგრადია. დიელექტრიკული თვისებებითა და ქიმიური მდგრადობით პოლივინილკარბაზოლი უახლოვდება პოლისტიროლს. იგი შედარებით მაღალი თერმომდგრადობით ხასიათდება, მაგრამ ფიზიკურ-მექანიკური თვისებებით პოლისტიროლს ჩამორჩება. იყენებენ ელექტროტექნიკაში ქარსისა და აზბესტის ნაცვლად და ქიმიური აპარატურის დასამზადებლად.

#### პოლივინილპიროლიდონი ანუ პომოვინილი



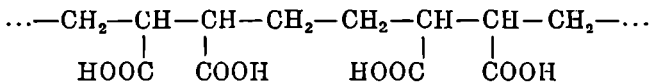
მიიღება N-ვინილპიროლიდონის რადიკალური პოლიმერიზაციით<sup>8</sup>. პოლივინილ-პიროლიდონი წარმოადგენს ეფექტურ სისხლის შეკვლელს (სინთეზურ პლაზმას) და გამოიყენება ფიზიოლოგიურ ხსნარში 3,5%-იანი ხსნარის სახით. პრეპარატს უსაზღვრო ძღვრადობა ახასიათებს და ავადმყოფის სისხლის ჯგუფისაგან დამოუკიდებლად შეიძლება მისი ორგანიზმში შეყვანა. გარდა ამისა, პოლივინილპიროლიდონს იყენებენ ფუძე საღებრების დანამატებად მათი ფერის გაღრმავებისათვის.

### პარბონმჟავები და მათი მეთერები

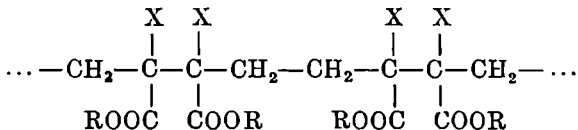
პოლიმერების ამ კლასის ყველაზე მნიშვნელოვანი წარმომადგენლებია პოლიაკრილმჟავა, პოლიმეტაკრილმჟავა და მათი ეთერები, ჯმთავრესად კი — მეთილის ეთერები.

**პოლიაკრილისა და პოლიმეტაკრილის მჟავები.** პოლიაკრილმჟავა, პოლიმეტაკრილმჟავა და მათი ეთერები მიიღება შესაბამისი მონომერების რადიკალური პოლიმერიზაციით ყველა ცნობილი მეთოდით ზეჟანგური ინიციატორების თანამყოფობისას.

პოლიაკრილმჟავას მაკრომოლეკულაში რგოლების ურთიერთგანლაგება საბოლოოდ არ არის დადგენილი. მიღებულია, რომ კარბოქსილის ჯგუფები 1,2-მდგომარეობაში იმყოფება



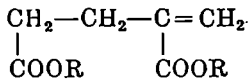
ვინილური პოლიმერების უმრავლესობისაგან განსხვავებით, რომლებიც 1,3-ჩანაცვლებების ტიპის მიხედვითაა აგებული. მაგრამ ეს დასკვნა პოლი- $\alpha$ -პლოგენ-აკრილმჟავათა ეთერების გამოკვლევათა საფუძველზეა გაკეთებული



(სადაც X=Hal).

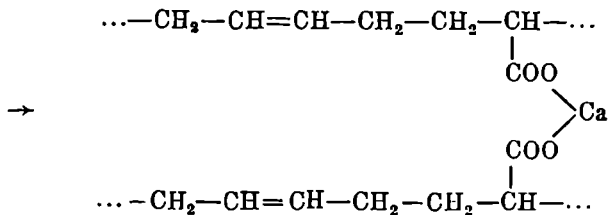
სინამდვილეში პოლი- $\alpha$ -ბრომაკრილმჟავას მეთილის ეთერი KJ ურთიერთქმედებისას თავისუფალ იოდს გამოყოფს, ხოლო პოლი- $\alpha$ -ბრომმეტაკრილატის ტუტე გასაპენისას წარმოქმნილი პოლი- $\alpha$ -ოქსიაკრილმჟავას ნატრიუმის მარილი იოდის მჟავით იჟანგება. ეს ფაქტები 1,2-გლიკოლური დაჯგუფებების არსებობაზე მიგვიხიბობს.

მაგრამ, მეორე მხრივ, პოლიმეთილაკრილატის დესტრუქციის პროდუქტებისაგან გამოყოფილია მეთილენგლუტარმჟავას ეთერი



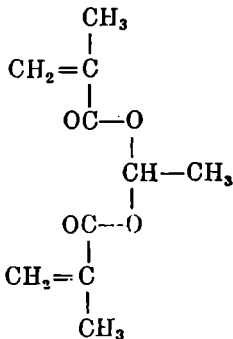
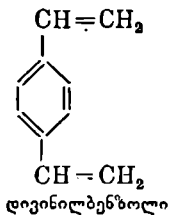






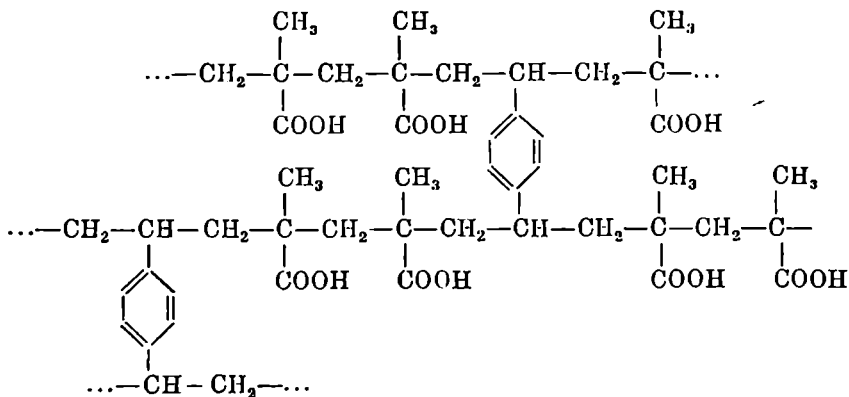
მიღებულ ვულკანიზატებს გადიდებული თერმომდეგობა აქვთ.

მეტაკრილმეჯავს თანაპოლიმერები დივინილბენზოლთან ან ეთილიდენდიმეტაკრილატთან გამოყენება როგორც იონმიმოცვლითი ფისები

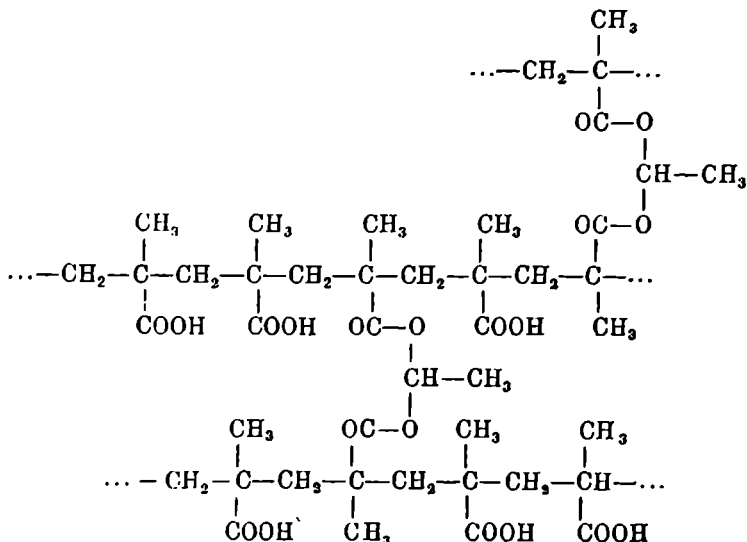


ეთილიდენდიმეტაკრილატი

მაგალითად, მეტაკრილმეჯავს თანაპოლიმერი დივინილბენზოლთან:

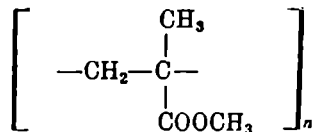


მეტაკრილმჟავას თანაპოლიმერი ეთილიდენდიმეტაკრილატთან:



დიდი მნიშვნელობა აქვთ აკრილისა და მეტაკრილმჟავათა ეთერების პოლიმერებს. ამ მჟავათა ცნობილი ეთერების დიდი რიცხვიდან ყველაზე დიდი პრაქტიკული გამოყენება პოვეს მეთილის ეთერების პოლიმერებმა, უმთავრესად მეტაკრილმჟავას, შედარებით შეზღუდული — შესაბამისი ეთილის, პროპილისა და ბუტილის ეთერების პოლიმერებმა.

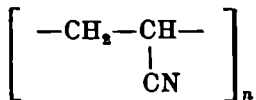
### პოლიმეთილმეტაკრილატის



მოლეკულური წონაა 50000—200000, სიმკვრივე—1,18—1,19 გ/სმ<sup>3</sup>. გამინების ტემპერატურა 98°C. პოლიმეთილმეტაკრილატი იხსნება აცეტონში, ქლორირებულ ნახშირწყალბადებში, რთულ ეთერებში. მას ძირითადად იყენებენ ორგანული მინის წარმოებაში. სხვა აკრილატებსა და მეტაკრილატებს იყენებენ ლაქების, აფსკების, მოქნილი შლანგის, მილების წარმოებისათვის, ქსოვილების გამოყვანი-სათვის და სხვ.

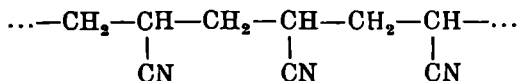
## პარაგონშეპვიზის ნიტრილუბი

პოლიაკრილონიტრილი (პოლივინილციანიდი)



მიიღება აკრილონიტრილის ემულსიური რადიკალური პოლიმერიზაციის მეთოდით ზეენგური ინიციატორების ან დიაზონაერთების (ჩვეულებრივ პროპოტორებთან ერთად) თანამყოფობისას.

პოლიაკრილონიტრილის მაკრომოლეკულაში რგოლების განლაგების შესახებ ლიტერატურაში მონაცემები არ არის, მაგრამ მისი ქიმიური გარდაქმნები მიგვიჩვენებენ ციანჯგუფების 1,3-მდგომარეობაში განლაგებაზე:

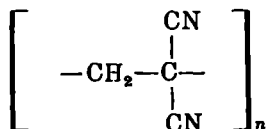


პოლიაკრილონიტრილის მოლეკულური წონაა 40000—70000, სიმკვრივე—1,13—1,16 გ/სმ<sup>3</sup>, გამინების ტემპერატურა 80°C; 220°C-ზე იგი იშლება. იხსნება დიმეთილფორამიდში, ლაქტამებში, წყლიან ნიტრომეთანში, K<sub>2</sub>CNS, ZnCl<sub>2</sub>, LiBr და სხვა მარილების წყალხსნარებში. პოლიაკრილონიტრილს კარგი თერმომდგრადობა და მაღალი ფიზ-კურ-მექანიკური მაჩვენებლები აქვს. შუქმძლეგობით თითქმის ყველა ცნობილ პოლიმერს სჯობია.

აკრილონიტრილის რადიაციული პოლიმერიზაციით—94°C-დან—130°C-მდე ტემპერატურაზე მიღებულია სტერეორეგულარული (სინდიოტაქტიური) პოლიაკრილონიტრილი. ამ პოლიმერის თვისებები ჯერ კიდევ არ არის აღწერილი.

პოლიაკრილონიტრილს იყენებენ ბოქვების წარმოებაში და პლასტიკური მასების მრეწველობაში. სამრეწველო გამოყენება აქვს აკრილონიტრილის თანაპოლიმერებს ბუტადიენტან, ვინილქლორიდთან, ვინილაკეტატთან, ვინილპირიდინთან, აკრილამიდთან და სხვ.

პოლივინილიდენციანიდი



მიიღება ვინილიდენციანიდის პოლიმერიზაციით წყლის (20°C-ზე) ან სპირტების, ამინების, კეტონების (—75°C-ზე) თანამყოფობისას; იხსნება დიმეთილფორამიდში, ტეტრაჰიდროპირაზინთან და ტრიეთილფოსფატში; მოულოდნელად ადვილად

პირობები წყლით, განსაკუთრებით ფუძეების თანამყოფობისას<sup>10</sup>. გამოიყენება სინთეზური ბოჭკოების წარმოებაში.

### უჯერი ნახშირწყალბადები

პოლიმერების ამ კლასს, რომლებსაც დიენურ პოლიმერებს უწოდებენ, მიეკუთვნება ბუნებრივი კაუჩუკი, გუტაპერჩა და სინთეზური კაუჩუკების უმრავლესობა<sup>11</sup>.

მაღალმოლეკულური უჯერი ნახშირწყალბადები მოქნილი მაკრომოლეკულებისაგან შედგება, რის გამოც მათზე არც თუ ისე დიდი ძაბვის ზეგავლენით ასეული პროცენტობით დეფორმაციის უნარი გააჩნიათ. უჯერი ნახშირწყალბადების გამინების ტემპერატურა ოთახის ტემპერატურაზე გაცილებით დაბალია, ამიტომ ისინი ინარჩუნებენ ელასტიკურ თვისებებს როგორც დაბალი (0°-ზე დაბლა), ასევე მაღალი ტემპერატურების დროსაც.

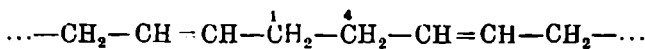
მხოლოდ სტერეორეგულარულ უჯერ ნახშირწყალბადებს აქვთ კრისტალიზაციის უნარი. სტერეორეგულარული აგებულება აქვთ ბუნებრივ კაუჩუკს (ცის-1,4-პოლიზოპრენი) და მის იზომერულ ბუნებრივ პოლიმერს გუტაპერჩას (ტრანს-1,4-პოლიზოპრენი); ორივე პოლიმერი გაცივებისას ან გაჭიმვისას განიცდის კრისტალიზაციას.

უჯერი ნახშირწყალბადების სინთეზური პოლიმერების (პოლიბუტადიენი, პოლიზოპრენი და მათი თანაპოლიმერები) უმრავლესობას, რომლებიც მიღებულია შესაბამისი მონომერების პოლიმერიზაციით ლითონური ნატრიუმის, ზეჯანგების ან დიაზონაერთების თანამყოფობისას, არარეგულარული აგებულება აქვთ. მათი მოლეკულები სხვადასხვა კონფიგურაციის რგოლებისაგან შედგება და კრისტალიზაციის უნარი არ გააჩნია.

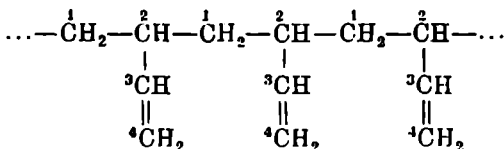
უქანსკნელ წლებში მიღებული სტერეორეგულარული სინთეზური 1,2-პოლიბუტადიენი და ცის-1,4-პოლიზოპრენი კარგად კრისტალდება, ხოლო ცის-1,4-პოლიზოპრენი თავისი ფიზიკურ-მექანიკური მაჩვენებლებით ბუნებრივ კაუჩუკს უახლოვდება.

პოლიბუტადიენი  $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$  პოლიბუტადიენის კაუჩუკის (სკბ) სპირტისაგან სამრეწველო სინთეზი ს. ვ. ლებელდის მიერაა დამუშავებული და განხორციელებული. პოლიბუტადიენს დიდი ხნის განმავლობაში ლებულობდნენ მხოლოდ ბუტადიენის პოლიმერიზაციით ბლოკური ხერხით, ნატრიუმის, როგორც კატალიზატორის თანამყოფობისას (ნატრიუმბუტადიენის კაუჩუკი). ამჟამად პოლიბუტადიენს ლებულობენ ბუტადიენის ემულსიური რადიკალური პოლიმერიზაციით, ზეჯანგური ინიციატორების ან დიაზონაერთების თანამყოფობისას, აგრეთვე დაბალტემპერატურულ პოლიმერიზაციით ბორის ფთორიდის თანამყოფობისას.

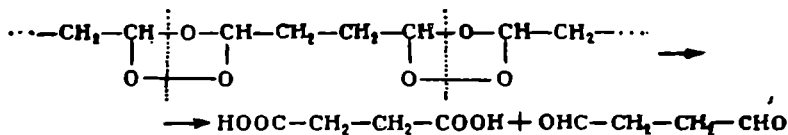
რადიკალური პოლიმერიზაციისას ბუტადიენის მოლეკულებს შეუძლიათ შეერთდნენ 1,4-მდგომარეობაში და წარმოქმნან ხაზოვანი პოლიმერი ძირითად ჯგუფებში ორმაგი ბმებით



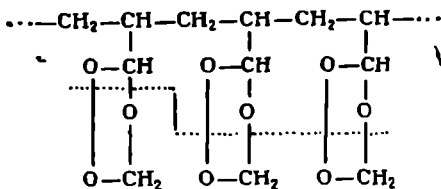
ან 1,2-მდგომარეობაში პოლიმერის წარმოქმნით, რომელიც გვერდით ჯგუფებში ორმაგ ბმებს შეიცავს:



ბუტადიენის კაუჩუკის მაკრომოლეკულაში რგოლების ურთიერთგანლაგება შეიძლება განსაზღვრული იქნეს ოზონირების მეთოდით. 1,4-სტრუქტურის ოზონიდის გახლეჩისას უნდა წარმოიქმნას ქარვამქაეა და ქარვამქაეას ალდეჰიდი:

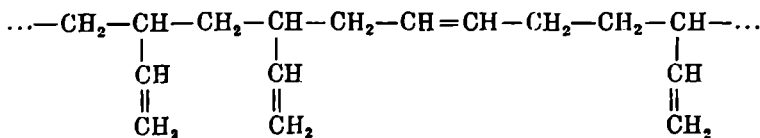


ხოლო 1,2-სტრუქტურის ოზონიდმა უნდა მოგვეცეს კიანკველმქაეა და ფორმალდეჰიდი:



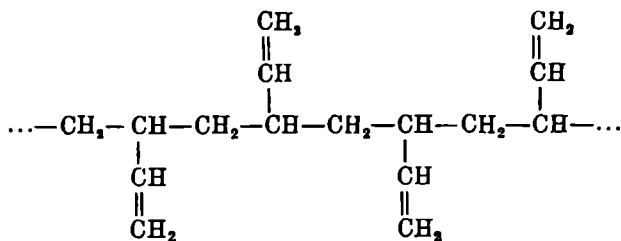
სინამდვილეში პოლიბუტადიენის ოზონიდის წყლით დაშლისას მიიღება ყველა ოთხი აღნიშნული დაბალმოლეკულური ნაერთი და წყალში უხსნადი პოლიმერული პროდუქტი, რომელიც კარბოქსილისა და კარბონილის ჯგუფებს შეიცავს. ეს კი პოლიბუტადიენის მაკრომოლეკულებში ორივე—1,4-და 1,2-სტრუქტურის არსებობაზე მეტყველებს. პოლიმერის მიღების პირობების მიხედვით იმ სტრუქტურების თანაფარდობა სხვადასხვაა. ზოგიერთი მკვლევარის მონაცემების მიხედ-

ვით 1,2-სტრუქტურის წილი დაახლოებით 49% შეადგენს, სხვა გამოკვლევებით— 80%-მდე. ამრიგად, პოლიბუტადინის მოლეკულა თითქოსდა ბუტადინისა და ვინილეთილენის თანაპოლიმერს წარმოადგენს:



ბუტადინური კაუჩუკის მაკრომოლეკულები, ალბათ, უფრო გრძელ გვერდით ჯაჭვებს შეიცავენ.

მიღებულია აგრეთვე სინდიოტაქტიკური პოლიბუტადინი, რომლის მონომერის რგოლები ერთმანეთთან მხოლოდ 1,2-მდგომარეობაშია შეერთებული:



ტექნიკური პოლიბუტადინის მოლეკულური წონაა — 80000 — 450000, სიმკვრივე 0,89—0,92 გ/სმ<sup>3</sup>. იგი იხსნება ბენზოლში, ბენზოლის ალკილ- და ჰალოგენწარმოებულებში, ნაჭერი რიგის ჰალოგენწარმოებულებში.

პოლიბუტადინურ კაუჩუკს იყენებენ ავტომობილის საბურავის, რეზინის ფეხსაცმელისა და რეზინის სხვა ნაკეთობების, აგრეთვე ებონიტის დასამზადებლად.

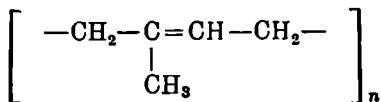
ბუტადინის თანაპოლიმერები სტიროლთან (სკს) და აკრილონიტრილთან (სკნ) სინთეზური კაუჩუკების ყველაზე მეტად გავრცელებულა სახეებია.

პოლიბუტადინის მოლეკულაში სტიროლის შეყვანა რამდენადმე აახლოებს სინთეზური კაუჩუკის თვისებებს ნატურალურის თვისებებთან, მაგრამ მიწერალურ ზეთებში მისი გაჯირჩვევის ხარისხი და წყლის შთანქმის უნარი ბუნებრივ კაუჩუკზე გაცილებით ნაკლები აქვს. მას ახასიათებს ძალიან მაღალი მდგრადობა დაძველებისადმი და ინარჩუნებს ელასტიკურობას დაბალი ტემპერატურებისას. მის ნაკლს წარმოადგენს ის, რომ იგი მცირედაა მოქნილი და სრულიად არ გააჩნია წებვადობის უნარი.

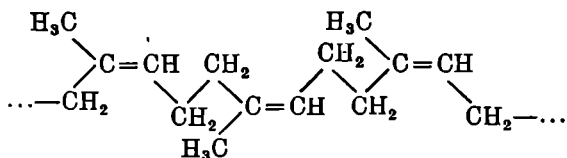
პოლიბუტადინის მოლეკულაში პოლარული ნიტრილის ჩვეულის შეყვანა მკვეთრად ამცირებს კაუჩუკის გაჯირჩვევის უნარს ზეთებსა და ნავთობპროდუქტებში. ბუტადინ-ნიტრილის კაუჩუკი გამოიყენება ბენზომდეგი და ზეთმდეგი ნაკე-

თობებისა და ქიმიურ მრეწველობაში ანტიკოროზიული დაფარვების დასამზადებლად.

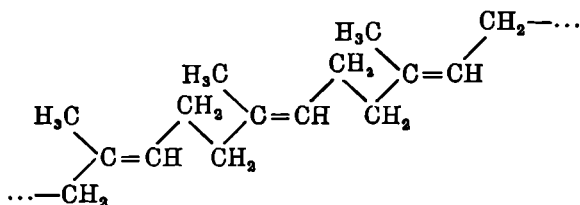
პოლიიზოპრენი



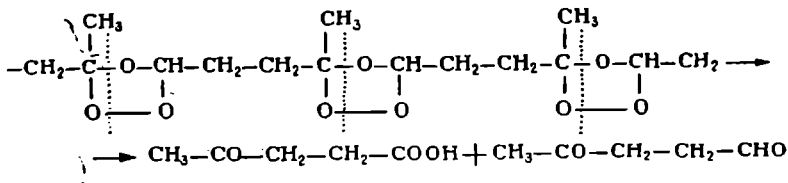
ბუნებრივი კაუჩუკი და გუტაპერჩა წარმოადგენს პოლიიზოპრენის სივრცით იზომერებს. მათი აგებულება დამტკიცებულია ოზონირების მეთოდით, რენტგენოგრაფიული გამოკვლევებით და დასტურდება მშრალი გამოხდისას იზოპრენის წარმოქმნით. ბუნებრივ კაუჩუკს აქვს შემდეგი აგებულება (ცის-ფორმა):



გუტაპერჩა მის სტერეოიზომერს წარმოადგენს (ტრანს-ფორმა):



პოლიიზოპრენის ოზონიდების გახლეჩის ძირითად პროდუქტებს წარმოადგენს ლეულინმჟავა და ლეულინალდეჰიდი:



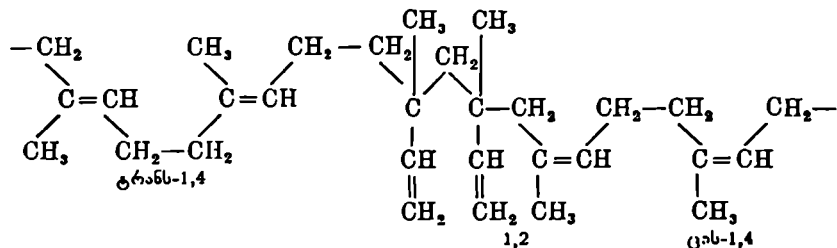
კაუჩუკი წარმოადგენს ელასტიკურ ნივთიერებას, მისი მოლეკულური წონაა 200000—400000; სიმკვრივე—0,9 გ/სმ<sup>3</sup>, გამინების ტემპერატურა —70°C; იხსნება ბენზინში, გოგირდნახშირბადსა და ქლორირებულ ნახშირწყალბადებში.)



გუტაპერჩა—შეფერილი მყარი ნივთიერებაა მოლეკულური წონით ~23000 და სიმკვრივით—0,945—0,955 გ/სმ<sup>3</sup>; ბენზინში იხსნება მხოლოდ გახურებისას, ხოლო გაცივებისას ხსნარიდან გამოილეკება.

სინთეზურ პოლიიზოპრენს ლებულობენ იზოპრენის ემულსიური პოლიმერიზაციით ზეჟანგების ან დიაზონაერთების თანამყოფობისას.

მიღებული პოლიიზოპრენი მნიშვნელოვნად განსხვავდება ბუნებრივი კაუჩუკისაგან; არც ვაკუმისას, არც გაცივებისას იგი არ კრისტალდება და დაბალი ფიზიკურ-მექანიკური მაჩვენებლებით ხასიათდება. ეს პოლიმერის მოლეკულური ჯაჭვების არარეგულარული აგებულებით აიხსნება. სტრუქტურული გამოკვლევებით ნაჩვენებია იყო, რომ სინთეზურ პოლიიზოპრენში ელემენტარული რგოლები ტრანს-1,4, ცის-1,4 და 1,2 ტიპის მიხედვით არიან შერთებული:



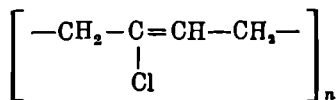
უკანასკნელ დროს მიღებულია სტერეორეგულარული ცის-1,4-პოლიიზოპრენი 2000000-მდე მოლეკულური წონით, რომელიც აგებულებითა და თვისებებით ძალიან ახლოსაა ბუნებრივ კაუჩუკთან.

დიდი ტექნიკური მნიშვნელობა აქვს იზოპრენის თანაპოლიმერს იზობუტილენთან (ბუტილკაუჩუკი). იგი იხსნება ან ჭირვდება ალიფატურ ნახშირწყალბადებში.

ბუტილკაუჩუკის აირშელწევადობა 10—20-ჯერ უფრო ნაკლებია, ვიდრე ბუნებრივი კაუჩუკისა. ამიტომ ბუტილკაუჩუკი გამოიყენება სხვადასხვა აირშელწევადი რეზინის ნაწარმის დასამზადებლად.

## უჯარი ნახშირწყალბადების ჰალოგენფარმოებულები

პოლიქლოროპრენი

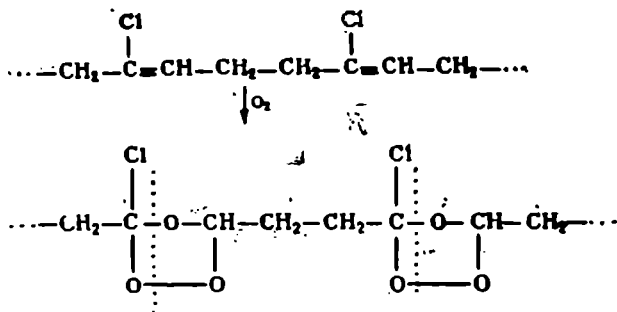


მიიღება ქლოროპრენის ემულსიური რადიკალური პოლიმერიზაციით ზეჟანგური ინციტორების ან დიაზონაერთების თანამყოფობისას.

პოლიმერიზაციის პირობების მიხედვით ქლოროპრენისაგან შეიძლება მიღებული იქნას სამი სახის კაუჩუკი, რომლებიც ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით ერთმანეთისაგან მკვეთრად განსხვავდება.

ოთახის ტემპერატურაზე ქლოროპრენის პოლიმერიზაციისას, როდესაც გარდაქმნის ხარისხი 25—30%-ია, მიიღება რბილი, პლასტიკური, ბენზოლში ხსნადი მასალა— $\alpha$ -პოლიქლოროპრენი. თუ ოთახის ან უფრო მაღალ ტემპერატურაზე პოლიმერიზაციას ბოლომდე მივიყვანთ, მაშინ მიიღება ელასტიკური უხსნადი  $\mu$ -პოლიქლოროპრენი, და ბოლოს, ზოგიერთ შემთხვევაში, განსაკუთრებით ლითონთა მარილების თანამყოფობისას, წარმოიქმნება  $\alpha$ -პოლიქლოროპრენი—უხსნადი ხისტი პოლიმერი.  $\alpha$ -პოლიქლოროპრენის მინარევი ამცირებს  $\alpha$ -პოლიქლოროპრენის ტექნიკურ ღირებულებას.

ოზონირების მეთოდით პოლიქლოროპრენის აგებულების შესწავლა  $\alpha$ ,  $\mu$  და  $\omega$ -პოლიმერების აგებულებათა შორის სხვაობის დადგენის საშუალებას არ იძლევა. ოზონიდების წყლით გახლეჩისას ყოველთვის მიიღება ქარვამეავა (85%-მდე რაოდენობით), რაც 1,4-სტრუქტურის არსებობაზე მიგვითითებს



უნდა ვივარაუდოთ, რომ  $\alpha$ -პოლიქლოროპრენის  $\mu$  და  $\omega$ -პოლიმერებისაგან განსხვავება იმაში მდგომარეობს, რომ  $\alpha$ -პოლიმერს ხაზოვანი აგებულება აქვს, ხოლო  $\mu$ - და  $\omega$ -პოლიმერებს — სამგანზომილებიანი. ბუნებრივია, რომ ოზონირებით ამის აღმოჩენა შეუძლებელია, რადგანაც ჯაქვის უბნები, რომლებიც მაკრომოლეკულებს აკავშირებენ, ოზონიდების გახლეჩისას აგრეთვე იძლევიან ქარვამეავას. იგივე შედეგები უნდა მივიღოთ, თუ მოლეკულათშორისი ბმები ქანგბადის მონაწილეობით ხორციელდება.  $\mu$ -პოლიმერის სამგანზომილებიანი აგებულება მტკიცდება  $\alpha$ -პოლიმერის უნარით შენახვისას ან გახურებისას გადავიდეს  $\mu$ -ფორმაში. ამ პროცესის შენელება ფენილ- $\beta$ -ნაფთილამინის (ნეოზონის) დამატებით შეიძლება.  $\alpha$ -პოლიმერის  $\mu$ -პოლიმერში გადასვლისას ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების ცვლილება იმ ცვლილებების ანალოგიურია, რომლებიც მიმდინარეობს ბუნებრივი კაუჩუკის ვულკანიზაციის პროცესში. ჩვეულებრივ  $\alpha$ -პოლიქლოროპრენი ვულკანიზ-

დება გოგირდის გარეშე. წენახვისას ოთახის ტემპერატურაზეც კი მას მოწყდება ქლორწყალბაჟი.

α-პოლიმერის მოლეკულური წონა 100000—300000 ზღვრებში მერყეობს, სიმკვრივე 1,27 გ/სმ<sup>3</sup>-ია.

**პოლიალომერები.** ისევე როგორც თანაპოლიმერები, მიიღება რამდენიმე მონომერისაგან სინთეზით; მაგრამ თავისი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებებით ისინი განსხვავდებიან როგორც პომოპოლიმერებისაგან. ასევე თანაპოლიმერებისაგან. ამჟამად აღწერილია პროპილენისა და ეთილენის, პროპილენისა და იზოპრენის, პროპილენისა და ტეტრამეთილბუტადიენის, პროპილენისა და სტიროლის, პროპილენისა და ვინილქლორიდის პოლიალომერები, მაგრამ სამრეწველო გამოყენება კპოვა მხოლოდ პროპილენისა და ეთილენის პოლიალომერებმა. პოლიალომერები ბლოკთანაპოლიმერებია და მიიღება ანიონური პოლიმერიზაციის მეთოდით. გამოსავალი მონომერები სარეაქციო სისტემაში წეპყავთ მონაცვლებით, თითოეულ მათგანის გარდაქმნის შემდეგ (იხ. გვ. 91).

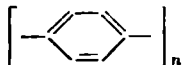
პოლიალომერებს მაღალი ყინვამდგეგობა, სიმტკიცე ღუნვაზე, მცირე კლებადობა, ფორმის აღდგენის უნარი და სხვა ძვირფასი თვისებები ახასიათებს, რითაც ისინი განსხვავდება შესაბამისი პომოპოლიმერებისა და თანაპოლიმერებისაგან.

## არომატული ნახშირწყალბადები

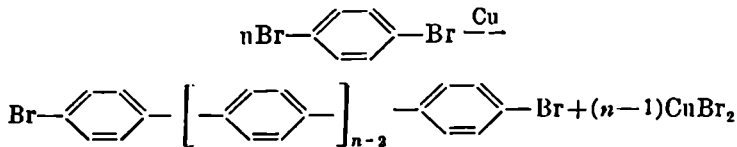
პოლიმერის ძირითად ჯაჭვი არომატული რგოლების შეყვანას ყოველთვის მიყვებათ ალიფატური ჯაჭვის სინთის გადიდებამდე და, როგორც შედეგი— ლობის ტემპერატურის გადიდებამდე, აგრეთვე პოლიმერის ხსნადობის შემცირებამდე. ეს მოვლენა კარგადაა შესწავლილი პოლიეთერებისა და პოლიამიდების მაგალითზე.

პოლიმერს, რომლის ჯაჭვი ერთმანეთთან უწყალად შეერთებული არომატული ბირთვებისაგან არის აგებული, საკმაოდ მაღალი მოლეკულური წონისა უნდა გააჩნდეს ძალიან მაღალი დობის ტემპერატურა და საკმაოდ მცირე ხსნადობა. პოლიმერის ასეთი თვისებები მოლეკულური ჯაჭვის დიდი სინთითა განპირობებული.

### პ-პოლიფენილენი

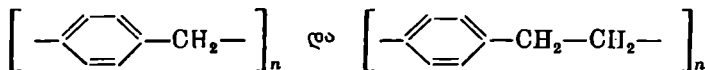


მიიღება სხვადასხვა მეთოდებით (იხ. გვ. 473), მაგალითად, პ-დიბრომბენზოლის პოლიკონდენსაციით 250°C-ზე გააქტივებული სპილენძის ფხენილის თანამყოფობისას:



მოლეკულური ჯაჭვების ძალიან დიდი სიხისტის გამო პოლიფენილენები ძალიან მყიდველია, არ იხსნება, ან ძნელად იხსნება არომატულ ნახშირწყალბადეში. იმავე მიზეზით, ალბათ, არ რბილდება წითელი ვარვარების ტემპერატურაზე. შეუღლებული ბმების სისტემის არსებობა ამ პოლიმერების მალალ თერმომდეგობასა (500°C-მდე) და მთელ რიგ სხვა საინტერესო თვისებებს განაპირობებს. არომატულ ბირთვებს შორის მეთილენის ჯგუფების შეყვანა პოლიმერის ჯაჭვების მოქნილობასა და მის ხსნადობას ზრდის, ამავე დროს მცირდება თერმომდგრადობა.

### პოლიმეთილენფენილენი და პოლიეთილენფენილენი



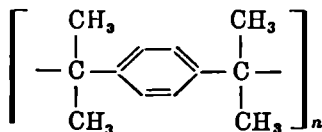
ქლორბენზოლის პოლიკონდენსაციით რკინის ქლორიდის ან თუთიის ქლორიდის თანამყოფობისას მიიღება პოლიმეთილენფენილენი (პოლი-პ-ქსილილენი) მოლეკულური წონით 2000—3000, რომელიც ბენზოლში იხსნება. ალუმინის ქლორიდის თანამყოფობისას უხსნადი პროდუქტი მიიღება.

პოლიეთილენფენილენი მიიღება 1,2-დიქლორეთანის ბენზოლთან პოლიკონდენსაციით ალუმინის ქლორიდის თანამყოფობისას. ბენზოლის სიჭარბისას მიღებულია პოლიმერები, რომლებიც ბენზოლში, დიქლორეთანსა და სხვა გამხსნელებში იხსნება.

გამოსავალი ნივთიერებების ეკვიმოლეკულური შეფარდებისას მიიღება უხსნადი, ალბათ, „გაკერილი“ პოლიმერი.

პ-ქსილოლის პიროლიზისას მიმდინარე პოლირეკომბინაციის რეაქციით შეიძლება მიღებულ იქნას პოლიეთილენფენილენი. ეს პოლიმერი ჰაერზე იშლება 225°C-ზე, ვაკუუმში დნება 400°C-ზე.

### პოლი-პ-დიიზოპროპილბენზოლი

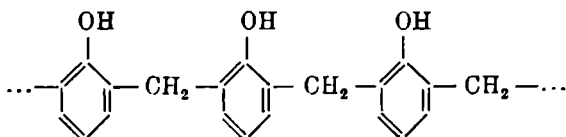


მიღებულია პოლირეკომბინაციის რეაქციით მესამეული ბუტილის ზეყანგის თანამყოფობისას. პოლიმერი 300°C-ზე დნება.

პოლიმეთილენოქსიფენილენები (ფენოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერები). ფენოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერები<sup>13</sup> აგრეთვე უნდა მივაკუთვნოთ არამატულ კარბოჯაქვეურ პოლიმერებს, რადგან ისინი მეთილენის ჭვეთებით დაკავშირებული ფენოლის ბირთვებისაგან არიან აგებული. ისინი შეიძლება განვიხილოთ როგორც ფენოლების ალკილჩანაცვლებული პოლიმერები.

ფენოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერების აგებულება და მიღების პირობები ა. ა. ვანშეიდტისა და გ. ს. პეტროვის მიერაა შესწავლილი.

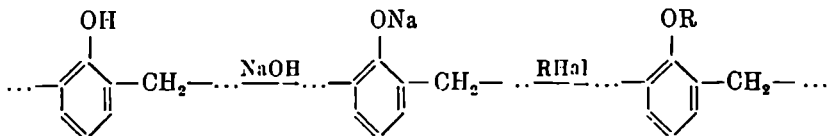
ეს პოლიმერები მიიღება ფენოლის პოლიკონდენსაციით ფორმალდეჰიდთან, რომელიც თავდაპირველად უერთდება ფენოლს მეთილოლწარმოებულების წარმოქმნით. მეთილოლწარმოებულების პოლიკონდენსაცია მიმდინარეობს წყლის მოწყვეტით. ფენოლისა და ფორმალდეჰიდის 7:6 შეფარდების დროს შეევა კატალიზატორის თანამყოფობისას წარმოიქმნება ხაზოვანი პოლიმერი



მოლეკულური წონით ~1300, რომელსაც ახალაქს უწოდებენ.

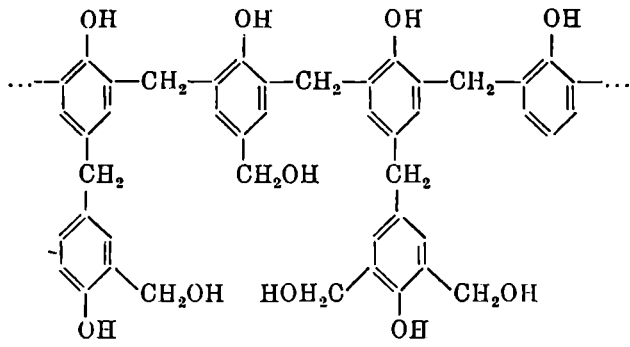
ახალაქებს იყენებენ ლაქებისა და საწინები ფხვნილების წარმოებისათვის.

არაპოლარულ გამხსნელებში ახალაქის ხსნადობის გასადიდებლად (ეს კი აუცილებელია მათ საფუძველზე ზეთოვანი ლაქების წარმოებისათვის) ფენოლ-ფორმალდეჰიდურ ფისებში არაპოლარული ჭვეთები შეჰყავთ. ამისათვის ალიუმერს ამუშაებენ ტუტის ხსნარით, ხოლო შემდეგ კი პალოგენალკილით:

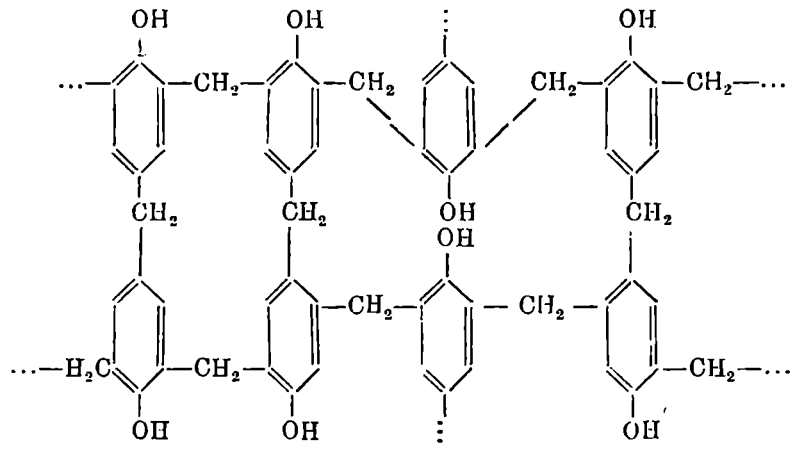


თუ პალოგენალკილის ნაცვლად გამოვიყენებთ პ-ტოლუოლსულფოქლორიდს, მიიღება პოლი-ო-მეთილენოქსიფენილენის ტოზილის ეთერი, რომელიც არაპოლარულ გამხსნელებში კარგად იხსნება. ახალაქის თვისებები შეიძლება ვცვალოთ აგრეთვე, თუ პოლიკონდენსაციისას გამოვიყენებთ ჩანაცვლებულ ფენოლებს ან ფორმალდეჰიდს სხვა ალდეჰიდებით შევცვლით.

ფორმალდეჰიდის პოლი-ო-მეთილენოქსიფენილენზე მოქმედებით ან ფენოლის ფორმალდეჰიდის ნაჭარბთან პოლიკონდენსაციის დროს მიიღება განტოტვილი პოლიმერები — რ ე ზ ო ლ ე ბ ი:

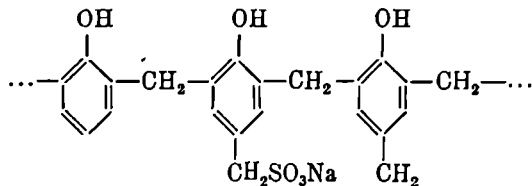


ან სივრცითი პოლიმერები—რეზიტები

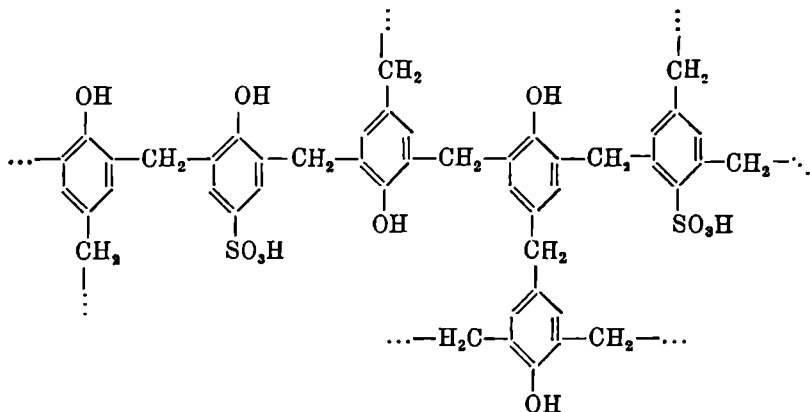


შენახვისას ან გახურებისას რეზოლები პოლიმერის თვისებების შესაბამისი ცვლილებებით ადვილად გადადიან რეზიტებში. რეზოლებს იყენებენ პლასტმასების წარმოებაში 'მემაჯვებლებთან ერთად ნარევი სხვადასხვა ნაკეთობათა ფორმირებისათვის, აგრეთვე რეზოლით გაყენილი ქსოვილების ან ქაღალდისაგან ფენოვანი პლასტიკების დასამზადებლად. წარმოების პროცესში რეზოლები გარდაიქმნება რეზიტებად და მიღებულ ნაკეთობებს იყენებენ ელექტროტექნიკაში, მანქანათმშენებლობაში და სხვა მიზნებისათვის.

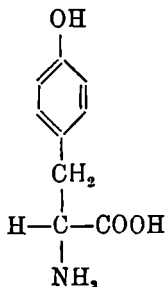
ფენოლთან და ფორმალდეჰიდთან პ-კრეზოლ-ა-სულფომჟეკვას კონდენსაციით კატიონმიმოცვლითი ფისები მიიღება:



ფართოდ იყენებენ აგრეთვე კატიონმიმოცვლით ფისებს, რომლებიც ფენოლ-თან ან ფორმალდეჰიდთან პ-ფენოლსულფომჟეას კონდენსაციით მიიღება:



არც თუ ისე დიდი ხნის წინათ *L*-თიროზინის



ფორმალდეჰიდთან პოლიკონდენსაციით მიღებულ იქნა ფენოლ-ფორმალდეჰიდურის მსგავსი სიერციითი პოლიმერები, რომლებსაც ოპტიკური აქტივობა გააჩნიათ. ამგვარი პოლიმერები იონიტებს წარმოადგენენ, ხოლო ნახშირბადის ასიმეტრიული ატომის არსებობის გამო ოპტიკური ანტიპოდების გაყოფის უნარი გააჩნიათ.

1. Лосев И. П., Динцес А. И., Высокомол. соед., вып. II, Госхимиздат, 1951, с.р. 1; Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, Издательство, 1962.
2. Лайдлер К., Хольцкамп Ф., Бриль Г., Мартин Д., Успехи химии и технологии полимеров, сб. 2, Госхимиздат, 1957, стр. 252; Грамм Е., Гаубе Е., Успехи химии и технологии полимеров, сборник 2, Госхимиздат, 1957, стр. 262.
3. Рокке И., Давидсон Ф., Химия и технология полимеров, № 160 (1957): Полиэтилен и другие полиолефины, изд. „Мир“, 1964.
4. Бузони А., Джусета Дж., Ронconi У., Саббиони Ф., Химия и технология полимеров, № 131 (1957); Крессер Т., Полипропилен, Издательство, 1962; Конкин А. А., Зверев М. П., Поли- $\alpha$ -олефиновые волокна, изд. „Химия“, 1966.
5. Решетов А. Н., Макаров Е. И., Полиизобутилены и применение их в технике, Госхимиздат, 1952; Гютербок Г., Полиизобутилен и сополимеры изобутилена, Гостоптехиздат, 1962.
6. Donusso F., Morageto G., J. Polymer Sci., 21, № 104, 161, (1957); Natta G., Pino P., J. Am. Chem. Soc., 77, 1708, (1955).
7. Гордон Г. Я., Хлористый винилден и его сополимеры, Госхимиздат, 1957.
8. Бирр Г., Хафф Р., Каф К., Успехи химии и технологии полимеров, сборник 1, Госхимиздат, 1953, стр. 122.
9. Шостяковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Вестник АН СССР, № 7, 45 (1957).
10. Gilbert H., Miller F., Averill J., Schmidt R., Stewart F., Trumbull H., J. Am. Chem. Soc., 76, 1674 (1954).
11. Догадкин Б. А., Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947; Литвин О. Б., Технология синтетических каучуков, Госхимиздат, 1956; Синтетический каучук, под ред. Уитби I. С., Госхимиздат, 1957; Смирнов Н. И., Синтетический каучук, Госхимиздат, 1954.
12. Берлин А. А., Химия и технология полимеров, № 7—8, 139 (1960).
13. Барг Э. И., Технология синтетических пластмасс, Госхимиздат, 1954.



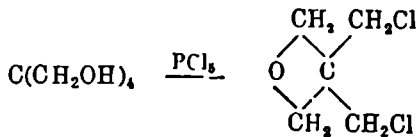
## კეტაროჯახვური პოლიმერები

### ჰანგბალშემცველი პოლიმერები

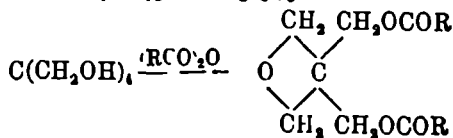
მარტივი პოლიეთერები (პოლიოქსინაერთები). პოლიეთილენოქსიდი, პოლიპროპილენოქსიდი და პოლიბუტილენოქსიდი მიიღება ეთილენის ენგისა და მისი წარმოებულების პოლიმერიზაციით კატალიზატორებსა თანამყოფობისას<sup>1</sup>.

პოლიეთილენოქსიდები, პოლიპროპილენოქსიდები და პოლიბუტილენოქსიდები, პოლიმერიზაციის ხარისხისა და შედგენილობის მიხედვით, შეიძლება იყოს—ბლანტი სიხეები, რბილი ან მყარი ნივთიერებები. ატმოსფერული ჰაერისა და მეთილის სპირტისაგან თავსუფალი ეთილენის ენგის პოლიმერიზაციით, წყლის კვალის თანამყოფობისას შესაძლებელი გახდება დიდი მოლეკულური წონისა და მაღალი ფიზიკური მუდობის მქონე პოლიეთილენოქსიდის მიღება. პოლიეთილენოქსიდები ძირითადად დაფარებისათვის გამოიყენება. ეთილენის ენგისა და მისი წარმოებულების პოლიმერიზაციასთან არსდევს მოტულობის შემცირება, რაც ნაკეთობის ზედაპირზე პოლიმერიზაციის ჩატარების შედეგად საშუალებას იძლევა უბზარო, მტკიცე დაფარვები იქნას მიღებული.

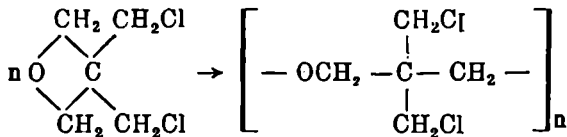
პოლიპროპილენოქსიდის წარმოებულებს ლეზლობენ პენტაერიტრიტზე ხუთქლორიანი ფოსფორის



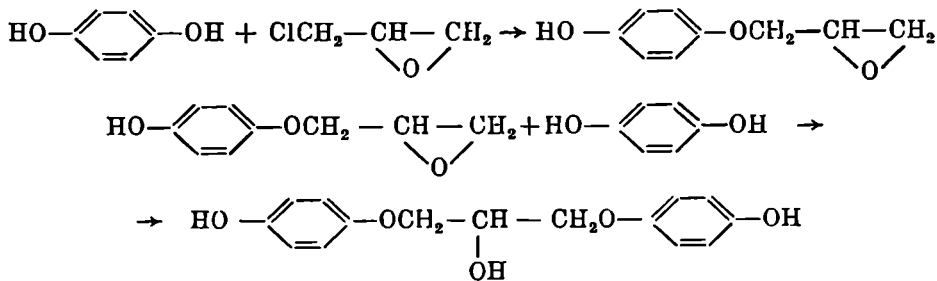
ან ორგანულ მკეათა ანჰიდრიდების მოქმედებით



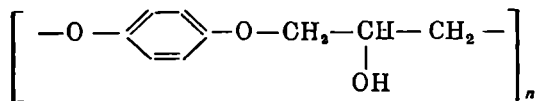
3,3-ბის-(ქლორმეთილ)-ოქსაციკლობუტანის პოლიმერიზაციით მიიღება პოლიმერი, რომელსაც აშშ „პენტონის“ სახელწოდებით უშვებენ:



პენტონის სიმკვრივეა 1,4 გ/სმ<sup>3</sup>. მისი ჰიეროსკოპულობა ძალზე მცირეა (0,01%). პენტონს გააჩნია ძალიან მაღალი თერმული და ქიმიური მედეგობა და კარგი დიელექტრიკული თვისებები. შესაძლებელია აგრეთვე არომატული პოლიოქსინაერთების მიღება. მაგალითად, ეპიქლორჰიდრინისა და ორატომიანი ფენოლის ეკვიმოლექულური რაოდენობების გახურებით ტუტის თანამყოფობისას:



მიიღება ბოქოსწარმოქმნილი არომატული პოლიოქსინაერთები (ეპოქსიდური პოლიმერები), რომელთა აგებულება გამოისახება საერთო ფორმულით



უკანასკნელ წლებში ეპოქსიდური ფისების სინთეზი ძალიან ფართოდ ვითარდება, რადგან მათ სულ უფრო დიდი ტექნიკური მნიშვნელობა და გამოყენება აქვთ.

პოლიაცეტალები. უმარტივეს პოლიაცეტალებს წარმოადგენს პოლიალკილენოქსიდები, რომლებსაც აღდგენილებისა და კეტონების პოლიმერიზაციით დებულაობენ.

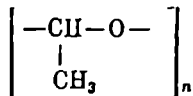
ამვე კლასის ნაერთებს მიეკუთვნება პოლისაქარიდები...

პოლიმეთილენოქსიდი  $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ , რომელიც ჯერ კიდევ ა. მ. ბუტლეროვმა მიიღო ფორმალდეჰიდის პოლიმერიზაციით მუავა კატალიზატორების თანამყოფობისას, დაბალმოლეკულური იყო. უფრო მაღალი მოლეკულური წონის პოლიმეთილენოქსიდი მიღებულ იქნა შტაუდინგერის მიერ 80°C-ზე ფორმალდე-

პიდის პოლიმერიზაციით. ამჟამად მშრალი და მეთანოლისაგან თავისუფალი ფორმალდეჰიდის პოლიმერიზაციით მშრალი ბენზოლის ან ტოლუოლის გარემოში მიღებულია პოლიმეთილენოქსიდი მოლეკულური წონით 200.000, სიმკვრივით 1,425 გ/სმ<sup>3</sup> და დნობის ტემპერატურით 175°C. ასეთ პოლიმეთილენოქსიდს გააჩნია ძვირფასი ტექნიკური თვისებები, რომლებიდან განსაკუთრებით მისი დიდი დარტყმითი სიმტკიცეა აღსანიშნავი.

პოლიმეთილენოქსიდის ქიმიური მდგრადობის გასადიდებლად აუცილებელია მისი ბოლო ჰიდროქსილის ჯგუფების ბლოკირება, მაგალითად, მეთილის სპირტთან ურთიერთქმედებით.

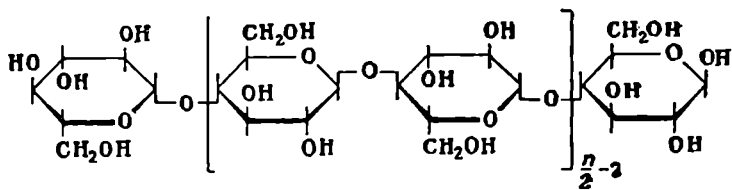
**პოლიაცეტალდეჰიდი**



მიიღება უწყლო გარემოში აცეტალდეჰიდის ანიონური სუსპენზიური პოლიმერიზაციით, აგრეთვე მყარ ფაზაში პოლიმერიზაციით. პოლიაცეტალდეჰიდი მოლეკულური წონით ~50000—რბილი კაუჩუკისმაგვარი პროდუქტია. ესევე როგორც პოლიმეთილენოქსიდი, პოლიაცეტალდეჰიდი მხოლოდ ბოლო ჰიდროქსილის ჯგუფების დაცვის შემთხვევაშია ქიმიურად საკმაოდ მდგრადი.

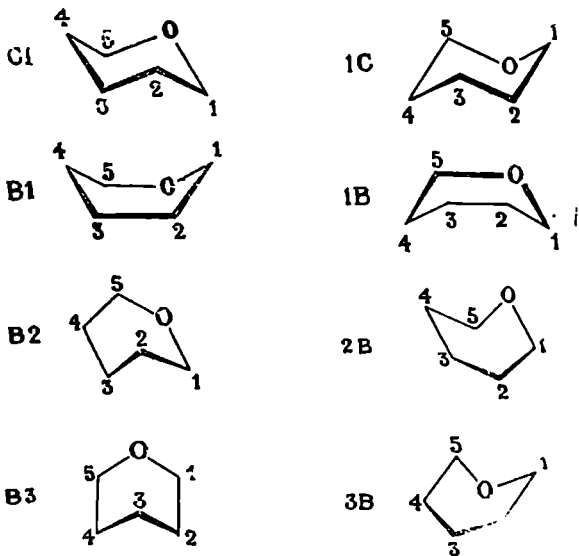
პოლისაქარიდები ძალიან ფართოდაა გავრცელებული ბუნებაში და დიდი ტექნიკური მნიშვნელობა აქვთ. ისინი წარმოადგენენ მცენარეული სამყაროს საფუძველს და შედიან ყველა ცოცხალი ორგანიზმის შედგენილობაში.

ცელულოზა წარმოადგენს ხაზოვან სტერეორეგულარულ (სინდიოტაქტიურ) პოლისაქარიდს, რომელიც β-გლიკოზიდური ბმებით დაკავშირებული D-გლუკოპირანოზის ანჰიდრიდებისაგან არის აგებული:

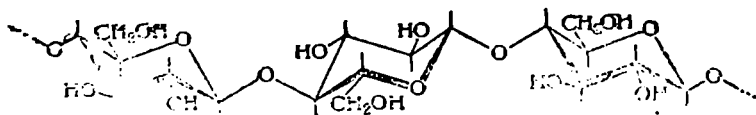


ცელულოზის ელემენტარული რგოლი ჰიდროქსილის სამ ჯგუფს შეიცავს: ერთ პირველადს — ნახშირბადის მეექვსე ატომთან და ორ მეორეულს — ნახშირბადის მეორე და მესამე ატომთან, რომლებიც α-გლიკოლურ დაჯგუფებას წარმოქმნიან. ჰიდროქსილის ჯგუფს ნახშირბადის მეორე ატომთან, რომელიც აცეტალური ბიხ მიმართ α-მდგომარეობაში იმყოფება, გადიდებული მჟავური თვისებები გააჩნია და ყველაზე რეაქციუნარიანს წარმოადგენს (რეაქციეზა, რომლებიც ტუტე გარემოში მიმდინარეობენ). ნაკლებრეაქციუნარიანია მესამე ნახშირბადატომთან

დაკავშირებული ჰიდროქსილის ჯგუფი, რაც, ალბათ, ტუტე გარემოში გლუკოპირანოზის რგოლის კონფორმაციის შესაძლო ცვლილებასთანაა დაკავშირებული. ეთერიფიკაციის რეაქციებში ყველაზე რეაქტიუნიარია ნახშირბადის მეექვსე ატომთან მყოფი პირველადი ჰიდროქსილი. ცელულოზის ანჰიდრო-D-გლუკოპირანოზის რგოლი C<sub>1</sub> კონფორმაციაში იმყოფება. აღნიშნული კონფორმაცია, როგორც რივისა მიერ იყო ნაჩვენებ. პირანოზის რგოლის რვა შესაძლო კონფორმაციული ფორმიდან ყველაზე ედგრადს წარმოადგენს:



კონფორმაციაში C1 β-D-გლუკოპირანოზაში ყველა ჰიდროქსილი ეკვატორულია:



ცელულოზის მაკრომოლეკულის სტერეორეგულარული აგებულება და მისი ელემენტარული რგოლის კონფორმაციული ფორმის მდგრადობა, ალბათ, პოლისაქარიდების მთელი რიგიდან ცელულოზას გამოყოფენ. ცელულოზას გააჩნია ძალიან ძვირფასი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები და სხვა პოლისაქარიდებთან

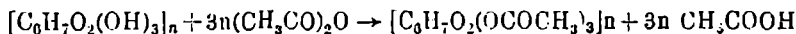
შედარებით ქიმიური ზემოქმედებისადმი დიდი მუდგობა. ცელულოზის მოლეკულური წონა რამდენიმე ათეული ათასიდან რამდენიმე მილიონამდე მერყეობს.

იმის გამო, რომ ცელულოზა პოლიციკლურ პოლიმერს წარმოადგენს, რომელიც პოლარულ პიდროქსილის ჯგუფების დიდ რიცხვს შეიცავს, ამიტომ მისი მოლეკულური ჯაჭვები ხისტა. მაკრომოლეკულათა მაღალი რეგულარული აგებულებითაა განპირობებული მათი წყობის მაღალი სიმკვრივე. ამიტომ ცელულოზა იხსნება გამხსნელების ძალიან მცირე რიცხვში (სპილენძამიკის ხსნარში და მეოთხეული ამონიუმის ფუფების კონცენტრირებულ წყალხსნარებში).

ცელულოზა ფართოდაა გავრცელებული ბუნებაში: ბუნებრივი ბოჭკოვანი მასალების (ბამბა, სელი, კანაუი, რამი) უმრავლესობა ცელულოზისაგანაა აგებული. იგი წარმოადგენს აგრეთვე მერქნის ძირითად შემადგენელ ნაწილს. ცელულოზა ქალაქის მრეწველობისა და ხელოვნური ცელულოზის ბოჭკოს მრეწველობის ძირითადი ნეულეულია.

დიდი სამრეწველო მნიშვნელობა აქვთ ცელულოზის წარმოებულებს.

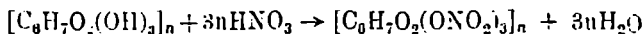
ცელულოზის აცეტატებს ლებულობენ ცელულოზაზე ძმრის ანჰიდრიდის მოქმედებით, გოგირდის ან ქლორის მჟავას, როგორც კატალიზატორის თანამყოფობისას. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემით:



ჩვეულებრივ, პირდაპირი აცეტილირებით ლებულობენ ცელულოზის ტრიაცეტატს (პირველადი აცეტატი). მისი მოლეკულური წონაა 100000—120000, სიმკვრივე—1,28 გ./სმ<sup>3</sup>; იხსნება ძმარმჟავაში, მეთილენქლორიდში, ქლოროფორმში. ცელულოზის ტრიაცეტატი ხასიათდება კარგი თერმომუდგეობით. ძალიან მაღალი შექმნეულობითა და კარგი ფიზიკურ-მექანიკური მჩვენებლებით, ცელულოზის ტრიაცეტატი იყენებენ ბოჭკოს წარმოებაში.

ყველაზე დიდი ტექნიკური მნიშვნელობა აქვს ცელულოზის ტრიაცეტატის ნაწილობრივი გასაქენის პროდუქტს (მეორეული აცეტატი), რომელიც ელემენტარულ რგოლზე 2,4—2,6 ძმარმჟავას ნაშის შეიცავს. ცელულოზის მეორეული აცეტატის მოლეკულური წონაა 95000—110000, სიმკვრივე 1,33 გ./სმ<sup>3</sup>; იხსნება აცეტონში; ხასიათდება მაღალი შექმნეულობითა და კარგი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებებით. გამოიყენება ბოჭკოს, უწვე კონფირაზს, პლასტიკური მასების წარმოებისათვის.

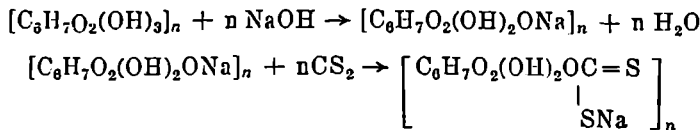
ცელულოზის ნიტრატები მიიღება ცელულოზაზე აზოტმჟავას გოგირდმჟავასთან ნარევის მოქმედებით. რეაქცია შემდეგი ტოლობით მიმდინარეობს:



ნიტრირების პირობების მიხედვით შეიძლება მივიღოთ ეთერიფიკაციის სხვადასხვა ხარისხის მქონე პროდუქტები, რომლებსაც სხვადასხვა გამოყენება აქვთ. ნიტრატს ეთერიფიკაციის მაღალი ხარისხით (აზოტის შემცველობა 11,5—14%)—

პიროქსილის ღენთის წარმოებაში იყენებენ. ნიტრატს, ეთერიფიკაციის ნაკლები ხარისხით (აზოტის შემცველობა 11—12%) — კოლოქსილის, აფსკების, ლაქებისა და პლასტიკური მასების წარმოებაში იყენებენ.

ცელულოზის ქსანტოგენატები ტუტე ცელულოზაზე გოგირდნახშირბადის მოქმედებით მიიღება:



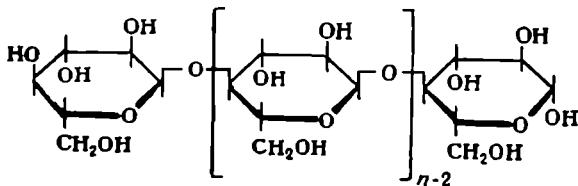
ცელულოზის ქსანტოგენატი, რომლის ჩანაცვლების ხარისხი 0,5-ია, ტუტის განზავებულ ხსნარებში კარგად იხსნება და შუალედური პროდუქტის სახით გამოიყენება ვისკოზური ცელულოზის ბოჭკოს წარმოებაში.

ცელულოზის მარტივი ეთერებიდან მრეწველობაში ფართო გამოყენება ჰპოვეს ცელულოზის მეთილის, ბენზილის (ლაქური დაფარვების წარმოებაში) და კარბოქსიეთილის ეთერებმა. ცელულოზის მარტივი ეთერები ტუტე გარემოში ცელულოზაზე შესაბამისი პალოგენალკილის ან პალოგენალკილარის მოქმედებით მიიღება.

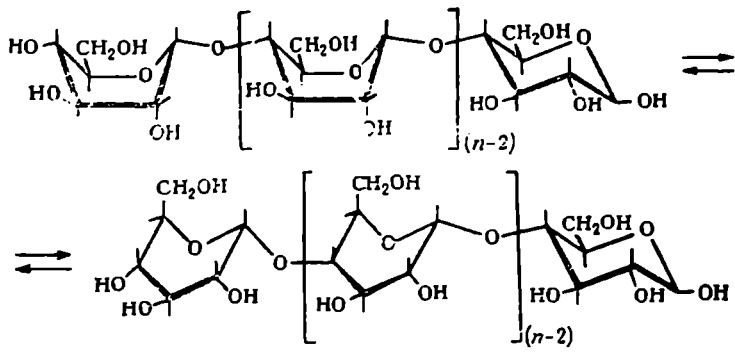
უკანასკნელ წლებში ცელულოზის სხვადასხვა მცირედიანაცვლებული წარმოებულებისა და ცელულოზის კარბოაქვეურ და ჰეტეროაქვეურ პოლიმერებთან დამყნობილი თანაპოლიმერების სინთეზს დიდი ყურადღება ექცევა. ცელულოზის თანაპოლიმერებისაგან და მის საფუძველზე მიღებული დამყნობილი თანაპოლიმერებისაგან შეიძლება მიღებულ იქნას ახალი თვისებებით აღჭურვილი სხვადასხვა პროდუქტები და ნაკეთობები, რაც კიდევ უფრო გააძლიერებს ცელულოზის მასალების გამოყენების დარგებს.

სახამებელი ძალიან ფართოდაა გავრცელებული ბუნებაში; იგი ყველა მარცვლოვანი კულტურისა და კარტოფილის ძირითად შემადგენელ ნაწილს წარმოადგენს.

სახამებელი<sup>3</sup> შედგება ორი პოლისაქარიდისაგან: ამილოზისა და ამილოპექტინისგან. ამილოზა წარმოადგენს ხაზოვან პოლიმერს, რომელიც 1,4-მდვომატობაში α-გლიკოზიდური ბმით დაკავშირებული D-გლუკოპირანოზის ანჰიდრიდისაგან არის შემდგარი.



მაშინ, როდესაც β-გლუკოპირანოზაში C1 კონფორმაციაში ყველა ჰიდროქსილის ჯგუფი ეკვატორიულია, იგივე კონფორმაციაში α-გლუკოპირანოზაში ნახშირბადის პირველ ატომთან ჰიდროქსილი აქსიალურია. მოდელის აგებულება გვიჩვენებს, რომ 1,4-მდგომარეობაში მონოსაქარიდის ორ ნაშთს შორის გლიკოზიდური ბმის წარმოქმნა მხოლოდ იმ შემთხვევაშია შესაძლებელი, როდესაც მის წარმოქმნაში მონაწილე ორივე ჰიდროქსილი ეკვატორიულია. ამიტომ გლუკოპირანოზის ანჰიდრიდებს შორის C1 კონფორმაციაში α-გლიკოზიდური ბმის აგება მეტად გაძნელებული და მცირედ შესაძლებელია. ამილოზის გლუკოპირანოზის ციკლისათვის რივის მიერ შემოთავაზებულია აბაზანის 3B და B1 კონფორმაციები, რომლებიც წონასწორობაში იმყოფება. 3B კონფორმაციაში ყველა ჰიდროქსილი, მათ შორის გლიკოზიდურიც, ეკვატორიულია. B1 კონფორმაციაში ჰიდროქსილი ნახშირბადის მეორე ატომთან აქსიალურია. C1 კონფორმაციაში იმყოფება, ალბათ, ამილოზის მხოლოდ ერთი ბოლო. ანჰიდროგლუკოპირანოზის რგოლი, რომელსაც თავისუფალი გლიკოზიდური ჰიდროქსილი გააჩნია:

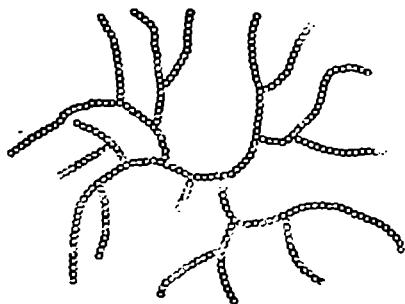


ამილოზის ამგვარი აგებულება მის თვისებებს ძალიან კარგად თანხვედება. ცელულოზისაგან განსხვავებით, ამილოზა უხსნადია სპილენძ-ამიაკის ხსნარში, ხოლო თუკი მას დაემატებთ ტუტეს, ამილოზა ხსნარში გადადის. ამილოზის ხვედრითი ბრუნვა, რომელიც ნეიტრალურ ხსნარში +200° უდრის. ტუტე ხსნარში +155°-დე მცირდება, რაც მხოლოდ ამილოზის გლუკოპირანოზის რგოლის კონფორმაციის ცვლილებით შეიქმნება აიხსნას. რივის ვარაუდობს, რომ ნეიტრალურ გარემოში ამილოზის სტაბილურ კონფორმაციას B1 კონფორმაცია წარმოადგენს, კრისტალური ამილოზა წყალში თითქმის უხსნადია. პოლიმერების ხსნადობის ზოგად კანონზომიერებათა შესაბამისად, ეს, ალბათ, მოლეკულური ჯაჭვების რეგულარულ სტრუქტურასა და მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების დიდ ჯამურ ენერგიაზე მკატყველებს. B1 კონფორმაციაში ანჰიდროგლუკოპირანოზის რგოლის გლიკოლური დაჯგუფების ჰიდროქსილებს შორის მანძილი ისეთია, რომ სპილენძ-ამიაკის კომპლექსის წარმოქმნას იგი ხელს არ უწყობს, ამიტომ

ამილოზა სპილენძ-ამიაკის ხსნარში არ იხსნება. ტუტე გარემოში მკევა აქსიალური ჰიდროქსილი ნახშირბადის მეორე ატომთან დისოცირებას იწყებს, მისი ეფექტური მოცულობა იზრდება და გლუკოპირანოზის ზოგიერთი რგოლი 3B კონფორმაციაში გადადის. 3B კონფორმაციაში ჰიდროქსილი ნახშირბადის მეორე ატომთან ეკვატორიალურია. ავებულების რეგულარობის დარღვევის შემთხვევაში ამილოზა იხსნება, იცვლება მისი ხვედრითი ბრუნვა. 3B კონფორმაციაში ანჰიდროგლუკოპირანოზის გლაკოლური დაჯგუფების ჰიდროქსილებს შორის მანძილი სპილენძ-ამიაკის კომპლექსის წარმოქმნის მათხვენებს პასუხობს. ტუტის კონცენტრირებულ ხსნარში ამილოზის ყველა ელემენტარული რგოლი 3B კონფორმაციაში გადადის, ჯაჭვი კვლავ იძენს რეგულარულ ავებულებას და ამილოზა ხსნარიდან გამოილეკება, ხსნალობას კარგავს (რეტროგრადაციის მოვლენა).

აბაზნის კონფორმაცია, სავარაოის კონფორმაციასთან შედარებით, ნაკლებად მდგრადია, რაც ამილოზის ქიმიურ თვისებებზე ახდენს გავლენას. ამილოზის მკევეური ჰიდროლიზის სიჩქარე ცელულოზის ჰიდროლიზის სიჩქარეზე მეტია მაშინ, როდესაც  $\beta$ -გლიკოზიდებთან შედარებით ყველა  $\alpha$ -გლიკოზიდისათვის დამახასიათებელია ჰიდროლიზისადმი უფრო მაღალი მდგრადობა. შესაძლებელია, რომ ამილოზის სპირალში ადვილად დახვევის უნარი მისი ელემენტარული რგოლის კონფორმაციული თვისებებზეა დაკავშირებული.

ამილოპექტინი განტოტვილი პოლიმერია. მისი ძირითადი ჯაჭვი და გვერდითი ჯაჭვები, რომლებიც მასთან 1,6-მდგომარეობაშია მიერთებული, ამილოზის ანალოგიურადაა აგებული.



ამილოპექტინის აგებულება სქემა

ამილოპექტინის აგებულების სქემა 74-ე ნახაზზეა ნაჩვენები (რგოლებით აღნიშნულია გლუკოპირანოზის ნარჩენები).

ამილოზისა და ამილოპექტინის დაყოფა ემყარება არჩევით ხანალობას, დალექვას ან ადსორბციას. ამილოპექტინი (მოლეკულური წონით 100000—1000000) ძლიერ ჯირჭდება, ხოლო უფრო ნაკლები მოლეკულური წონისა კი — წყალში იხსნება.

გლიკოგენი წარმოადგენს განტოტვილ პოლისაქარიდს, რომელიც თავისი აგებულებით ახლოსაა ამილოპექტინთან.

მისი ძირითადი ჯაჭვი 1,4-მდგომარეობაში  $\alpha$ -გლიკოზიდური ბმებით დაკავშირებული გლუკოპირანოზის ანჰიდრიდებისაგან შედგება. გლიკოგენის მაკრომოლეკულის ძირითადი ჯაჭვი განტოტვების დიდ რიცხვს შეიცავს, რომლებიც მას 1,6-მდგომარეობაში უერთდება. გლიკოგენის მოლეკულური წონა 300000-დან 3000000-მდე იცვლება.

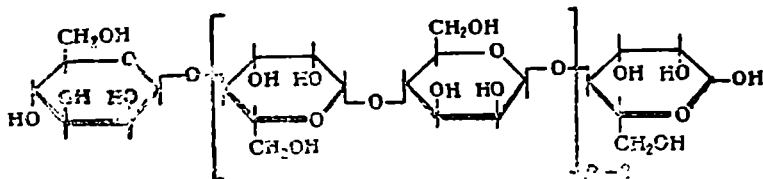


დექსტრანები\* განტოტვილი პოლისაქარბებია, რომლებიც გლუკოზის ნარჩენებისაგანა აგებული და ზოგიერთი მიკროორგანიზმის ცხოველყოფილობის პროდუქტს წარმოადგენს. ანჰიდრო-α-გლუკოპირანოზის ნაშთები ერთმანეთთან ძირითადად 1,6-მდგომარეობაში დაკავშირებული, მაგრამ შეიძლება დაკავშირებული იყოს აგრეთვე 1,3- და 1,4-მდგომარეობაში. წარმოქმნის პირობების მიხედვით დექსტრანები ერთმანეთსაგან განსხვავდება ბმის ტიპით, განტოტვის ხარისხითა და მოლეკულური წონით.

დექსტრანების წარმოებულებს, რომლებსაც სივრცითი სტრუქტურა აქვთ (ეფადექსები). იყენებენ როგორც მოლეკულურ საცრებს პოლიმერების ფრაქციონირებისათვის.

დექსტრანის ნაწილობრივი ჰიდროლიზის პროდუქტს 70000 მოლეკულური წონით 10% იანი ხსნარის სახით სისხლის პლაზმის შემცვლელად იყენებენ.

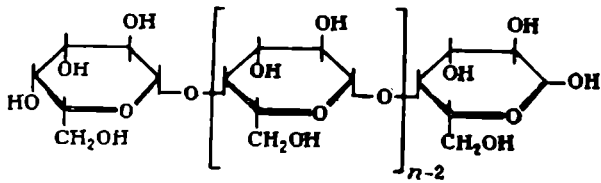
ბევრი მკვანარეული მასალა შეიცავს მანანებს. ისინი წარმოადგენენ მერქანში ცელულოზას თანამგზავრებს, ქვს თხილსა და საცობო საფენარში დიდი რაოდენობითა; მანანებს აგებულება, რომლებიც ბუნებაში გვხვდება, სხვადასხვაა. საფუარისაგან და სხვა გზით მიღებულ მანანებს, როგორც წესი, განტოტვილი სტრუქტურა და სხვადასხვა ტიპის ბმები გააჩნიათ. ქვის თხილის მანანს ხაზოვანი აგებულება გააჩნია. მისი მოლეკულა 1,4 მდგომარეობაში β-გლიკოზიდური ბმებით დაკავშირებული ანჰიდრო-D-მანოპირანოზისაგან არის აგებული:



გალაქტანის შეღის პექტინური ნივთიერებებს შედგენლობაში და მკვანარეულ სამყაროში ფართოდაა გავრცელებული. ზოგიერთ წყალმცენარეში გვხვდება გალაქტანები, რომლებაც გოგრაღმეით ნაწილობრივ ეთერაფიცირებულია. მათ მიეკუთვნება, მაგალითად, აგარ-აგარი.

ყველაზე კარგადაა შესწავლილი ხანქოლას თესლისაგან მიღებული გალაქტანა. მას აქვს ხაზოვანი აგებულება და β-გლიკოზიდური ბმებით 1,4-მდგომარეობაში დაკავშირებული ანჰიდრო-D-გალაქტოპირანოზებისაგანა აგებული:

\* დექსტრანებმა თავისი სახელი იღო მათგან, ვინც სივრცითად დექსტრა-მარჯვენა, რადგანაც ისინი პოლარისაციის სიბრტყეს მარჯვნივ ძლიერ აბრუნებენ.

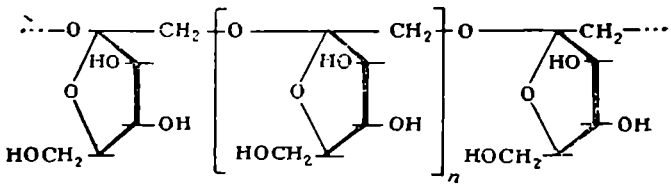


გალაქტანის მოლეკულური წონაა 30000, იგი წყალში კარგად იხსნება.

გალაქტანის, ისევე როგორც მანანის, ელემენტარული რგოლის კონფორმაციაზე არაერთი მონაცემები არ არის. ცელულოზისა და ამილოზის ელემენტარული რგოლის კონფორმაციის ზოგადი წარმოდგენების საფუძველზე შეიძლება ვიწინასწარმეტყველოთ, რომ მანოპირანოზა და გალაქტოპირანოზა შედიან შესაბამისი პოლისაქარიდების შედგენილობაში აბაზანის კონფორმაციაში. გალაქტოზაში სავარძლის C1 კონფორმაციაში ნახშირბადის მეოთხე ატომთან მყოფი ჰიდროქსილი, რომელიც მონაწილეობს გლიკოზიდურ ბმაში, აქსიალურია ამიტომ, როგორც უკვე იყო აღნიშნული (გვ. 409), ამ კონფორმაციაში გლიკოზიდური ბმა არ შეიძლება იყოს წარმოქმნილი. გალაქტანის ელემენტარული რგოლი უნდა იმყოფებოდეს აბაზანის კონფორმაციაში, რომელშიც ჰიდროქსილები ნახშირბადის პირველ და მეოთხე ატომებთან ეკვატორიულებია, მანოზისათვის C1 კონფორმაციაში უმდგრადობის ფაქტორების დიდი რიცხვის გამო, უფრო მდგრად კონფორმაციას, ალბათ, აბაზანის კონფორმაცია წარმოადგენს.

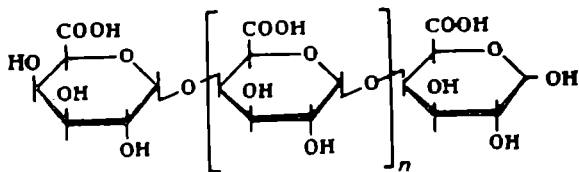
ამრიგად, ყველა ცნობილ ზაზოვან პოლისაქარიდს შორის, რომლებშიც ანჰიდროჰექსოზები 1,4-მდგომარეობაშია დაკავშირებული (ცელულოზა, ამილოზა, მანანი, გალაქტანი), მხოლოდ ცელულოზის ელემენტარული რგოლი იმყოფება პირანოზის რგოლისათვის ყველაზე მდგრად სავარძლის C1 კონფორმაციაში, ყველა სხვა პოლისაქარიდში ელემენტარული რგოლები იმყოფება, ალბათ, აბაზანის კონფორმაციაში. შესაძლებელია, ამით უნდა აიხსნას ცელულოზის განსაკუთრებული თვისებები, რომლებიც მას პოლისაქარიდების მთელი რიგისაგან გამოყოფს.

ფ რ უ ქ ტ ო ზ ა ნ ე ბ ი — ზოგიერთი მცენარის სარეზერვო პოლისაქარიდებია, რომლებიც ძირითადად ბოლქვში გვხვდება. ფრუქტოზანების ერთ-ერთი წარმომადგენელი, რომლის სტრუქტურა საკმაოდ კარგადაა შესწავლილი, მიწავაშლას იწულებია. ინულინი პოლამერია, რომელიც 1,2-მდგომარეობაში დაკავშირებული ანჰიდროფრუქტოფურანოზის რგოლებისაგანაა აგებული:



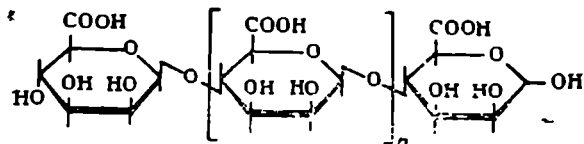
ინულინის მოლეკულური წონაა 5000—6000. იმის გამო, რომ ფრუქტოზა ინულინში შედის ფურანოზულ ფორმაში, იგი ძალიან ადვილად ჰიდროლიზდება.

პოლიფროქტოზები სკემოდ ფართოდაა გავრცელებული მცენარეულ სამყაროში. პექტინმევა ანჰიდროგალაქტურონმევას პოლიმერია 1,4-მდგომარეობაში  $\alpha$ -გლიკოზიდური ბმებით:



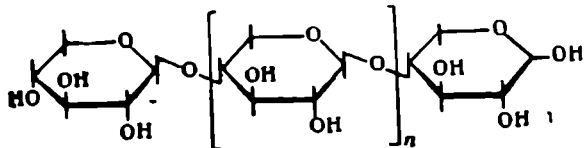
შედის პექტინური ნივთიერებების შედგენილობაში.

ალგინმევა ანჰიდრომანტრონმევას პოლიმერია 1,4-მდგომარეობაში  $\beta$ -გლიკოზიდური ბმებით



დიდი რაოდენობითაა ზღვის წყალმცენარეებში და იყენებენ წყალში ხსნადი ბოქვების მისაღებად, აგრეთვე საკონდიტრო მრეწველობაში.

ქსილანი ყველაზე ფართოდ გავრცელებული პენტოზანია. ცელულოზასთან ერთად შედის მერნის შედგენილობაში და სიმინდის ხვითში, მზესუმზირას ჩენჩოსა და სხვა სასოფლო-სამეურნეო ნარჩენებში დიდი რაოდენობითაა. იმისდა მიხედვით, თუ რისგანაა გამოყოფილი ქსილანი, მას აქვს სხვადასხვა სტრუქტურა. ჩალისაგან მიღებული ქსილანის ძირითადი ჯაჭვი 1,4-მდგომარეობაში  $\beta$ -გლიკოზიდური ბმებით დაკავშირებული ანჰიდრო-D-ქსილოპირანოზისაგანაა აგებული.

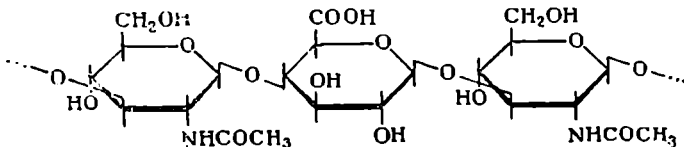


ქსილანს ფურფუროლისა და ქსილიტის მისაღებად იყენებენ.

პეტეროპოლისაქარიდები—ორი ან უფრო მეტი სხვადასხვა მონოსაქარიდის თანაპოლიმერები—მცენარეულ და ცხოველურ სამყაროში ძალიან

ფართოდაა გავრცელებული. ცხოველებისა და ადამიანის ორგანიზმში ისინი, როგორც წესი, გვხვდება კომპლექსში სხვა ბიოპოლიმერებთან — ცილებთან ან ლიპიდებთან და ძალიან პასუხსაგებ, მრავალრიცხოვან ფუნქციებს ასრულებენ.

გიალურონმეჯავას შეიცავს შენეარტოებელი ქსოვილები, სისხლძარღვების კედლები, თვალის მინისმაგვარი სხეული, კანი. იგი დიდ როლს ასრულებს ბაქტერიების შეღწევისაგან ორგანიზმის დაცვადად. გიალურონმეჯავა გლუკურონმეჯავისა და N-აცეტილგლუკოზამინის ნაშთებისაგანაა აგებული:



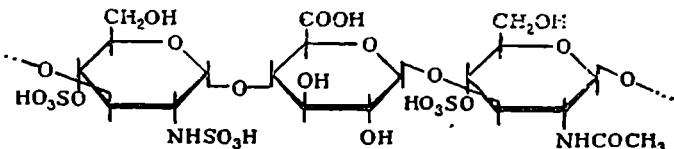
მკაცრ პირობებში ჰიდროლიზისას იგი გლუკურონმეჯავად და გლუკოზამინად იშლება, შედარებით რბილ პირობებში გამოიყოფა დისაქარიდი — გლუკურონაღო-1,4-N-აცეტილგლუკოზამინი.

გიალურონმეჯავას წყალხსნარს ძალიან მაღალი სიბლანტე გააჩნია.

ქონდროიტინსულფატი ცილასთან კომპლექსში ხრტილის ქსოვილის საფუძველს შეადგენს. იგი პოლისაქარიდის მეჯავა სულფატს წარმოადგენს, რომელშიც სულფატური ჯგუფები N-აცეტილგალაქტოზამინის ნახშირბადის მეექვსე ატომთანაა დაკავშირებული.

ქონდროიტინსულფატის მ.აღეკულური წონაა 200000—300000. ქონდროიტინსულფ.ტს ძლიერი მეჯავა თვისებები გააჩნია და ცილასთან ოქსიამონომეჯავების (სერინი და ტრეონინი) მეშვეობით ო-გლიკოზიდური ბმებითაა დაკავშირებული.

გეპარინი ორგანიზმში პასუხსაგებ ფუნქციას ასრულებს; წარმოადგენს სისხლის ანტიკოაგულანტს. მისი, როგორც ანტიკოაგულანტის მოქმედება იმაში მდგომარეობს, რომ იგი ადვილად აბამს ცილა-ფერმენტს და აძნელებს ნივთიერების წარმოქმნას, რომელიც იწვევს სისხლის შედედებას (ტრომბიზს). იგი გვხვდება სისხლში, ლეიძლში, ფილტვებში, კუნთებში. გეპარინი გლუკურონმეჯავასა და გლუკოზამინის (რომელიც ნახშირბადის მეოთხე ატომთან სულფატურ, ხოლო ნახშირბადის მეორე ატომთან კი — სულფამიდურ ჯგუფებს შეიცავს) ნაშთებისაგანაა აგებული:



გეპარინის მოლეკულური წონა 17000—20000. იგი აკრეთვე დაკავშირებულია ცილასთან ოქსიამინომჟებების (სერინი, ტრეონინი) მეშვეობით ო-გლუკოზიდური ბმებით.

**რთული პოლიეთერები.** ტენიკაში ყველაზე უფრო დიდი გამოყენება აქვთ არომატულ პოლიეთერებს, რომლებიც გლუკოლებსა და არ.მ.ტული მ ავებისგან (უმთავრესად ფთალმჟავისგან) მირდება. აღიფატური პოლიეთერება, დნობის დაბალი ტემპერატურისა და არასაკმარისი ვიმიური მდგრადობის გამო ნარეწელობაში მხოლოდ შეზღუდულად გამოიყენება.

აღიფატური პოლიეთერები დნება უფრო დაბალ ტემპერატურაზე, ვიდრე პოლიმერიზაციის იგივე ხარისხის ნახშირწყალბადები, თუმცა ეთერული ბმის პოლარულ ხასიათს უნდა გაეზარდა მოლეკულათშორისი ურთიერთმდებება: ამავ დროს პოლიეთილენის დნობის ტემპერატურაა 120°C, ხოლო პოლიმერიზაციის შესაბამისი ხარისხის მონე სხვადასხვა პოლიეთერების დნობის ტემპერატურა 45—90°C ზღვრებში მერყუობს.

ჩაქეში ეთერული ბმების რიცხვის გადიდებით პოლიეთერის დნობის ტემპერატურა მცირდება:

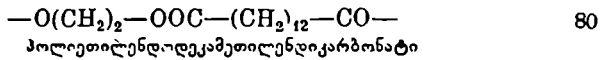
	დნობის ტემპერატურა °C
$[-O(CH_2)_3OOC(CH_2)_6CO-]_n$	75
პოლიტრიმეთილენბენზენატო	
$[-O(CH_2)_3OOC(CH_2)_2CO-]_n$	52
პოლიტრიმეთილენსუციინატო	

გამონაკლისს წარმოადგენს პოლიეთილენსუციინატი, რომელიც 108°C-ზე დნება.

ეთერული ბმების წყევით გამწვეული დნობის ტემპერატურის დაწევა, ალბათ, ჩაქვის მოქნილობის გადიდებით არის გამოწვეული.

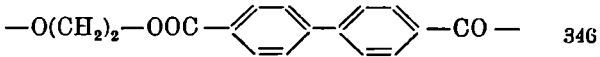
პოლიეთერის ძირითად ჩაქეში არომატული ჩვეულების შეყვანას მიყვევართ დნობის ტემპერატურის მკვეთრ გადიდებაზე:

	დნობის ტემპერატურა °C
$-O(CH_2)_2-OOC-(CH_2)_6-CO-$	45
პოლიეთილენსუბერონატო	
$-O(CH_2)_2-OOC-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-CO-$	264
პოლიეთილენტერფთალატი	
$-O(CH_2)_6-OOC-(CH_2)_2-CO-$	57
პოლიპექსამეთილენსუციინატი	
$-O-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-OOC-(CH_2)_2-CO-$	300
პოლიფენილენსუციინატი	



პოლიეთილენდოდეკაჰექსილენდიკარბონატი

80

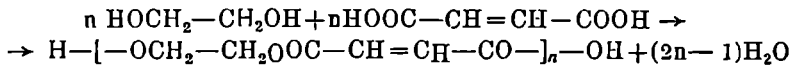


პოლიეთილენდიფენილდიკარბონატი

346

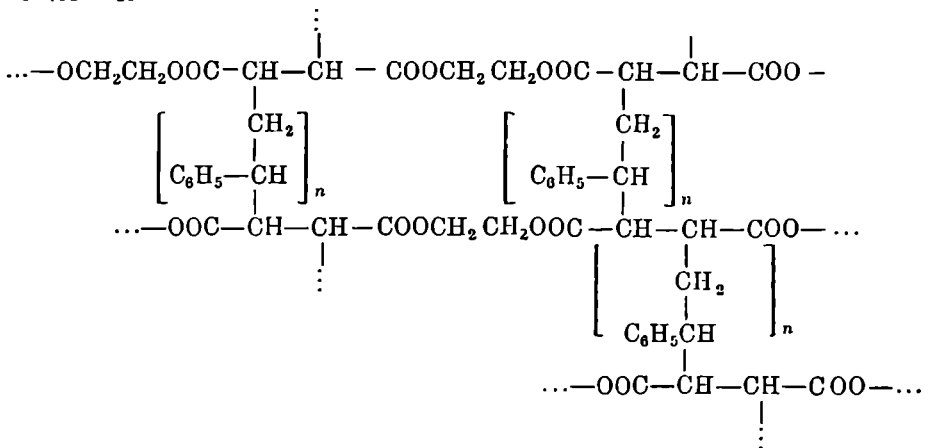
უნდა ვივარაუდოთ, რომ პოლიეთერებში არომატული ბირთვების შეყვანის გამო დნობის ტემპერატურის გადიდება ჯაჭვის სიხისტის გადიდებით უნდა იყოს გამოწვეული.

ალიფატური პოლიეთერებიდან უკანასკნელ წლებში დიდი გამოყენება პპოვს უჭერმა ოლიგოეთერებმა, რომლებსაც გლიკოლებისა და უჯერა მეთაუებისაგან, უმთავრესად მალეინის, ფუმარისა და იტაკონის მეთაუებისაგანღებულობენ:



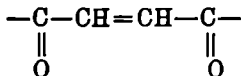
აღნიშნული ოლიგოეთერები სამგანზომილებიანი ბლოკთანაპოლიმერების მისაღებ ნედლეულს წარმოადგენს, თანაც გარდიგარდმო ბმები პოლიეთერის ორმაგ ბმასთან ეთილენური ნახშირწყალბადების მიერთებით წარმოიქმნება.

მაგალითად, უჯერი ოლიგოეთერის სტიროლთან ურთიერთქმედებით პოლიმერიზაციის ინიციატორის თანამყოფობისას წარმოიქმნება სივრცით სტრუქტურირებული ბლოკთანაპოლიმერი, რომლის აგებულება შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სქემით:

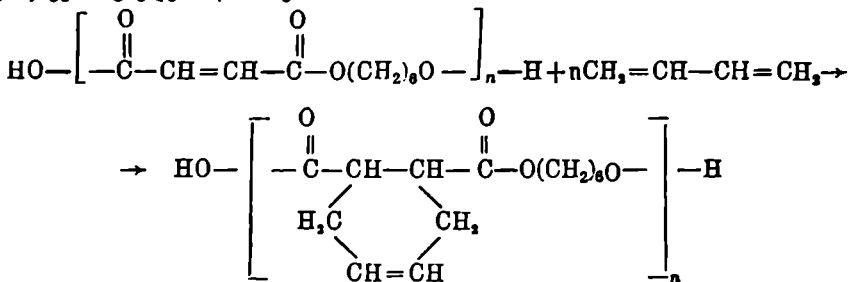


ამგვარი პოლიმერები უღნობი, უხსნადი, მეტად თერმომედეგი არიან; იყენებენ პლასტიკური მასების მრეწველობაში, უმთავრესად მინის ბოჭკოსთან შეხამებით (მინაპლასტები).

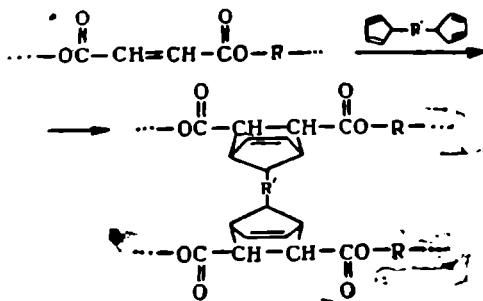
უჯერ პოლიეთერებში ორმაგი ბმა დიენოფილურია:



ამიტომ ამგვარი პოლიეთერები დიენური სინთეზის რეაქციაში ადვილად შედიან და ჯაჭვში ციკლებს წარმოქმნიან:

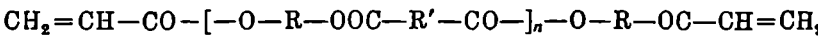


ბის-დიენურ ნაერთებთან ურთიერთქმედებისას ბადისებური პოლიმერები წარმოიქმნება:



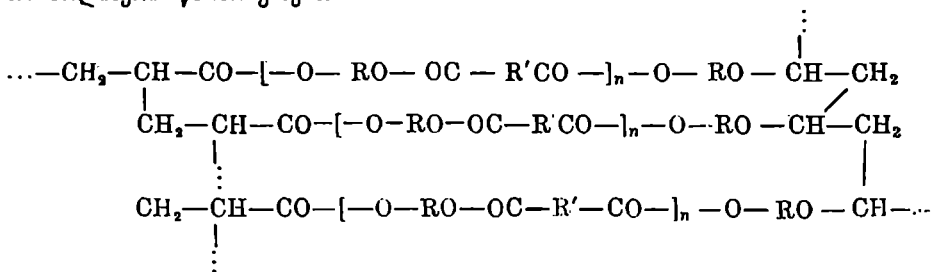
ამგვარი გზით უჯერი პოლიეთერების საფუძველზე შეიძლება მიღებულ იქნას ახალი სხვადასხვაგვარი პოლიმერი.

სიერციითი ბლოკთანაპოლიმერები შეიძლება მიღებულ იქნას აგრეთვე ოლიგოეთერების საფუძველზე, რომლებიც ბოლო უჯერ რგოლებს შეიცავენ, მაგალითად:



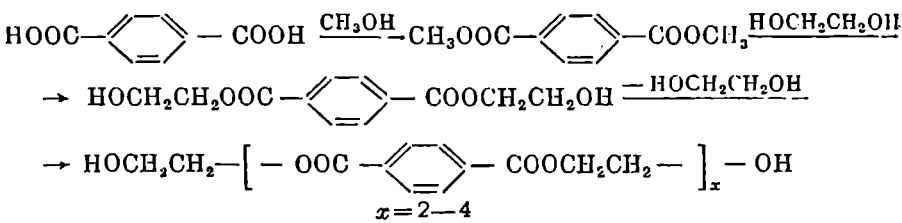
ასეთი ტიპის ოლიგოეთერებს ღებულობენ გლიკოლის პოლიკონდენსაციით ალიფატურ ან არომატულ დაკარბონქვესთან, აკრილმეჯას ან მისი წარმოებულების თანამყოფობისას, რომელთა რაოდენობა განსაზღვრავს ოლიგოეთერის მოლეკულურ

წონას. მოლეკულის ბოლოებზე უჯერი ჯგუფების შემცველი ოლიგომერები შემდგომ პოლიმერიზდებიან ინიციატორის თანამყოფობისას, რომლის შედეგად სივრცითი პოლიმერი წარმოიქმნება:

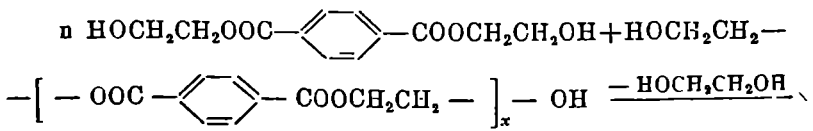


ბლოკთანაპოლიმერების სინთეზის ეს მეთოდი პირველად ა. ა. ბერლინის მიერ იქნა დამუშავებული. სხვადასხვა პოლიოლებისა და მჟავების გამოყენებით, აგრეთვე ოლიგომერების ქპოლიმერიზაციის ხარისხის ცვლილებით შეიძლება ბლოკთანაპოლიმერების თვისებები ფართო ზღვრებში ცვალათ. ასეთ პოლიმერებს მრეწველობაში იყენებენ, როგორც დამცავ დაფარვებს, წებოებს, არმირებულ პლასტიკებს, საიზოლაციო მასალებს.

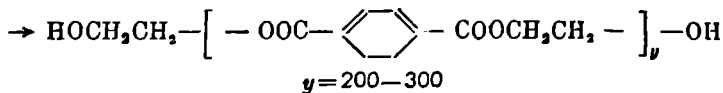
ხაზოვანი არამატული პოლიეთერებთან სამრეწველო მასშტაბით დებულობენ პოლიეთილენტერეთალატს. ამ პოლიმერისაგან დანზადებულ ბოჰკოს საბჰოთა კაენრში უშვებენ ლვსანის სახელწოდებით, ინგლისში—ტერილენის სახელწოდებით, ანუ-ში კი—დაკრონის და ა. შ. გამოსავალ პროდუქტებს პოლიეთილენტერეთალატის სინთეზისათვის წარმოადგენს ტერეთალმჟავა და ეთილენგლიკოლი. ტერეთალმჟავას გაწმენდის სინჯლის გამო თავიდან აწარმოებენ მეთანოლით მის ეთერფიკაციას, მიღებულ დიმეთილტერეთალატს გადაეთერებენ ეთილენგლიკოლით (ამ პროცესს თან ახლავს ნაწილობრივი პოლიკონდენსაცია):



შემდეგ ატარებენ შემდგომ პოლიკონდენსაციას:



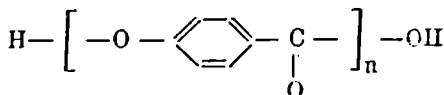




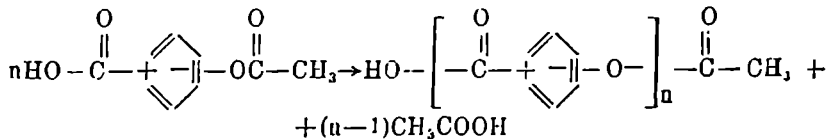
გადაეთერებისა და პოლიკონდენსაციის სიჩქარე იზრდება ისეთი კატალიზატორების თანამყოფობისას, როგორცაა მაგნიუმისა და ნატრიუმის ალკოჰოლატები, ტყვიის ჟანგი, თუთიის ბორატი.

პოლიეთილენტერეფთალატი 264°C-ზე დნება. მას ახალითებს კარგი ტენდია შექმედება და ძალიან მალე ითერმოდეგრება. მიუხედავად ეთერული ბმის ქიმიური ზემოქმედებისადმი მგრძობიერებისა, პოლიეთილენტერეფთალატისაგან დამზადებული ნაკეთობები მყავების, ტუტეებისა და დამჟანგველების მოქმედების მიმართ მდგრადია, რაც ფიზიკური სტრუქტურის თავისებურებებითა და პოლიმერის შიგნით რეაგენტების დიფუზიის სიძნელით უნდა აიხსნას. პოლიეთილენტერეფთალატს სინთეზური ბოჭკოებისა და პლასტმასების წარმოებისათვის იყენებენ. პოლიეთერები, რომლებიც ეთილენგლიკოლისა და ო-და მფთალმჟავებისაგანაა მიღებული, ლაქების დასამზადებლად გამოიყენება.

**პოლიოქსიბენზოატები**

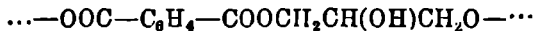


მიღება აცეტოქსიბენზომეფას მაგნიუმის კატალიზატორთან ნდნობში პოლიკონდენსაციით 200°C-ზე. შემდეგ კი მუარ ფაზაში 300°C-ისას:

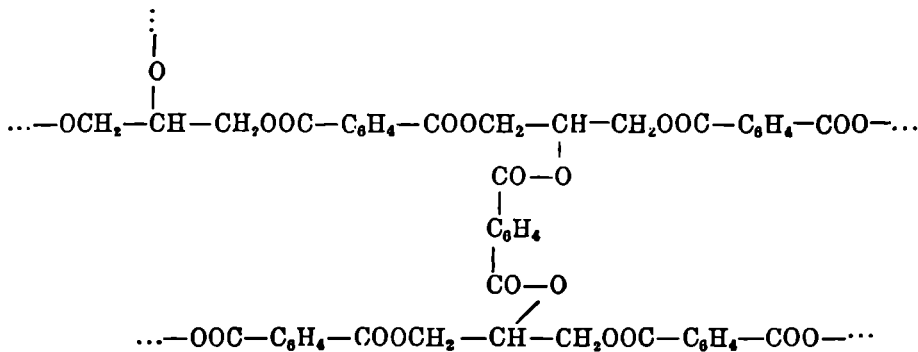


პოლიმერის დნობის ტემპერატურა 400°C-ზე მაღალია, მისი მოლეკულური წონა ~20000; ჟანგვის მიმართ მდგრადია, მაგრამ ჰიდროლიზისადმი არამდგრადია. ოქსიბენზომეფავთა ნარევისაგან მიღებული პოლიმერისაგან შეიძლება ბოჭკოსა და აფსკის ფორმირება. მიღებული აფსკები თავისი თვისებებით პოლიკარბონატებსაგან დაზადებულ აფსკებს ემსგავსება.

სივრცითი აგებულების არომატული პოლიეთერებიდან ყველაზე დიდი ტექნიკური მნიშვნელობა აქვთ გლიფთალური პოლიმერებს. მათ დებულობენ ფთალის ანჰიდრიდის გლიცერინთან პოლიკონდენსაციით. რეაქცია რამდენიმე სტადიად მიმდინარეობს. ფთალის ანჰიდრიდისა და გლიცერინის ეკვიმოლეკულური რაოდენობების ურთიერთქმედებისას თავდაპირველად რეაქციაში შედის შედარებით უფრო მაღალი რეაქციის უნარის მქონე გლიცერინის პირველადი ჰიდროქსილის ჯგუფები, რის შედეგად წარმოიქმნება ხაზოვანი პოლიგლიცეროფთალატი:



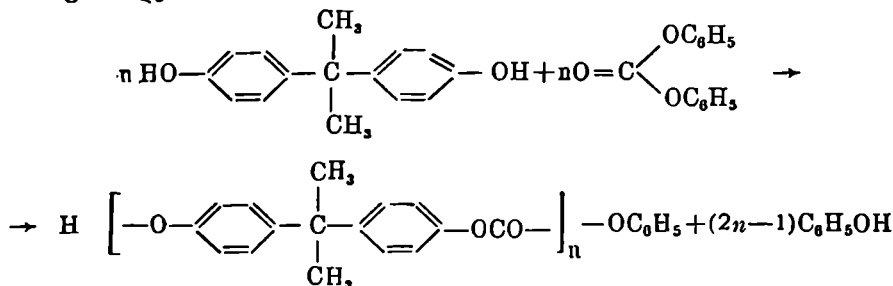
ფთალის ანჰიდრიდის ქარბ რაოდენობასთან შემდგომი ვახურებით მიიღება სიერციითი აგებულების პოლიეთერი:



გლიფთალურ პოლიმერებს ფართოდ იყენებენ სხვადასხვა დანიშნულების ლაქების, აგრეთვე ელექტროსაიზოლაციო მასალების დასამზადებლად.

პოლიკარბონატები — ფენოლებისა და ნახშირმჟეკას პოლიეთერები დიფენილქსიმეთილენების წარმოებულების დიფენილკარბონატთან პოლიკონდენსაციით მიიღება.

დიფენილპროპანის დიფენილკარბონატთან პოლიკონდენსაციით პოლიკარბონატი მიიღება:



პოლიკარბონატს, რომელსაც აშუ უშვებენ ლექსანის მარკით, აქვს დნობის ტემპერატურა 267°C, სიმკვრივე 1,2 გ/სმ<sup>3</sup>. იგი იხსნება ქლორირებულ ნახშირწყალბადებში, ჯირჯვდება არომატულ ნახშირწყალბადებში, წყლის, განზავებული მინერალური და ორგანული მჟავების მოქმედებისაღმე მდგრადია, ტუტეებით ნელა ჰიდროლიზდება.

პოლიკარბონატებს ახასიათებთ განსაკუთრებით მაღალი სიმტკიცე დარტყმაზე. თუ დარტყმისაღმე ცელულოზის აცეტატის სიმტკიცეს 1-ად მივიღებთ, მაშინ

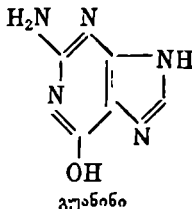
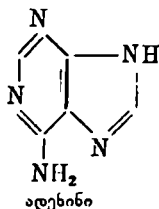
ნაილონისათვის იგი 5-ის ტოლი იქნება, ტერილენისათვის—6, ხოლო ლექსანისათვის კი—40.

პოლიკარბონატებისაგან ამზადებენ დეტალებს ზელსაწყო- და მანქანათმშენებლობაში.

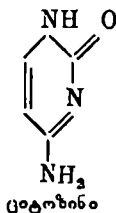
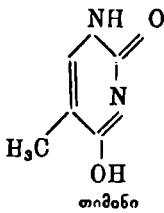
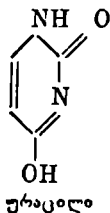
ნუკლეინმჟავებს \* პოლიეთერებს შორის განსაკუთრებული ადგილი უკავიათ. ისინი მიეკუთვნება ბუნებრივ ბიოლოგიურად აქტიურ მაღალმოლეკულურ ნაერთებს (ბიოპოლიმერებს) და სასიცოცხლო პროცესებში განსაკუთრებით მნიშვნელოვან ფუნქციებს ასრულებენ. ცილების ბიოსინთეზსა და ორგანიზმის მემკვიდრეობითი ნიშნების გადაცემაში ნუკლეინმჟავები უშუალო მონაწილეობას ღებულობენ.

ნუკლეინმჟავათა<sup>5</sup> შედგენილობაში შედის პენტოფურანოზები—D-რიბოზა ან D-2-დეოქსირიბოზა, პურინისა და პირიმიდინის ფუძეები და ფოსფორმჟავა.

ფუძეებიდან ნუკლეინმჟავათა შედგენილობაში ყველაზე ხშირად გვხვდება პურინის ორი ფუძე (ადენინი და გუანინი):

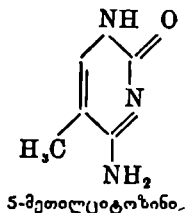
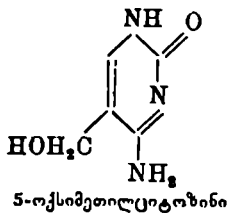


და პირიმიდინის სამი (ურაცილი, თიმინი და ციტოზინი) ფუძე:

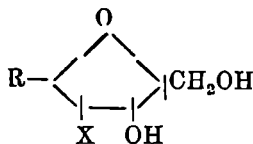


იმეათად და განსაკუთრებით მცირე რაოდენობით ნუკლეინმჟავათა შედგენილობაში შედის 5-მეთილციტოზინი, 5-ოქსიმეთილციტოზინი და ზოგიერთი სხვა ფუძე.

\* ნუკლეინმჟავები პირველად გამოყო მიშერმა ცხოველური უჯრედის ბირთვისაგან (nucleus), საიდანაც წარმოდება მისი სახელწოდება.



ნუკლეინმჟავებს საფუძვლად უდევთ ნუკლეოზიდები, რომლებიც შედგება პენტოზებისა და ფუძისაგან, რომელიც მასთან ნახშირბადის პირველი ატომის მეშვეობით დაკავშირებულია N-გლიკოზიდური ბმით. ნუკლეოზიდები, რომელთა შედგენილობაში შედის D-რიბოზა, რიბოზონუკლეოზიდები ეწოდებათ; ნუკლეოზიდები, რომლებიც აგებულია D-2-დეზოქსირიბოზის მონაწილეობით, დეზოქსირიბონუკლეოზიდებს ეწოდებიან:

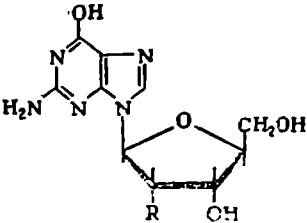
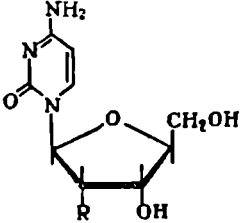
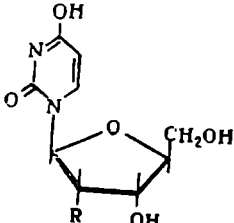
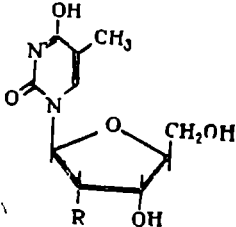


რიბონუკლეოზიდი: R—ფუძე (ადენინი, გუანინი, ციტოზინი, ურაცალი); X—ჰიდროქსილის ჯგუფი.  
 დეზოქსირიბონუკლეოზიდი: R—ფუძე (ადენინი, გუანინი, ციტოზინი, თიმინი); X—წყალბადი.

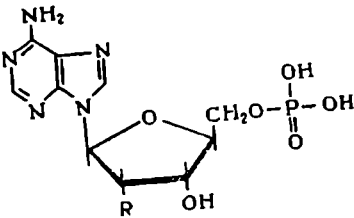
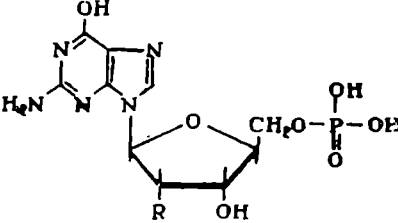
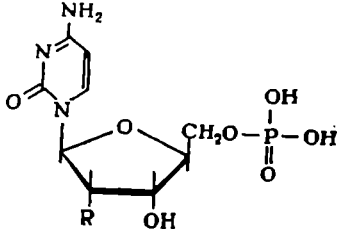
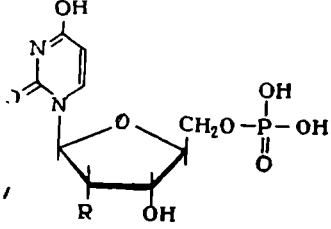
ცხრილი 18

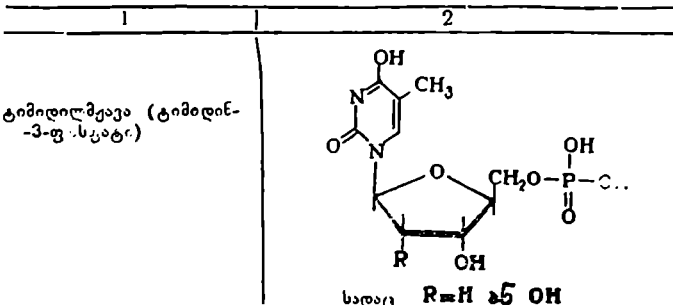
ნუკლეოზიდები, რომლებიც ყველაზე ხშირად გვხვდება ნუკლეინმჟავებში

სახელწოდება	ფორმულა
1	2
ადენინი	

1	2
გუანოზინი	
ციტოზინი	
ურაცილი	
ტჰიმილი	 <p data-bbox="518 1194 667 1226">R = H ან OH</p>

ნუკლეოტიდები, რომლებიც ყველაზე ხშირად გვხვდება ნუკლეინმჟავებში

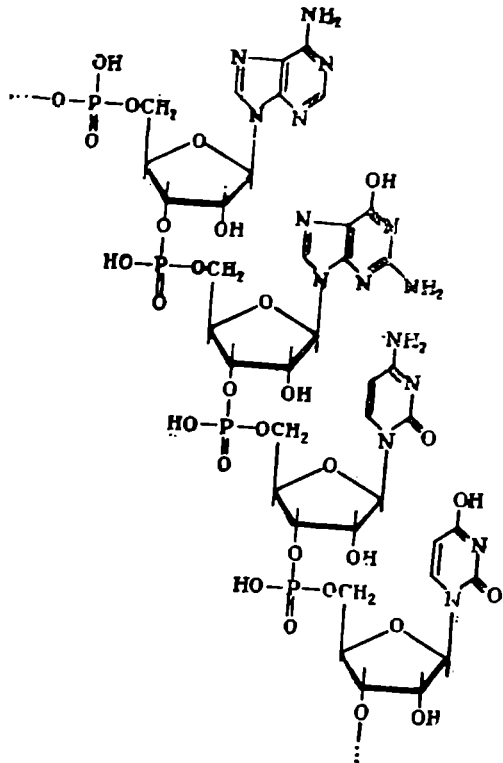
სახელწოდება	ფორმულა
1	2
<p>ადენილმჟავა (ადენოზინ-3-ფოსფატი)</p>	
<p>გუანილმჟავა (გუანოზინ-3-ფოსფატი)</p>	
<p>ციტაილმჟავა (ციტოზინ-3-ფოსფატი) <del>ციტოზინ-3-ფოსფატი</del></p>	
<p>ურაილმჟავა (ურაილ-3-ფოსფატი)</p>	



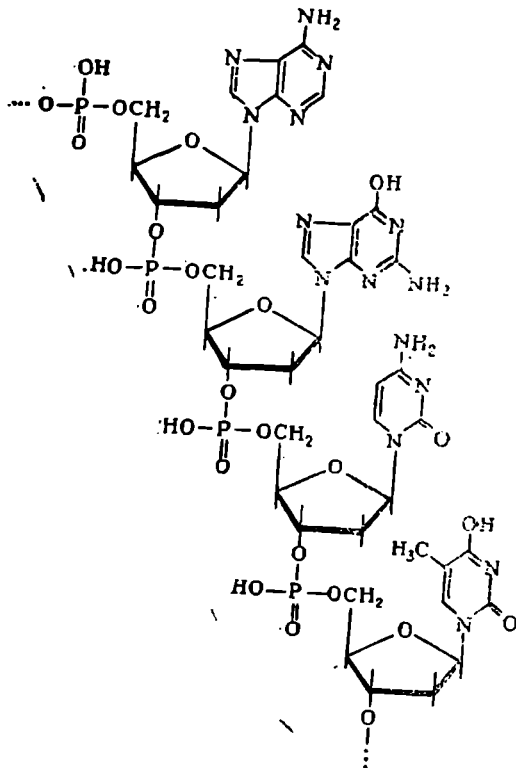
ნუკლეოზიდების სახელწოდება ფუძის სახელწოდებისაგან წარმოიქმნება. ასე მაგალითად, ადენინის ნუკლეოზიდს ადენოზინს უწოდებენ, გუანინის ნუკლეოზიდს — გუანოზინს შესაბამისი თავსართით რიბო- ან დეოქსირიბო. ნუკლეოზიდები, რომლებიც ყველაზე ხშირად გვხვდება ნუკლეინმჟავებში, მოყვანილია ცხრილში 18.

რიბონუკლეინმჟავები (შემოკლებულად რნმ) რიბონუკლეოზიდებისაგანაა აგებული, რომლებიც 3,5-მდგომარეობაში რთულეთერული ბმებით დაკავშირებულია ფოსფორმჟავასთან. დეოქსირიბონუკლეინმჟავები (რომლებსაც შემოკლებულად უწოდებენ დნმ) აგებულია დეოქსირიბონუკლეოზიდებისაგან, რომლებიც აგრეთვე 3,5-მდგომარეობაში რთულეთერული ბმებით ფოსფორმჟავასთანაა დაკავშირებული. ამის გამო ნუკლეინმჟავები პოლიეთერების კლასს მიეკუთვნება.

რიბონუკლეინმჟავა (რნმ)



დეზოქსირიბონუკლეინმჟავა (დნმ)



ამრიგად ნუკლეინმჟავები შეიძლება განვიხილოთ, როგორც ნუკლეოზიდების მონოფოსფორმჟავა ეთერების კონდენსაციის პროდუქტები, რომლებსაც შესაბამისად რიბონუკლეოტიდებს ან დეზოქსირიბონუკლეოტიდებს უწოდებენ (ცხრილი 19). ამიტომ ნუკლეინმჟავები პოლინუკლეოტიდების საერთო სახელწოდებითაა გაერთიანებული.

ყოველი ნუკლეინმჟავას შედგენილობაში შედის ოთხი ტიპის ფუძე, რნმ-ს შედგენილობაში — ადენინი, გუანინი, ციტოზინი და ურაცილი, ხოლო დნმ-ს შედგენილობაში კი — ადენინი, გუანინი თიმინი და ციტოზინი. ციტოზინი ზოგიერთ შემთხვევაში შეიძლება იყოს შეცვლილი 5-მეთილციტოზინით ან 5-ოქსიმეთილციტოზინით. აქედან გამომდინარე, ნუკლეინმჟავები შესაბამისად ოთხი ნუკლეოტიდის თანაპოლიმერს წარმოადგენს. ნუკლეინმჟავები ხაზოვანი პოლიმერებია. მათი მოლეკულურა წონა ძალიან ფართო ზღვრებში მერყეობს — დაახლოებით ათეული ათასიდან რამდენიმე მილიონამდე.



ცხოველურ და მცენარეულ ორგანიზმებში რნმ-ს და დნმ-ს უზარმაზარო რიცხვია, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდება ნუკლეოტიდების თანმიმდევრული მონაცვლეობით. ამ მონომერული ერთეულების შესაძლო კომბინაციების რიცხვით შედარებით დაბალმოლეკულურა ნუკლეინმჟავებისათვისაც კი უსაზღვროდ დიდია.

ნუკლეინმჟავების ზოგადი სტრუქტურა მკაცრადაა დადგენილი. ნუკლეინმჟავები ჰიდროლიზისას შესაბამის ნუკლეოტიდებად იშლება. ფოსფორმჟავასთან რიბოზის ბმის ადგილი შერჩევითი ჰიდროლიზის შემწეობითაა დადგენილი, ამ დროს, ფერმენტის ბუნების მიხედვით, ნუკლეოზიდ-5' მონოფოსფატი ან ნუკლეოზიდ 3'5'-დიფოსფატი ან ნუკლეოზიდ-3'-მონოფოსფატი მიიღება. აქედან გამომდინარეობს, რომ ნუკლეინმჟავებში რიბოზის ნაშთები ფოსფორმჟავასთან 3,5-მდგომარეობაშია დაკავშირებული. ფუძეების ბუნება ნუკლეოტიდების ჰიდროლიზის პროდუქტებში მათი იდენტიფიკაციის გზითაა დადგენილი. და ბოლოს, ნუკლეინმჟავები, როგორც ერთფუძიანი მჟავები, იტიტრება. ეს იმაზე მიგვითითებს, რომ ფოსფორმჟავას ორი ჰიდროქსილი რიბოზის ორ ნაშთთანაა დაკავშირებული.

გაცილებით უფრო რთულია ნუკლეინმჟავათა პოლიმერულ ჯაჭვში ნუკლეოტიდების თანმიმდევრობის განსაზღვრა. ეს საკითხი, რომელიც განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ნუკლეინმჟავების ბიოლოგიური როლის შემდგომი შესწავლისათვის, ჯერჯერობით არასაკმარისადაა დამუშავებული. ამ პრობლემის გადაწყვეტისათვის აუცილებელია ნუკლეინმჟავების მაკრომოლეკულების გახლეჩის არჩევითი მეთოდების ძიება, რაც სადღესოდ ამ კლასის ნაერთების ჯიშის ერთ-ერთ მთავარ ამოცანას წარმოადგენს. ამჟამად ნუკლეოტიდების თანმიმდევრობა მხოლოდ ერთი დაბალმოლეკულური რიბონუკლეინმჟავისათვის არის განსაზღვრული.

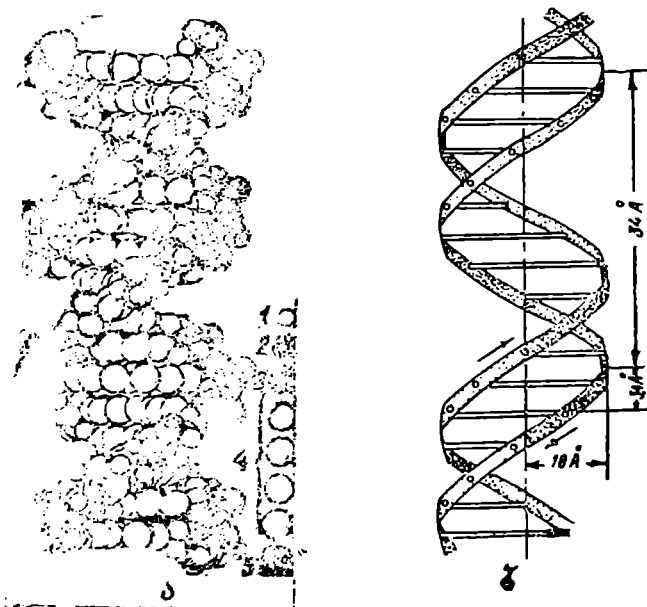
ლაფენილ პოლინუკლეოტიდების ან ტეტრაფენილპიროფოსფატის თანამყოფობისას ციკლური რიბონუკლეოზიდ-2,3-ფოსფატების პოლიმერიზაციით მიიქალსონმა პოლინუკლეოტიდებს შეუზღუდავი სიანთხი განახორციელა, ხოლო ნუკლეოტიდების პოლიმერული ნაწილი ხარანმა განახორციელა პოლინუკლეოტიდების სინთეზი.

თავისი ქიმიური თვისებებით სწავლული პოლინუკლეოტიდები ბუნებრივ ნუკლეინმჟავებს ემკავებებიან. ფერმენტ რიბონუკლეაზის მოქმედებით, რომელიც ბუნებრივ რნმ-ს მთლიანად ხლეჩს, სინთეზური პოლინუკლეოტიდები მხოლოდ ნაწილობრივ იხლეჩება, რაც მათში 3,5 ბმების გარდა 2,5 ბმებზე მიგვითითებს. სინთეზური პოლინუკლეოტიდების ბუნებრივი ნუკლეინმჟავებისაგან ყველაზე არსებითი განსხვავება იმაში მდგომარეობს. რომ ისინი წარმოადგენენ მხოლოდ ერთი ან რამდენიმე ნუკლეოტიდის პოლიმერს, მაგრამ ჯაჭვის მიხედვით ნებისმიერი სტრუქტურის განაწილებით. ბუნებრივ ნუკლეინმჟავებს მოლეკულურ ჯაჭვში ნუკლეოტიდებს მკაცრად განაზღვრული მონაცვლეობა გააჩნიათ, რითაც განისაზღვრება მათი სპეციფიკობა.

ფუნქციები, რომლებსაც დნმ და რნმ ასრულებენ ორგანიზმში, აგრეთვე მათი ქიმიური და ფიზიკურ ქიმიური თვისებები განსხვავებულია. ქიმიური აგებულების გარდა ნუკლეინმჟავების თვისებებზე და ორგანიზმში მათ ფუნქციებზე მეტად არსებით გავლენას ახდენს მაკრომოლეკულის ფორმა და ზემოლექულური სტრუქტურები, რომლებიც რიბონუკლეინის და დეზოქსირიბონუკლეინმჟავათათვის აგრეთვე სხვადასხვაა.

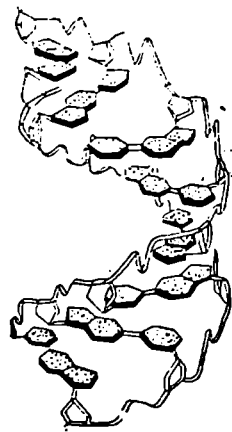
დეზოქსირიბონუკლეინმჟავები წარმოადგენს შთამომავლობითი ნიშნების მატერიალურ მატარებელს, მათი მონაწილეობით ხორციელდება ორგანიზმის შთამომავლობითი ფორმების გადაცემა. ისინი ორგანიზმის უჯრედის ბირთვში გვხვდება. დნმ მოლეკულური წონა ძალიან დიდია და ათეულ მილიონებს აღწევს. ტუტეების მოქმედების მიმართ დნმ მდგრადია.

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზისა და სხვა მონაცემების საფუძველზე უოტსონმა და კრიკმა დნმ-სთვის მოგვეცეს სტრუქტურული მოდელი, რომლის მიხედვით დნმ-ს მაკრომოლეკულას სპირალის ფორმა აქვს.

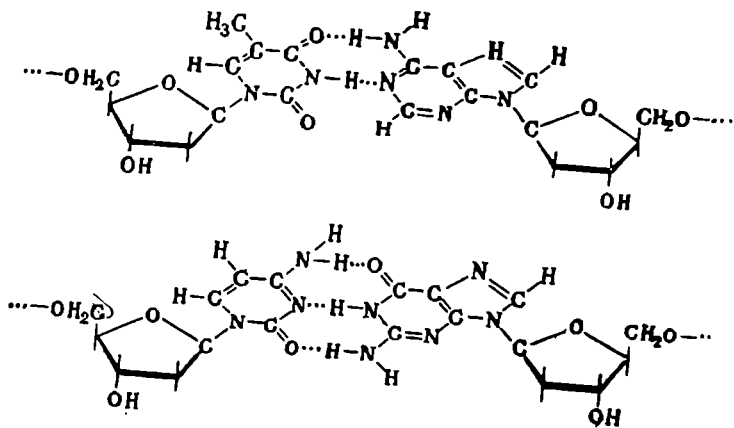


აბ. 75. დეზოქსირიბონუკლეინმჟავის სტრუქტურა (კრიკ-უოტსონის მიხედვით): ა— რეჯაკვიანი სპირალის მოდელი; 1—წყალბადი; 2—ე ნგბა; 3—ნახშირბადი; 4—ფუძეები; 5—ფოსფორი; 2—მ სპირალის სქემა

სპირალში ერთბაშად დნმ-ს ორი მოლეკულაა დახვეული (ორჯაჭვიანი სპირალის სტრუქტურა). ამ ორმაგ სპირალს ერთი საერთო ღერძი აქვს და ისეა აგებული, რომ ორივე ჯაჭვის ფუძეები სპირალის შიგნითაა განლაგებული, ხოლო ნახშირწყლების ნაშთები ფოსფატს ჯგუფებთან ერთად—სპირალის გარეთ (ნახ. 75, 76). ამევე დროს ერთი მოლეკულური ჯაჭვის ფუძეები მეორე ჯაჭვის ფუძეებთან მკაცრად ფიქსირებულ წყვილებს წარმოქმნის, რომლებიც ერთმანეთთან წყალბადური ბმებითაა შეერთებული. სპირალის სიმეტრიული აგება მოითხოვს სპირალთშორისი დაშორებების მუდმივობას, ეს კი მხოლოდ იმ შემთხვევაშია შესაძლებელი, თუ ერთმანეთის პირისპირ განლაგებული ფუძეების წყვილის ზომა ერთნაირი იქნება. ამგვარ პირობას პასუხობენ წყვილები, რომლებიც აგებულია პურინისა და პირიმიდინის თითო ფუძისაგან: ადენინი—თიმინი და ციტოზინი—გუანინი, რაც უზრუნველყოფს სპირალში წყალბადური ბმების მაქსიმალურ რიცხვს:



ნახ. 76. დეზოქსირიბონუკლეინმეკვას ორჯაჭვიან სპირალში ციკლური ფუძეების განლაგების სქემა.



ეს კი შესაბამეა დნმ-ში ფუძეების შეუარღებებს, რომელიც ჩარაგვის მიერ იყო აღმოჩენილი. პურინის ფუძეების ჩამი ყოველთვის უღრის პირიმიდინის ფუ-

ქების ჯამს. აღენინის(ა) რაოდენობა ყოველთვის უდრის თიმიინის(თ) რაოდენობას, ხოლო გუანინის(გ) რაოდენობა ციტოზინის(ც) რაოდენობის ტოლია.

გუანინისა და თიმიინის ჯამი ალანინისა და ციტოზინის ჯამის ტოლია:

$$G + T = A + C$$

$$\text{ანუ } \frac{G + T}{A + C} = 1.$$

ორჯაჭვიანი სტრუქტურა და ფუძეების აღნიშნული შეფარდებები დამახასიათებელია თითქმის მთელი ორგანიზმის სამყაროს დნმ-სათვის, დამოუკიდებლად იმისა, თუ რომელი წყაროდანაა იგი გამოყოფილი. იგივე დროს, როგორც ე. ჩარგაფისა და ა. ნ. ბელოზერსკის მიერ იყო ნაჩვენები, სხვადასხვა სახის ცხოველების, მიკროორგანიზმებისა და მცენარეებისათვის  $\frac{G + T}{A + C}$  ფარდობა მნიშვნელოვან ზღვრებში

მერყეობს. ეს კი დნმ-ს სპეციალურობაზე მეტყველებს, რომელიც შეიძლება განსაზღვრულ იქნას როგორც ფუძეების შეფარდებით, ასევე დნმ ჯაჭვში მათი განლაგების თანმიმდევრობით.

დნმ ს მოლეკულას, რომელშიც ნუკლეოტიდები განსაზღვრული თანმიმდევრობითაა შეერთებული, შეუძლია დნმ ს მეორე მოლეკულასთან წარმოქმნას ორმაგი სპირალი მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მას ნუკლეოტიდების ისეთივე თანმიმდევრობა გააჩნია. წინააღმდეგ შემთხვევაში, არ შეიძლება წარმოქმნას ფუძეების აუცილებელი წყვილები. ამაშია ჩაქსოვილი დნმ-ს აღწარმოება. განსაზღვრულ პირობებში ცოცხალ უჯრედში სპირალი მობრუნდება და მოლეკულური ჯაჭვი თავის მსგავსს აღწარმოებს.

სპირალის მობრუნება ხელოვნურადაც შეიძლება — გახურებისას ან კიდევ ტუტის ან მკაეის მოქმედებით. ამ დროს ცალკეული მოლეკულები უწყესრიგო მორგვებად ეხვევა. თუკი ნუკლეოტიდებისაგან ფერმენტ „პოლიმერაზას“ მოქმედებით დნმ ს ბიოქიმიური სინთეზისას განსაზღვრულ დნმ-ს შევიყვანთ, მაშინ მხოლოდ ეს დნმ იქნება სინთეზირებული.

დნმ ს გენეტიკურ როლს კარგად შეიძლება დავუვიკრიდეთ მიკროორგანიზმებზე. თუ ერთი შტამის მაკროორგანიზმის დნმ ს შევიყვანთ მეორე შტამის მიკროორგანიზმში, მაშინ ეს უკანასკნელი შეიცვლება და ეს ცვლილება შთამომავლობით გადაეცემა.

რიბონუკლეინმკაეები ცილის სინთეზში უშუალო მონაწილეობასღებულობენ და განსაზღვრავენ მის სპეციალურობას. ისინი გვხვდება ორგანიზმის უჯრედების იმ ნაწილში, სადაც ადგილი აქვს ცილის სინთეზს.

რნმ-ს მოლეკულური წონა მერყეობს 25 000-დან მილიონამდე, დნმ საგან განსხვავებათ რნმ არამდგრადია არა მარტო მკაეის, არამედ ტუტის მოქმედებისადმი, რის შედეგადაც ისინი ნუკლეოტიდებად იშლება. ტუტის მოქმედებისადმი რნმ ს არამდგრადია რიბოზის ნაწირბადის მეორე ატომთან ჰიდროქსილის ჯგუ-

ფის არსებობითაა განპირობებული, რასაც რიბოზის ფოსფორმეცავისთან დამაკავშირებელი რთულეთერული ბმის ლაბილიზაციამდე მივყავართ. რნმ-ს მაკრომოლეკულური სტრუქტურა დნმ-სთან შედარებით ნაკლებადაა შესწავლილი. რნმ-ს მაკრომოლეკულები ხაზოვანია, მოლეკულური ჯაჭვის თუნდაც ერთ ადგილას გახლენა ზიოლოგიური აქტივობის დაკარგვის იწვევს. რნმ-ს ზოგიერთი სახისათვის აგრეთვე დამახასიათებელია ფუძეების განსაზღვრული შეფარდება:

$$G + U = A + C$$

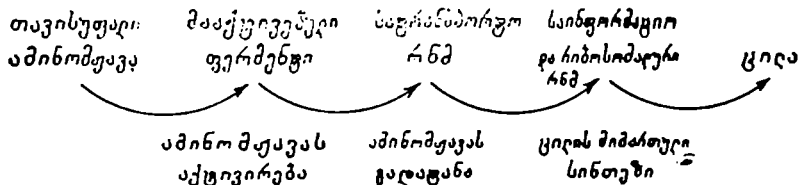
$$\text{ან } \frac{G + U}{A + C} = 1.$$

სადაც უ — ურაცილია.

ზოგიერთი სახის რნმ-ს მაკრომოლეკულებს სპირალის ფორმა აქვთ, ფუძეებს შორის შიგამოლეკულური წყალბადური ბმებით.

ცილის სინთეზში სულ ცოტა სამი ტიპის რნმ ღებულობს მონაწილეობას: სატრანსპორტო, ინფორმაციული და რიბოსომალური. რნმ სსამივე სახე მოლეკულური წონით ერთმანეთისაგან ძლიერ განსხვავდება. სატრანსპორტო რნმ-ს ყველაზე მცირე მოლეკულური წონა აქვს, საინფორმაციო რნმ-ს კი — ყველაზე დიდი. სატრანსპორტო რნმ-სათვის დამახასიათებელია მათში ნუკლეოტიდების (ეგრაფიწოდებული მინორები) არსებობა, რომლებიც იშვიათად გვხვდება.

სქემატურად ცილის სინთეზი შეიძლება შემდეგნაირად გამოცხადოს:



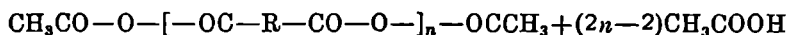
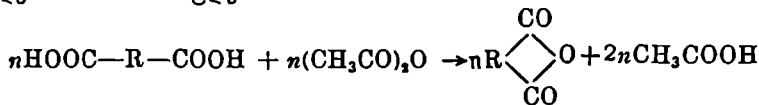
თავისუფალი ამინომჟავა შესაბამისი ფერმენტით აქტივირდება. სატრანსპორტო რნმ ახორციელებს ამინომჟავის ფერმენტიდან საინფორმაციო რნმ-საკენ გადატანას. ინფორმაციული და რიბოსომალური რნმ პასუხისმგებელი არიან ცილის მაკრომოლეკულის სინთეზისათვის, რომელშიც ამინომჟავები დასახული თანმიმდევრობითაა შეერთებული. ყოველ ამინომჟავაზე უჯრედში არის თავისი ფერმენტები და თავისი სატრანსპორტო რნმ. ამჟამად სატრანსპორტო ალანინის რნმ-სათვის ხოლმე მთლიანად განსაზღვრა ნუკლეოტიდების თანმიმდევრობა.

ინფორმაციული რნმ თავის მხრივ დნმ-ს შემწეობით სინთეზირდება და ჯენის ნაცნელის მავასია, მხოლოდ იმ განსხვავებით, რომ რნმ-ში თიმინი ურაცილითაა შეცვლილი.

რნმ შეიძლება აგრეთვე სინთეზირებულ იქნას ფერმენტის შემწეობით შესაბამისი ნუკლეოტიდებისაგან, მხოლოდ საჭარაა დნმ-ს შეყვანა. ამრიგად, ნუკ-

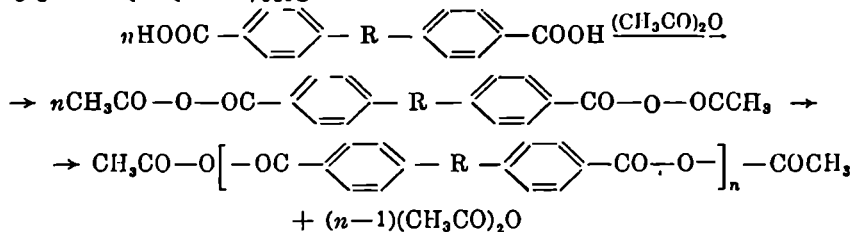
ლინმეკავთა სტრუქტურაში დაშიფრულია, ანუ, როგორც ამბობენ, კოდირებულია ცილაში ამინომეკავებს თანმიმდევრობის სპეციფიკურობა. ამავე დროს ეს კოდი საფუძვლად უდევს, როგორც უკანასკნელ დროს გვიჩვენეს: კრიკმა, ნირენბერგმა და ოჩოამ, ნუკლეინმეკავებში ფუძეების განლაგების თანმიმდევრობა. ამავე დროს ცილა-კატალიზატორი ნუკლეინმეკავების სინთეზს თვით უწყობს ხელს. ცილა, დნმ და რნმ ერთაან სისტემას წარმოადგენს, რომლებიც ორგანიზმისა და მისი ცალკეული ნაწილების სპეციფიკურობას განსაზღვრავენ და ახორციელებენ ორგანიზმის შთამომავლობითი ნიშნების გადაცემას.

პოლიანჰიდრიდება მიიღება დიკარბონმეკავების პოლიკონდენსაციით ძმარმეკავს ანჰიდრიდის ან აცეტილქლორიდის თანამყოფობისას. რეაქცია შეიძლება მიმდინარეობდეს ორი მიმართულებით:



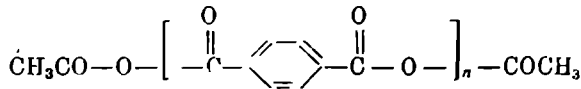
რეაქციის მიმდინარეობის მიმართულება დიკარბონმეკავების აგებულებაზეა დამოკიდებული.

ალიფატურ პოლიანჰიდრიდებს დნობის დაბალი ტემპერატურა (50—100°C) აქვთ და ჰიდროლიზის მიმართ არამედეგებია. სწორედ ამიტომ ვერ პოვეს მათ გამოყენება. უკეთესი მაჩვენებლებით ხასიათდებიან არომატული პოლიანჰიდრიდები, რომლებიც უფრო მაღალ ტემპერატურაზე დნება და ჰიდროლიზის მიმართ გაცილებით უფრო მდგრადნი არიან. ასეთი პოლიანჰიდრიდები ორ სტადიად მიიღება. თავდაპირველად ღებულობენ არომატული და ძმრის მკავეების ანჰიდრიდს, ხოლო შემდეგ ატარებენ შერეული ანჰიდრიდის პოლიკონდენსაციას, რომელსაც თან ახლავს ძმარმეკავს ანჰიდრიდის მოწყვეტა:



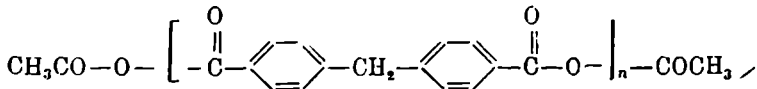
არომატულ პოლიანჰიდრიდებს აქვთ მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური მაჩვენებლები, რომლებიც ახლსაა პოლიამიდებისა და პოლიეთერების მაჩვენებლებთან, ისინი კარგად კრისტალუბიან და ბოქვობისა და აფსკების წარმოებისათვის შეიძლება იქნან გამოყენებული.

ყველაზე დიდ ინტერესს იწვევს პოლიანჰიდროტეტრატი



ამ პოლიანჰიდრიდის დნობის ტემპერატურა 300°(-)-ზე მეტია, მარილმკვავს, აზოტ-მკვავსა და თუხაფის მოქმედების მიჯარაც კი მდგინდება.

პოლი-(-ბის-პ-კარბოქსიფენილ)ეთან, -ანჰიდრიდის



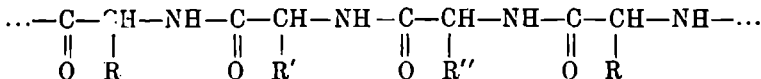
დნობის ტემპერატურაა 325°C.

აღნიშნული პოლიმერები შეიძლება იყოს გამოყენებული ბოქკოს მისაღებად

### აზოზმეცხვილი პოლიმერები

ცილები წარმოადგენენ მნიშვნელოვან ბიოპოლიმერებს, რომლებიც ფართოდაა გავრცელებული ბუნებაში და ყველა სასიცოცხლო პროცესების საფუძველს წარმოადგენენ. ცილების ქიმია გამოიყო მალაქოლოგეკულურ ნაერთთა ქიმიის დამოუკიდებელ დარგად. მას მიეძღვნა სპეციალური მონოგრაფიები<sup>6</sup>. ამიტომ ქვემოთ ძალიან მოკლედ იქნება მოთხრობალი ცილების აგებულების პრინციპები და მათი თვისებები.

ცილები აგებულია ამილური ბმებით დაკავშირებული α-ამინომჟავებისაგან და ბუნებრივ პოლიამიდებს მიეკუთვნება. ამილური ბმა, რომელიც α-ამინომჟავების ნაშთებს ცილაში ერთმანეთთან აკავშირებს, პეპტიდურს უწოდებენ, ხოლო α-ამინომჟავების პოლიმერებს კი—პოლიპეპტიდებს. ცილების პოლიპეპტიდური ჯაჭვის შედგენილობაში შეიძლება 20-მდე სხვადასხვა α-ამინომჟავა შედიოდეს, რომლებიც ერთმანეთისაგან R-რადიკალის აგებულებით



განსხვავებოდეს (ცხრილი 20). ყველა ეს ამინომჟავა, გლიცინის გარდა, ოპტიკურად აქტიურია და L-კონფიგურაცია გააჩნია. ამრიგად, ცილები მრავალი α-ამინომჟავის თანაპოლიმერს წარმოადგენს, რომლებსაც ელემენტარული რგოლების სხვადასხვა წყობა და მონაცვლევა გააჩნია. ცილების მოლეკულური წონა რამდენიმე ათასიდან რამდენიმე მილიონამდე მერყეობს. ყოველი პეპტიდური ჯაჭვის ერთ

ბოლოზე თავისუფალი ან აცლირებული ამინოჯგუფია, მეორეზე კი— თავისუფალი ან ამიდირებული კარბოქსილის ჯგუფი. პეპტიდური ჯაჭვის ამინოჯგუფიან ჯაჭვის ბოლოს N-ბოლიას უწოდებენ, ხოლო ჯაჭვის ბოლოს კარბოქსილის ჯგუფით C-ბოლოს. ერთი პეპტიდური დაჯგუფების CO-ჯგუფსა და მეორე პეპტიდური დაჯგუფების NH-ჯგუფს შორის შეიძლება ადვილად წარმოიქმნას წყალბადური ბმა. ჯგუფებმა, რომლებიც შედიან ამინომჟავების R რადიკალის შედგენილობაში, შეიძლება ერთმანეთთან, გარეშე ნივთიერებებთან და მეზობელ ცილოვან ან სხვა მოლეკულებთან ურთიერთიმოქმედონ.

ცხრილი 20

ცილების შედგენილობაში შემაჯავალი ამინომჟავები

სახელწოდება	ფორმულა	შემოკლებული აღნიშვნა
1	2	3

ალიფატური ამინომჟავები

გლიცინი (გლიკოლი)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	გლი
ალანინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{R} \end{array}$	ალა
ვალინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	ვალ
ლეიცინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	ლეი
იზოლეიცინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CHCH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	იზლ



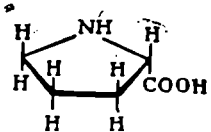
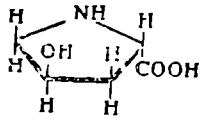
1	2	3-
	ალიფატური ოქსიჰადინომეჲეებო	
სერინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	სერ
ტრეონინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ტრე
	ალიფატური გოგირდმემცველი ამინომეჲეებო	
ცისტეინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \end{array}$	ცის
ცისტინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \quad \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{CH}_2\text{S} \quad \quad \quad \text{SCH}_2 \end{array}$	ცის-S ცის-S
მეთიონინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ (\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	მეთ
	ალიფატური დიკარბონ (მეჲეა) ამინომეჲეებო	
ასპარაგინის	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	ასპ
გლუტამინის	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	გლუ
	ალიფატური ფუჲე ამინომეჲეებო	
ლიზინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ (\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$	ლიზ
არგინინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ (\text{CH}_2)_3 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{NH}_2-\text{C}=\text{NH} \end{array}$	არგ

1	2	3
---	---	---

არომატული ამინომჟავები

ფენილალანინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	ფენ(ფალ)
თიროზინი	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$	თირ

ჰეტეროციკლური ამინომჟავები

პროლინი		პრო
ოქსიპროლინი		ოქსიპრო
ჰისტიდინი	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2\text{CH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2 \end{array}$	ჰის
ტრიპტოფანი	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2\text{CH} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$	ტრი

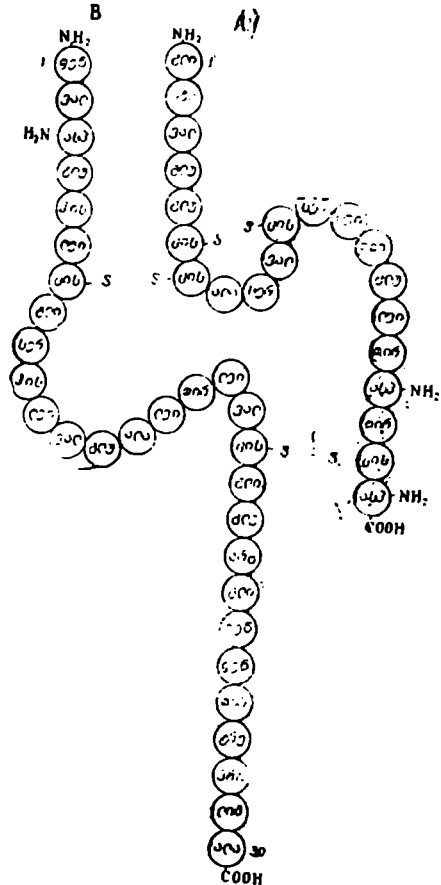
რომლის შედეგად წარმოქმნიან რთულ და მრავალფეროვან სტრუქტურებს.

ცილის თვისებები და ორგანიზმში მისი ფუნქციები მის სივრცით აგებულებასთან ძალიან მჭიდროდაა დაკავშირებული, რომელიც თავის მხრივ პეპტიდური

ჯაქვების ამინომჟავური შედგენილობითა და ჯაქვის მიხედვით ამინომჟავეების განლაგების თანმიმდევრობით განისაზღვრება.

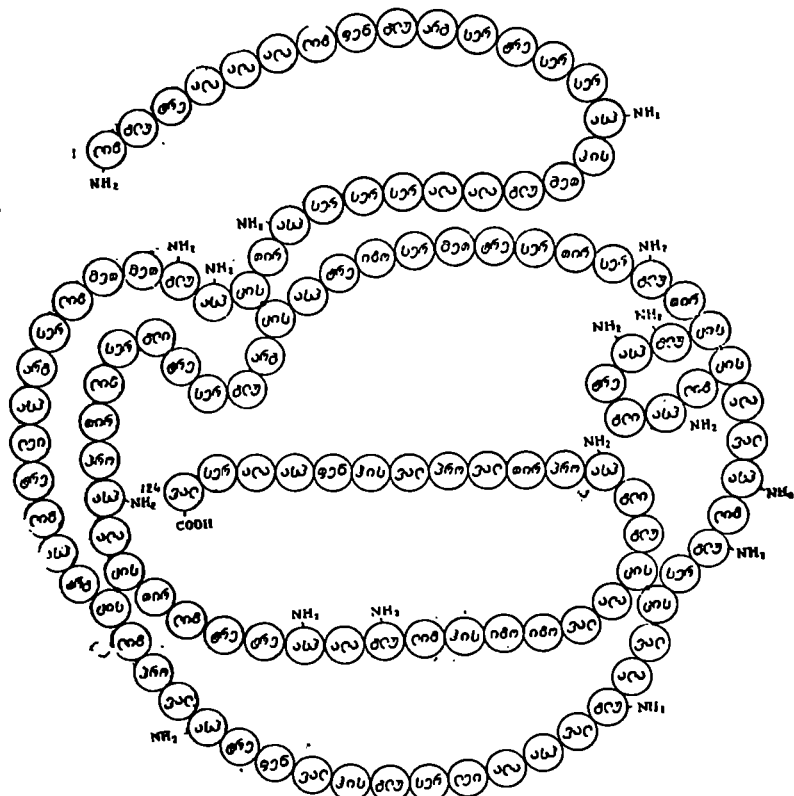
ცილას მაკრომოლეკულაში ერთი ან რამდენიმე პეპტიდური ჯაქვი შედის, რომლებიც ერთმანეთთან გარდიგარდმო ქიმიური ბმებით, ყველაზე ხშირად გოგირდის მეშვეობითა დაკავშირებული (ცისტეინის ნაშთებით წარმოქმნილი დისულფიდური ხიდეები (ნახ. 77)). პეპტიდური ჯაქვების ქიმიურ სტრუქტურას ცილის პირველად სტრუქტურას უწოდებენ.

ცილის სივრცითი სტრუქტურის აგებისათვის პეპტიდურმა ჯაქვებმა უნდა მიიღონ განსაზღვრული, მოცემული ცილისათვის დამახასიათებელი კონფიგურაცია, რომელიც მოლეკულური ჯაქვის ცალკეული მონაკვეთების პეპტიდურ დაჯგუფებებს შორის წარმოქმნილი წყალბადური ბმებით ფიქსირდება. წყალბადური ბმების წარმოქმნასთან ერთად პეპტიდური ჯაქვები სპირალში დაეხვევა, ცდილობს რა წარმოქმნას წყალბადური ბმების მაქსიმალური რიცხვი და შესაბამისად — ენერგეტიკულად ყველაზე ხელსაყრელი კონფიგურაცია. მაგრამ წესიერი სპირალის წარმოქმნას ხშირად ხელს უშლის განზიდვის ან მიზიდვის ძალები, რომლებიც ამინომჟავეების ჯგუფებს შორის წარმოიქმნება; ან კიდევ სტერიული წინააღმდეგობები, მაგალითად, პროლინისა და ოქსიპროლინის პიროლიდონის რგოლების წარმოქმნის ხარჯზე, ისინი აიძულებენ პეპტიდურ ჯაქვს მკვეთრად მოიღუნოს და მის ზოგიერთ უბანში სპირალის წარმოქმნას ხელს უშლიან. შემდგომ ცილის მაკრომოლეკულის ცალკეული უბნები სივრცეში ორიენტირდება, ზოგიერთ შექთხვევაში ლებულობს საკმაოდ გაქიმულ ფორმას, ზოგჯერ კი ძლიერ მოღუნულს, დახვეულს. ამინომჟავეების R-რადიკალების ურთიერთქმედ-



ნახ. 77. ინსულინის სტრუქტურა

ბის შედეგად წარმოქმნილი დისულფიდური ხილებით (ნახ. 78) ან სხვა ქიმიური, ან კილევ ფიზიკური ბმებითაა ფიქსირებული ცილის სივრცითი სტრუქტურა. ნახ. 79-ზე ნაჩვენებია ცილა—მიოგლობინის სივრცითი სტრუქტურა, რომელიც რენტგენოგრაფიული კვლევის მონაცემების საფუძველზეა აგებული.



ნახ. 78. რიბონუკლეაზის სტრუქტურა ( - — დისულფიდური ხილების ადგილები)

სივრცითი სტრუქტურის მიხედვით ყველა ცილა ორ დიდ კლასად იყ.ა.უ.ა ფიზიკურად და გლობულარულად.

ფიზიკურად ცილების პოლიპეპტიდურ ჯაჭვებს სპირალის ფორმა აქვს, რომელიც ჯაჭვის გაწნვით გაცხადებული შიგამოლეკულური წყალბადური ბმებითაა დამაგრებული. ფიზიკურად ცილების ბოჭკოებში დახვეული პეპტიდური ჯაჭვები ბოჭკოს ღერძის პარალელურადაა განლაგებული. ისინი თითქოს ორიენტირებული არიან ერთმანეთის მიმართ და ასიმეტრიის მაღალი ხარისხი გააჩნიათ.

ფიბრილარული ცილები წყალში ცუდად იხსნება ან კიდევ სრულიად არ იხსნება. წყალში გახსნასა ისინი მალაი სიბლანტის ხსნარებს წარმოქმნიან. ფიბრილარულ ცილეს მიეკუთვნება ცილები, რომლებიც ქსოვილებისა და საფარის წარმონაქმნების შედგენილობაში შედიან. ესაა მიოზინი—კუნთოვანი ქსოვილების ცილა; კოლაგენი, რომელიც სედიმენტაციური ქსოვილებისა და კანის საფარის საფუძველს წარმოადგენს; კერატინი, რომელიც თმების, რკვიანი საფარის, მატყლისა და ბუმბულის შედგენილობაში შედის. ცილების ამავე კლასს მიეკუთვნება ნატურალური აბრეშუმის ფიბროინი, თუმცა სხვა ფიბრილარული ცილისაგან იგი განსხვავდება თავისი სტრუქტურით. ფიბროინის პეპტიდურ ჯაჭვებს სპირალისებური ფორმა კი არა აქვთ, არამედ ხაზოვანი და ერთმანეთთან მოლუკულათშორისი წყალბადური ბმებით არიან შეერთებული. ეს კი, ალბათ, განაპირობებს ბუნებრივი აბრეშუმის მალალ მექანიკურ სიმტკიცეს.



ნახ. 79. მიოგლობინის სივრცითი სტრუქტურა

**გლობულარული ცილების პეპტიდური**

ჯაჭვები ძლიერ მოღუნული, დახვეულია და ხშირად ხისტი ბურთულების—გლობულების ფორმა აქვთ. გლობულარული ცილების მოლუკულებს ასიმეტრიის დაბალი ხარისხი გააჩნია. ისინი წყალში კარგად იხსნება, თანაც მათა ხსნარების სიბლანტე დიდი არ არის. მათ, უპირველეს ყოვლისა, მიეკუთვნება სისხლის ცილები—ჰემოგლობინი, ალბუმინი, გლობულინი და სხვა.

უნდა აღინიშნოს, რომ ცილების ფიბრილარულად და გლობულარულად დაყოფა პირობათია, რადგან ცილების დიდ რაოდენობას შეაღებური სტრუქტურა გააჩნია.

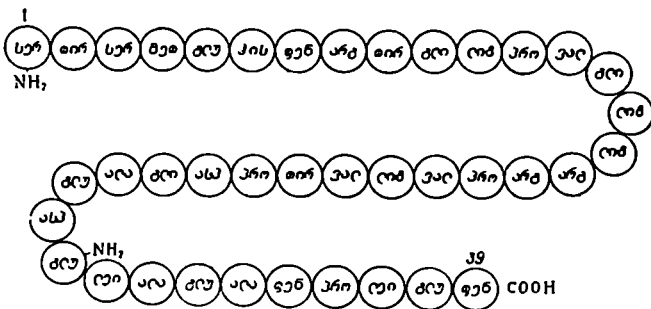
ცნობილია, რომ ცილების თვასებები ერთი ამინომჟავის მეორეთი შეცვლით შეიძლება ძლიერ შეიცვალოს. ეს აიხსნება პეპტიდური ჯაჭვების კონფიგურაციებისა და ცილის სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნის პირობების ცვლილებით, რომელიც საბოლოოდ ორგანიზმში მის ფუნქციებს განსაზღვრავს.

ცილების აგებულების განსაზღვრა მეტად რთულ ამოცანას წარმოადგენს, მაგრამ უკანასკნელ წლებში ცილის ქიმიკში მნიშვნელოვანი მიღწევები მოპოვებულია. მთლიანადაა განსაზღვრული რამდენიმე ცილის ქიმიური სტრუქტურა: ჰორმონ ინსულინის (იხ. ნახ. 77), ფერმენტ რიბონუკლეოზას, რომელიც ნუკლეინმჟავებს ხლეჩს (იხ. ნახ. 78), ჰორმონ ადენოკორტიკოტროპინის (ნახ. 80), თამბაქოს მოზაიკის ვირუსის ცილას (ნახ. 81), მიოგლობინის, ჰემოგლობინისა და სხვა. ნაწილობრივ განსაზღვრულია ზოგიერთი სხვა ცილის სტრუქტურა.

ცილის ქიმიური აგებულების შესწავლა ამინომჟავური შედგენილობის განსაზღვრიდან იწყება. ამ მიზნით ატარებენ ცილის სრულ მჟავურ ჰიდროლიზს, რის შედეგადაც ჰიდროლიზატის ამინომჟავებს ყოფენ და ახდენენ იდენტიფიკაციას. ქრომატოგრაფიის მეთოდების განვითარებასთან ერთად ეს ამოცანა საქმაოდ მარტივად წყდება.

ცილის პეპტიდურ ჯაჭვებში ამინომჟავების თანმიმდევრობის განსაზღვრა გაცილებით უფრო რთულია. ამ მიზნით თავდაპირველად პოლიპეპტიდური ჯაჭვების N- და C-ბოლოებს საზღვრავენ, ამ დროს ორი საკითხი წყდება—იდენტიფიცირდება ბოლო ამინომჟავები და ცილის მაკრომოლეკულის შედგენილობაში შემავალი პეპტიდური ჯაჭვების რიცხვის განსაზღვრა ხდება.

პეპტიდური ჯაჭვის N-ბოლოს განსაზღვრისათვის ლებულობენ პეპტიდის ბოლო ამინომჟავის N-წარმოებულს, რომლის იდენტიფიკაციას პეპტიდის სრული ჰიდროლიზის შემდეგ ახდენენ.



ნახ. 80. ლორის იდენოკორტიკოტროპინის სტრუქტურა

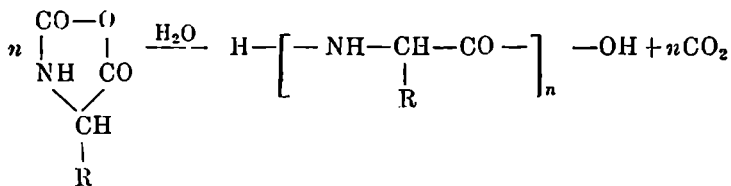
პეპტიდური ჯაჭვების C-ბოლოებს ბოლო ამინომჟავის სპეციფიკური ფერმენტის—კარბოქსიპეპტიდაზას საშუალებით შერჩევითი მოხლეჩით და ამ ამინომჟავის შემდგომი იდენტიფიკაციით საზღვრავენ. თუ ცილის მაკრომოლეკულა ორი (ან მეტი) პეპტიდური ჯაჭვისაგან შედგება, როგორც ინსულინის შემთხვევაში (ნხ. ნახ. 73), მაშინ უნაგვით (მაგალითად, ზეკვიანჭველმჟავით) შერჩევითად იხლიჩება დისულფიდური ხიდეები და შემდეგ იონიტებზე ფრაქციონირებით ყოფენ მიღებულ პოლიპეპტიდებს. ყოველ პოლიპეპტიდურ ჯაჭვში ამინომჟავების განლაგების თანმიმდევრობის განსაზღვრისათვის მიმართავენ მის ნაწილობრივ მჟავურ ჰიდროლიზს და არჩევით განხლეჩას ფერმენტების საშუალებით, რომელთაგან თითოეულ პოლიპეპტიდურ ჯაჭვს მხოლოდ რომელიღაც ერთი განსაზღვრული ამინომჟავის ან ერთი ტიპის ამინომჟავის (ფუჟე, არომატული) მიერთების განსაზღვრულ ადგილას წყვეტს. ამგვარად, ლებულობენ პოლიპეპტიდების რამდენიმე ნაკრებს, რომლებსაც ქრომატოგრაფიისა და ელექტროფორეზის მეთოდების გამოყენებით ყოფენ.



მოლეკულური სინთეზური პოლიმერების მიღების მეთოდების გარდა, დამუშავებულია შერეული პოლიმერების სინთეზის მეთოდები. ასეთ პოლიმერებში სხვადასხვა  $\alpha$ -ამინომჟავების მონაცვლების წინასწარდასახული რიგი მოლეკულური ჯაჭვის თანდათანობითი ზრდითაა მიღწეული. მთლიანადაა სინთეზირებული ანტიბიოტიკი გრამიცლინი, რომელიც ადრე გამოყოფილი იყო *Bacillus brevis*-გან და ინსულინი. ეს კი ცილების სინთეზის დარგში დიდი მიღწევაა.

სინთეზური პოლიმერები. პეპტიდების სინთეზი პირველად ფიშერის მიერ იქნა განხორციელებული. მან შექმნა 18—19-წევრიანი პეპტიდების მიღება. ამჟამად, ცილების ხაზოვან პოლიმერებად გარდაქმნის რეაქციის შემწეობით შესაძლებელი გახდა 1000000—1500000 მოლეკულური წონის პოლიმერების<sup>7</sup> მიღება.

მაღალმოლეკულურ პოლიმერებს N-კარბოქსი- $\alpha$ -ამინომჟავების ციკლური ანჰიდრიდების პოლიმერიზაციით ღებულობენ:



რეაქცია მიმდინარეობს აქტივატორების—წყლის, ამინების, ფენოლის თანამყოფობისას. მიღებული პოლიმერები კარგი ტექნიკური თვისებებით ხასიათდებიან. მაგრამ მაღალმოლეკულური პოლიმერების სინთეზის მნიშვნელობა შორს სცილდება მათი პრაქტიკული გამოყენების ჩარჩოებს და ცილოვანი სხეულებს სინთეზში მნიშვნელოვან ნაბიჯს წარმოადგენს.

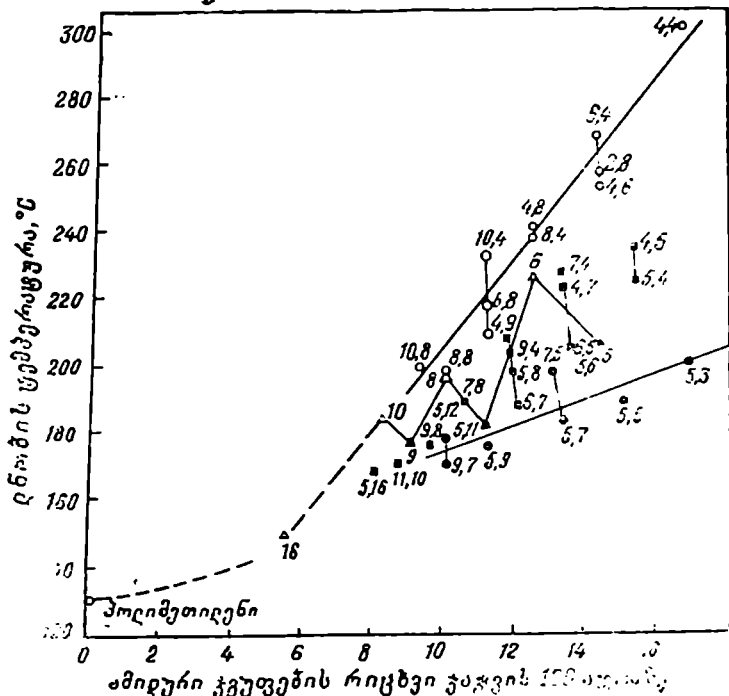
სინთეზური პოლიამიდები.<sup>8</sup> სინთეზურ პოლიმერებს— $\alpha$ -ამინომჟავათა პოლიმერებისაგან განსხვავებით—სხვა ამინომჟავების ან დიკარბონმჟავებისა და დიამინების პოლიმერებს პოლიამიდებს უწოდებენ. მათ შორის ყველაზე დიდი ტექნიკური მნიშვნელობა აქვთ პოლი- $\epsilon$ -კაპროამიდს, პოლი- $\zeta$ -ენანტოამიდს, პოლი- $\omega$ - $\eta$ -ნდეკამიდს და პოლიქსანმეთილენადიპამიდს, თუმცა სინთეზირებულია დ<sup>9</sup> ტექნიკაში ბევრი სხვა პოლიამიდიც გამოიყენება.

პოლიამიდების მოლეკულური წონა 11000 დან 22000-მდე მერყეობს. პოლიამიდები გამოირჩევა მაღალი ფიზიკურ-მექანიკური მაჩვენებლებით და გამოიყენება სინთეზური ბოჭკოებისა და პლასტიკური მასების წარმოებაში. ისინი იხსნებიან ფენოლში, კრეზოლში, ჰიანქველმჟავაში, კონცენტრირებულ გოგირდ-და მარილმჟავაში. შერეული პოლიამიდები, რომლებიც სხვადასხვა ამინომჟავების ან მჟავათა და დიამინების ნარევის ერთად პოლიკონდენსაციით მიიღება, ჰაკრომოლეკულების არარეგულარული აგებულების გამო იხსნება სპირტში და სხვა ხელმისაწვდომ გამხსნელებში.



პოლიამიდების დნობის ტემპერატურა უფრო მაღალია, ვიდრე პოლიეთილენის და მაკრომოლეკულაში ამოდური ბმების რიცხვს გადიდებასთან ერთად იზრდება.

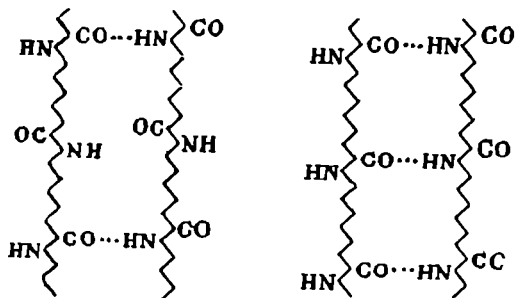
პოლიამიდების დნობის ტემპერატურა და სხვა თვისებები ამოდური ბმების გამყოფი მეთილენის წგუფების რიცხვზეა დამოკიდებული. პოლიამიდები, რომლებიც ნახშირბადის ატომების წყველრაცხუანი დიამინებისა და დიკარბონმეცხვისაგან მიიღება, უფრო მაღალ ტემპერატურაზე დნება, ვიდრე მათი იზომერული პოლიმერები, რომლებიც ნახშირბადის ატომების კენტი რიცხვის შემცველი მონომერებისაგან მიიღება. ნახშირბადის ატომების კენტი ან წყვილრიცხვანი მონომერების ნარევისაგან მიღებული პოლიამიდების დნობის ტემპერატურებს შუალედური მდგომარეობა უკავიათ (ნახ. 82)



ნახ. 82. პოლიამიდებს დნობის ტემპერატურა (ციფრები აღნიშნავენ დიამინებსა და დიკარბონმეცხვებში  $\text{CH}_2$  ჯგუფების რიცხვს): ○—პოლიმერი დიამინისა და დიკარბონმეცხვის საფუძველზე,  $\text{CH}_2$  ჯგუფების ლუწი რიცხვით; ●—იგივე,  $\text{CH}_2$  ჯგუფების კენტი რიცხვით; ▲—ამინომეცხვის პოლიმერება,  $\text{CH}_2$  ჯგუფების ლუწი რიცხვით; ■—იგივე,  $\text{CH}_2$  ჯგუფების კენტი რიცხვით; □—პოლიმერები დიამინისა და დიკარბონმეცხვის საფუძველზე,  $\text{CH}_2$  ჯგუფების კენტი-ლუწი და ლუწი-კენტი რიცხვით

იგივე კანონზომიერებას აქვს ადგილი პოლიეთერებისა და პოლიურეთანებისათვის, მხოლოდ იქ დნობის ტემპერატურებს შორის სხვაობა გაცილებით ნაკლებია.

დნობის ტემპერატურების აღნიშნული სხვაობის ახსნას პილი და უოლკერი იმით ცდილობენ, რომ მეთილენის ჯგუფების კენტი რიცხვისას მეზობელ მაკრომოლეკულების ამიდური ბმები სიერცეში ისეა განლაგებული, რომ ამიდური ჯგუფების მხოლოდ ნახევარს შეუძლია მიიღოს მონაწილეობა წყალბადური ბმების წარმოქმნაში, მაშინ, როდესაც მეთილენის ჯგუფების წყვილი რიცხვისას ყველა ამიდური ჯგუფი შეერთებულია წყალბადური ბმით:



მაგრამ ეს წინასწარმეტყველება არ არის ექსპერიმენტით შემოწმებული და გულდასმით შესწავლას საჭიროებს.

პოლიამიდების თვისებები შესამჩნევად იცვლება, თუ მეთილენის ჯგუფების მაგიერ ამიდურ ჯგუფებს შორის არის დაჯგუფება, რომელიც ჰეტეროატომს ან არომატულ ბირთვს შეიცავს, აგრეთვე თუ მეთილენის ან ამიდური ჯგუფების წყალბადის ატომები ნახშირწყალბადის რადიკალებითაა ჩანაცვლებული.

ქვევით ნაჩვენებია პოლიამიდების დნობის ტემპერატურაზე ქიმიური აგებულების გავლენა:

	დნობის ტემპერატურა
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}$ პოლიპენტამეთილენგლუტარამიდი	193
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{NHCO}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CO}-$ პოლიპენტამეთილენგლიკოლამიდი	130
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-$ პოლიჰექსამეთილენსუბერინამიდი	295
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ პოლიჰექსამეთალენფთალამიდი	350 დაშლილი

$\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$ პოლიოქტამეოილენსებაცამიდი	197
$-\text{NH}-\text{CH}_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CH}_2-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$ პოლიქსილილენსებაცამიდი	268
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$ პოლიკაპრილამიდი	175
$-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-$ პოლიუნდეკან-α-მეთილამიდი	150

მეთილენის ჯგუფების არომატული ბირთვით შეცვლით პოლიამიდის დნობის ტემპერატურა მატულობს, მეთილენის ჯგუფის მაგიერ წყალბადის ატომის შეყვანისას კი - მცირდება; პოლიამიდის N- ან C-ალკილირება აგრეთვე ამცირებს მისი დნობის ტემპერატურას.

პოლი-ε-კაპროამიდი (პოლიამიდი-6)  $\text{HO}-[\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}]_n-\text{H}$ , რომელსაც საბჭოთა კავშირში კაპრონის სახელწოდებით უწევენ, მიიღება ε-კაპროლქტამის პოლიმერიზაციით, წყლის როგორც აქტივატორის თანაყოფობისას.

ε-კაპროლქტამი პოლიმერობდა აგრეთვე მყაეების, ტუტეების, სპირტებისა და ლითონური ნატრიუმის თანამყოფობისას. პოლი-ε-კაპროამიდის სიმკვრივეა 1,14 გ/სმ<sup>3</sup>, დნობის ტემპერატურაა 215°C. პოლი-ε-კაპროამიდს იყენებენ სინთეზური ბოჭკოს-კაპრონის წარმოებაში, აგრეთვე პლასტიკური მასების მრეწველობაში.

პოლიპექსამეთილენადიპამიდს (პოლიამიდი 6,6)  $\text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n-\text{OH}$  საბჭოთა კავშირში უწევენ ანიდის სახელწოდებით. იგი მიიღება პექსამეთილენდიამინისა და ადიპინმეჟვას მარილის (აჰ მარილი) პოლიკონდენსაციით.

ამ პოლიამიდის სინთეზის ნეთოდის შემუშავება კაროზერის მრავალწლადანი გამოკვლევის შედეგს წარმოადგენდა.

პოლიპექსამეთილენადიპამიდის სიმკვრივეა 1,14 გ/სმ<sup>3</sup>; დნობის ტემპერატურაა 255°C. პოლიპექსამეთილენადიპამიდს ბოჭკოს სამრეწველო წარმოებისათვის იყენებენ.

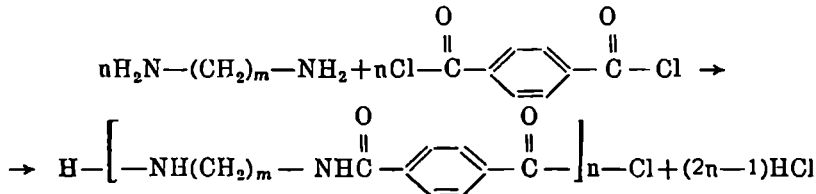
პოლი-მ-ენანტამიდს (ენანტი ან პოლიამიდი 7)  $\text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}]_n-\text{OH}$ , ე-ამინოენანტმეჟვას პოლიკონდენსაციით ლებულობენ. ე-ენანტოლქტამისაგან პოლიენანტამიდის წარმოქმნის მექანიზმი ა. ა. სტრეპიხევის მიერ იქნა შესწავლილი<sup>9</sup>. მან პირველმა გამოთქვა აზრი ენანტის, როგორც ბოჭკოს-წარმოქმნელი პოლიმერის, გამოყენების შესაძლებლობის შესახებ.

პოლიენანტამიდის სიმკვრივეა 1,1 გ/სმ<sup>3</sup>, დნობის ტემპერატურაა 225°C.

შუქმედგობით, თერმომედგობითა და ზოგიერთი ფიზიკურ-მექანიკური მაჩვენებლებით იგი 6 და 6,6 პოლიამიდებზე უკეთესია. გამოიყენება ბოჭკოს წარმოებაში.

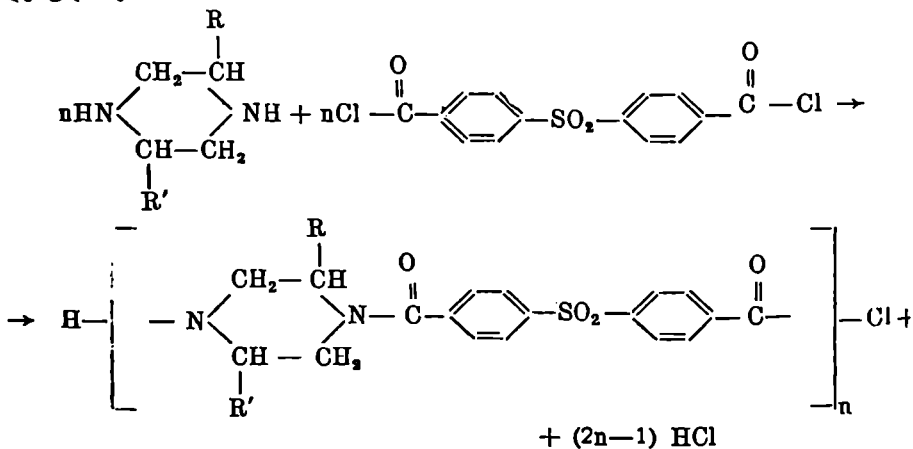
პოლი-ω-უნდეკანამიდი (რილსანი ან პოლიამიდი 11)  $H-[NH-(CH_2)_{10}-CO-]_n-OH$  — აპროუნდეკანმეცას პოლიკონდენსაციით მიიღება. მისი სიმკვრივეა 1,04 გ/სმ<sup>3</sup>, დნობის ტემპერატურა 189°C. პოლი-ε-კაპროამიდისა და პოლიჰექსამეთილენდიამიდისაგან განსხვავებით, პოლი-ω-უნდეკანამიდი უხსნადია 50%-იან აზოტ- და გოგირდმჟავებში, 30%-იან მარილ- და 97%-იან ჰიანჰექსამჟავებში, ამავე დროს იგი ხასიათდება ტუტეებისადმი გადიდებული მედგობით. პოლი-ω-უნდეკანამიდს ბოჭკოს მისაღებად იყენებენ.

ალიფატური დიამინებისა და ტერეფთალმეცას დიქლორანჰიდრიდის ფაზათშორისი პოლიკონდენსაციის მეთოდით პოლიამიდტერეფთალატებს ღებულობენ:



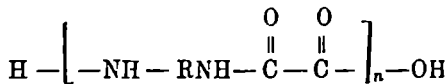
პოლიტეტრამეთილენამიდტერეფთალატის დნობის ტემპერატურაა 436°C, პოლიეთილენამიდტერეფთალატისა კი—455°C. პოლიმერები გოგირდმჟავასა და ტრიფთორომარმჟავაში იხსნება. ტრიფთორომარმჟავაში პოლიამიდტერეფთალატების ხსნარისაგან შეიძლება ბოჭკოს ფორმირება.

4,4'-სულფონილბენზომეცისა და ალიფატური დიამინის ან ჰიპერაზინის ფაზათშორისი პოლიკონდენსაციის მეთოდით პოლი-4.4'-სულფონილბენზომიდებს ღებულობენ:

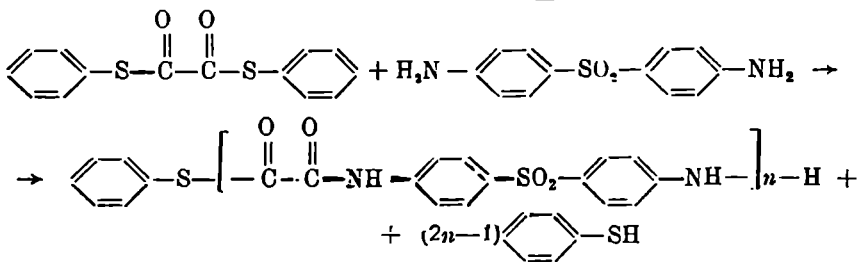
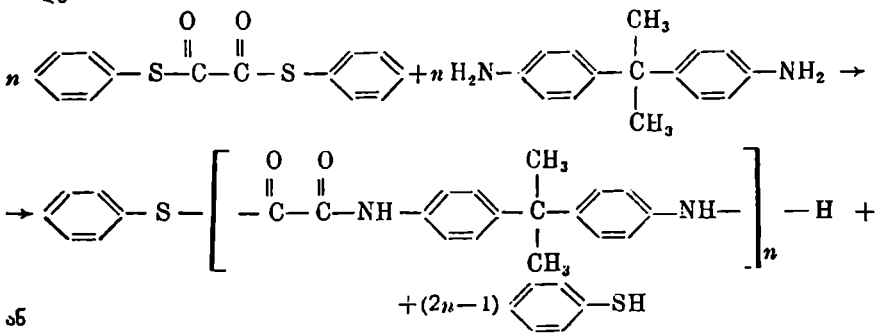


ეს პოლიმერები 340°C ტემპერატურაზე მდგრადი. იხსნება N,N'-დიმეთილ-ფორმამიდსა და კიანჭველმზავში. დიმეთილფორამიდში პოლიმერის ხსნარისაგან შეიძლება ბოჭკოს ფორმირება.

არომატული პოლიამიდოქსალატები

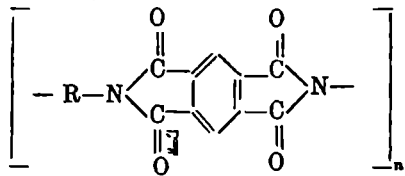


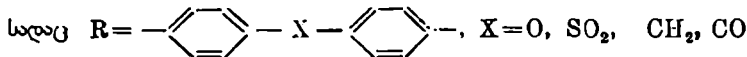
ტეტრამეთილენსულფონის ხსნარში არომატული დიამინის, მაგალითად, 2,2-ბის-(4'-ამინოფენილ)-პროპანის დიფენილდიეთოქსალატთან პოლიკონდენსაციით მიიღება:



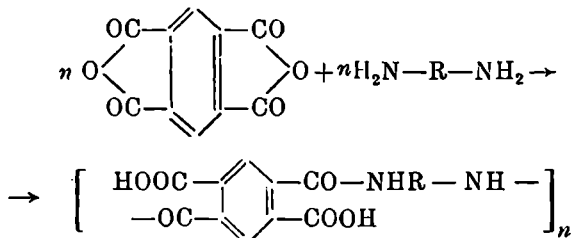
მიღებული პოლიამიდოქსალატები 400°C-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ნდება, იხსნება დიქლორმარმზავსა და მეთილპიროლიდონში. ამ გამხსნელებში პოლიმერის ხსნარისაგან შეიძლება ბოჭკოს ფორმირება.

პოლიპირომელიტიმიდები

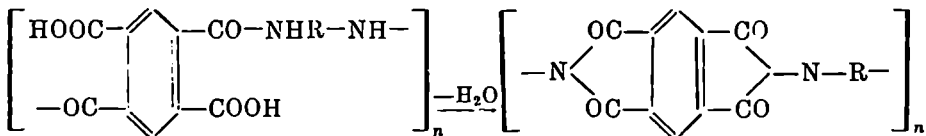




პოლიპირომელიტიმინომეჯავის დეჰიდრატაციით მიიღება, რომელიც სინთეზირდება დიმეთილფორამიდის ხსნარში  $50^\circ\text{C}$ -ზე პირომელიტიმეჯავას დიანჰიდრიდის დიამინთან პოლიკონდენსაციით:

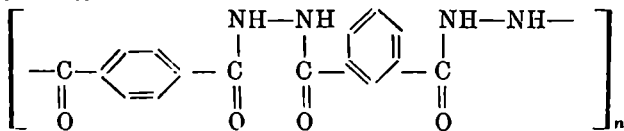


ტექნიკური ზნიშვნელობა აქვთ პოლიმერებს, რომლებსაც არომატული დიამინების, მაგალითად, 4,4'-დიამინოდიფენილის ეთერის გამოყენებით ღებულობენ. ჩვეულებრივ ნაკეთობის (ბოჭკოს, აფსკების) ფორმირებისათვის პოლიპირომელიტიმინომეჯავას იყენებენ. ხოლო შემდეგ კი დეჰიდრატაციას ატარებენ, რომლის შედეგად მკავე პოლიპირომელიტიმიდალ გარდაიქმნება:



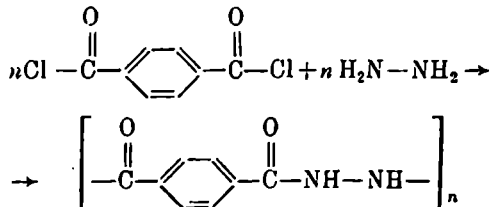
პოლიპირომელიტიმიდებს კარგი მექანიკური და დიელექტრიკული თვისებები ახასიათებთ; ჟანგვის, რადიაციისა და გამხსნელების მოქმედებისადმი მდგრადია.  $300^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე ერთი წლის განმავლობაში ყოფნისას პოლიმერები არ იცვლიან თავის დიელექტრიკულ და მექანიკურ თვისებებს. ისინი ჰაერზე გახურებისას  $420^\circ\text{C}$ -მდეა მდგრადი.  $420^\circ\text{C}$  პოლიმერის დაშლა იწყება და 20 სთ-ის შემდეგ მთლიანად იშლება, ამავე დროს დესტრუქციას ავტოკატალიზური ხასიათი აქვს. ვაკუუმში პოლიმერი  $600^\circ\text{C}$ -მდეა მდგრადი.

**პოლიპიდრაზიდები**

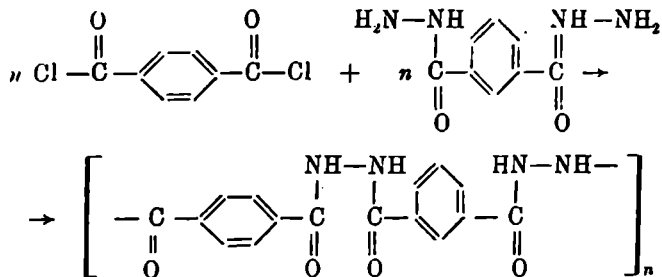


ბექსამეთილფოსფორამიდში  $0^\circ\text{C}$ -ზე არომატული ორფუძიანი მკავეების დიქლორანჰიდრიდების პიდრაზინთან ან არომატულ დიპიდრაზიდებთან პოლიკონდენსაციით

ლებულობენ. პოლიმერები ფთალის შეკვების საფუძველზე, მაგალითად, პოლიჰიდრაზიდფთალატი, შემდეგი სქემით მიიღება:

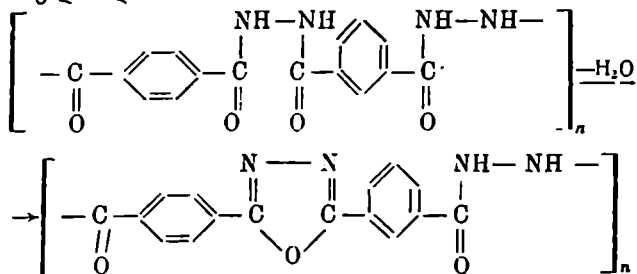


აბ



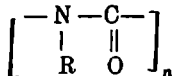
ასეთი პოლიმერები იხსნება დამეთილსულფოქსილში. მათა ხსნარებისაგან შეიძლება აფსკებისა და ბოკოს ფორმირება.

280°C პოლიჰიდრაზიდები დეჰიდრატირდება და პოლიოქსადიაზოლებად გარდაიქმნება, მაგალითად:

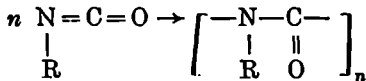


მიღებული პოლიმერები ჩვეულებრივ შეფერილია. პოლიოქსადიაზოლები 400°C-ზე უფრო მაღალ ტემპერატურაზე დნება და ბმათა შეუღლებულსისტემაინი პოლიმერების (იხ. გვ. 478) თვისებები გააჩნიათ.

პოლიიზოციანატები

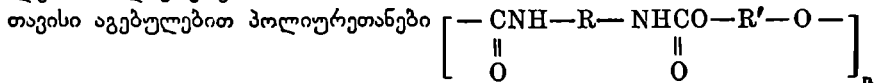


20—100° ტემპერატურაზე ლითონური ნატრიუმის ან ნატრიუმის ბენზოფენონთან კომპლექსის თანამყოფობისას იზოციანატების ანიონური პოლიმერიზაციით მიიღება:



რადიკალის (ეთილის, ოქტადეცილის, ფენილის, ნაფთილის, ბენზილის, ტრიმეთილისილილის) აგებულების მიხედვით პოლიიზოციანატების დნობის ტემპერატურა 50-დან 350° C-მდე მერყეობს. პოლიიზოციანატებისაგან შეიძლება მაღალი სიმტკიცის გამჭვირვალე ელასტიკური აფსკების მიღება.

პოლიურეთანები წარმოადგენს დიკარბამინომჟავებისა  $\text{R}(\text{NH COOH})_2$  და გლიკოლების პოლიეთერებს.



პოლიამიდებთან ძალიან ახლოს არიან, რამდენად ურეთანულ დაჯგუფებაში  $\text{---O---C---N---}$  შედის ამიდური ჯგუფი  $\text{---C---N---}$  მაგრამ ჟანგბადის დამატე-

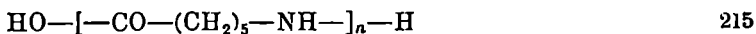


ბითი ატომი, რომელიც ჯაჭვში შედის, უნდა ვივარაუდოთ, რომ მას გადიდებულ მოქნილობას ანიჭებს და ამიტომ პოლიურეთანები უფრო დაბალ ტემპერატურაზე დნება, ვიდრე ანალოგიური პოლიამიდები. მაგალითად:

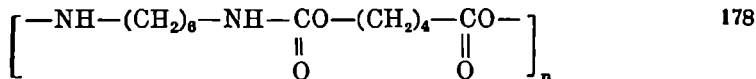
დნობის ტემპერატურა °C



პ-ლიურეთანი



პოლი-ε-კაპროამიდი

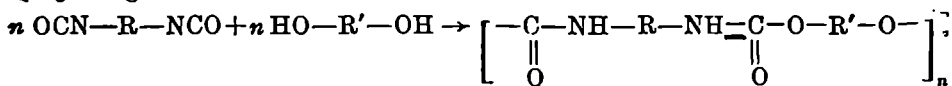


პოლიურეთანი



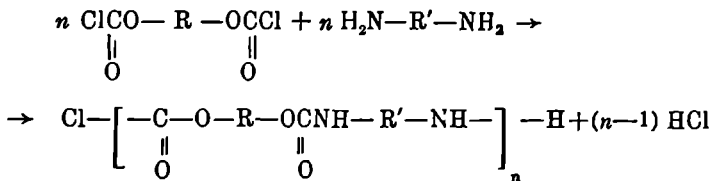
პოლიექსამეთილენადიამიდი

პოლიურეთანების მიღების რამდენიმე მეთოდია ცნობილი<sup>10</sup>, მათ შორის ყველაზე გავრცელებულია დიიზოციანატების გლიკოლებთან საფეხურებრივი პოლიმერიზაცია:



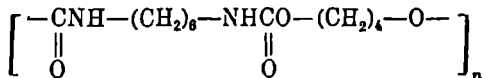


პოლიურეთანები მიიღება აგრეთვე გლიკოლების დიქლორნახშირმჟავათე-რებსა და დიამინებისაგან პოლიკონდენსაციით:



რეაქციას ორი ფაზის გაყოფის ზედაპირზე ატარებენ.

გამოსავალი პროდუქტების სახით ორზე მეტი ფუნქციონალობის ნიეთიერებათა გამოყენებისას სივრცითი აგებულების პოლიურეთანები მიიღება. ხაზოვანი პოლიურეთანები, ისევე როგორც პოლიამიდები, იხსნება კონცენტრირებულ მინერალურ მჟავებში, მაგრამ პოლიამიდებთან შედარებით უფრო ნაკლები ჰიდროსკოპულობა ახასიათებთ. ცნინი სინათლეს, მჟავათა და ჟანგბადის მოქმედებისადმი მდედგები არიან. ყველაზე დიდი ტექნიკური გამოყენება აქვს პერლონ-U პოლიურეთანს, რომელიც ჰექსამეთილენდიიზოციანატისა და 1,4-ბუტანდიოლისაგან მიიღება:



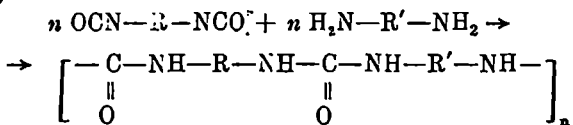
მისი მოლეკულური წონაა 13000—14000, სიმკვრივე 1,21 გ/სმ<sup>3</sup>. იგი რბილდება 173° ტემპერატურაზე, დნება 184°C-ზე. მას ჯავრისებისა და პლასტიკური მასების წარმოებისათვის იყენებენ.

სხვა პოლიურეთანებს ლაქების, ქსოვილებისა და ქალაღდის გასაყენი შედგენილობების, აგრეთვე წებოების დასამზადებლად იყენებენ.

პოლიშარდოვანები წარმოადგენს ნახშირმჟავას პოლიამიდებს და აგებული-ბით პოლიურეთანებსა და პოლიამიდებთან ახლოს არიან, რადგან

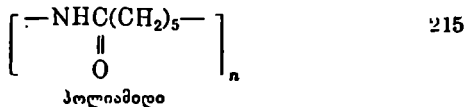
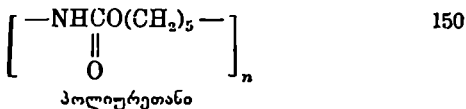
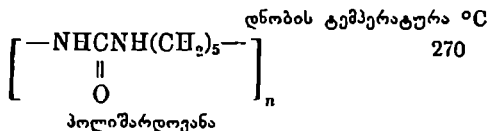


ჯგუფს შეიცავენ. მათ ლებულობენ დიიზოციანატების დიამინებთან საფეხურებრივი პოლიმერიზაციით:



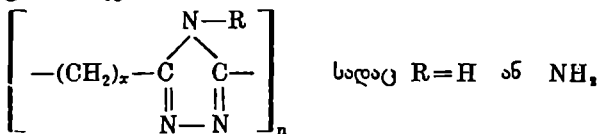
პოლიშარდოვანების მიღება სხვა მეთოდებითაც შეიძლება. მაგალითად, დიამინების დიურეთანებთან, ნახშირმჟავას ეთერების დიამინებთან და ა. შ. პოლიკონდენსაციით,

პოლიშარდოვანები უფრო მაღალ ტემპერატურაზე დნება, ვიდრე შესაბამისი პოლიამიდები და პოლიურეთანები, მაგალითად:

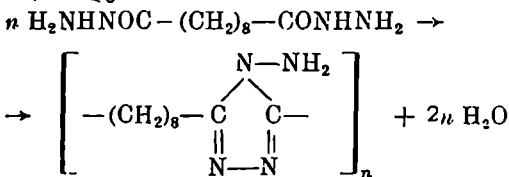


მაგრამ პოლიურეთანებსა და პოლიამიდებთან შედარებით პოლიშარდოვანების თერმომედეგობა უფრო დაბალია. პოლიშარდოვანებს იყენებენ პლასტმასების მრეწველობაში, ქსოვლების გამოყვანისათვის. იაპონიაში მათ ბოქოების ფორმირებისათვის იყენებენ.

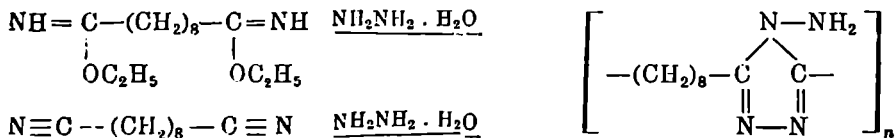
პოლიტრიაზოლები <sup>11</sup>



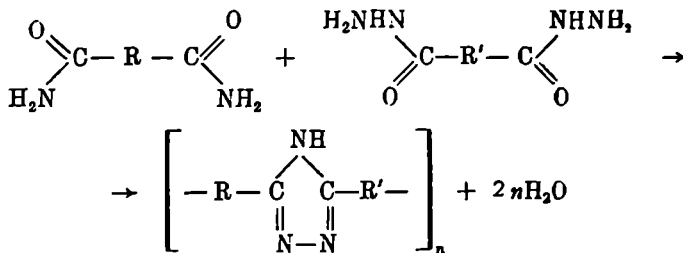
დიკარბონწყველების დიპიდრაზიდების პოლიკონდენსაციით (პიდრაზინპიდრატის კარბი რაოდენობისას) მიიღება:



მათი მიღება შეიძლება აგრეთვე დიკარბონწყვეათა დიმიზონოფერების ან დინეტრილების პიდრაზინპიდრატთან ურთიერთქმედებით:



დიამიდების დიკარბონმეკავების დიჰიდრაზიდთან ურთიერთქმედებით აგრეთვე წარმოიქმნება პოლიტრიამზოლები:



სებაციმეკავს დიჰიდრაზიდის ჰიდრაზინჰიდრატთან ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება პოლიოქტამეთილენ-4-აპინო-1,2,4-ტრიამზოლი, რომელიც თავის თვისებებით პოლიპექსამეთილენადიპამიდს ემსგავსება.

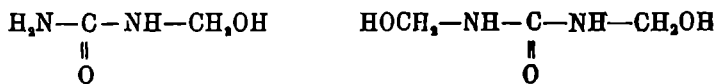
ქვემოთ მოყვანილია ტემპერატურები, რომელზედაც მეკავთა დიჰიდრაზიდებისაგან მიღებული პოლიამინოტრიამზოლები დნება: აზელანის მეკავს დიჰიდრაზიდისაგან 230°-ზე, კორპის—294°-ზე, ადიპინის—280°-ზე.

ყველა ჰეტეროჯაქვეური პოლიმერებიდან პოლიამინოტრიამზოლები ყველაზე მდგრადია ჰიდროლიზისადმი; ისინი იხსნება ციანჰიდრანებსა და მრავალატომიან სპირტებში.

პოლიამინოტრიამზოლებს ბოჭკოებისა და აფსკების მისაღებად იყენებენ.

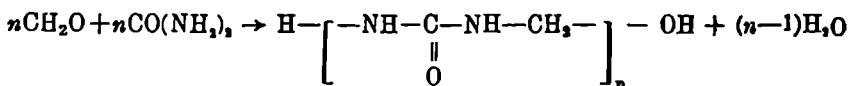
შარლოვანა-ფორმალდეჰიდური პოლიმერები<sup>12</sup>. შარლოვანა-ფორმალდეჰიდური პოლიმერების (პოლიმეთილენშარლოვანების) წარმოქმნის მექანიზმი ნაკლებადაა შესწავლილი. მაგრამ შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ რეაქცია მიდის სქემით, რომელიც ფენოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერების წარმოქმნის ანალოგიურია (იხ. გვ. 399).

შარლოვანას ფორმალდეჰიდთან ურთიერთქმედებით მისი მონო- ან დიმეთილოლწარმოებულები წარმოიქმნება:

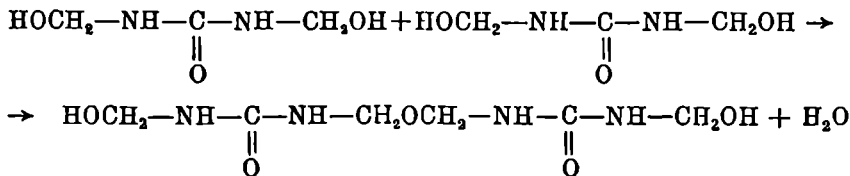


რომლებიც მეკავ გარემოში შარლოვანასთან შემდგომი პოლიკონდენსაციისას პოლიმეთილენშარლოვანებს წარმოქმნიან.

ა. ა. ვანშეიდტის მიხედვით პოლიმეთილენშარლოვანას წარმოქმნის რეაქცია შეიძლება გამოისახოს შედეგი სქემით:

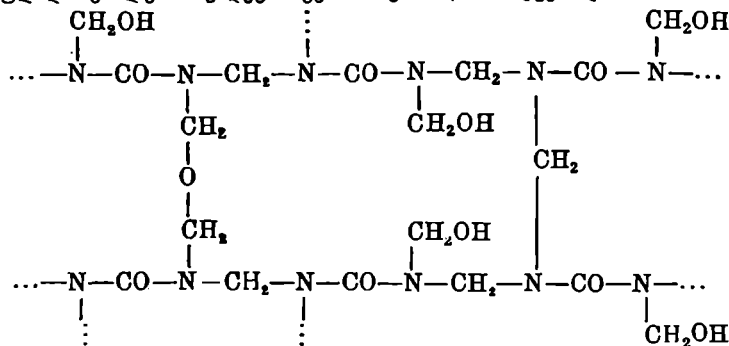


საჭიროა აღინიშნოს, რომ ეს სქემა ძალიან გამარტივებულია. ასე, მაგალითად, პოლიმერი შეიძლება შეიცავდეს არა მარტო მეთილენურ, არამედ ეთერულ ბმებსაც, რომლებიც მეთილოლშარდოვანას ორი მოლეკულის მეთილოლის ჯგუფებიდან წყლის მოლეკულის მოწყვეტით წარმოიქმნება:

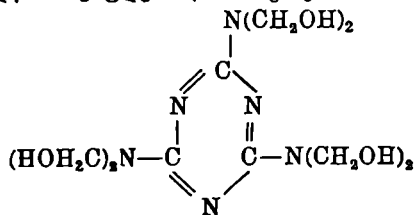


გარდა ამისა, შესაძლებელია იმიდური ჯგუფების წყალბადის ატომების მეთილოლის ჯგუფებით ჩანაცვლება. პოლიმერის შედგენილობა რეაქციის ჩატარების პირობებსა და შარდოვანასა და ფორმალდეჰიდის თანაფარდობაზე დამოკიდებულია.

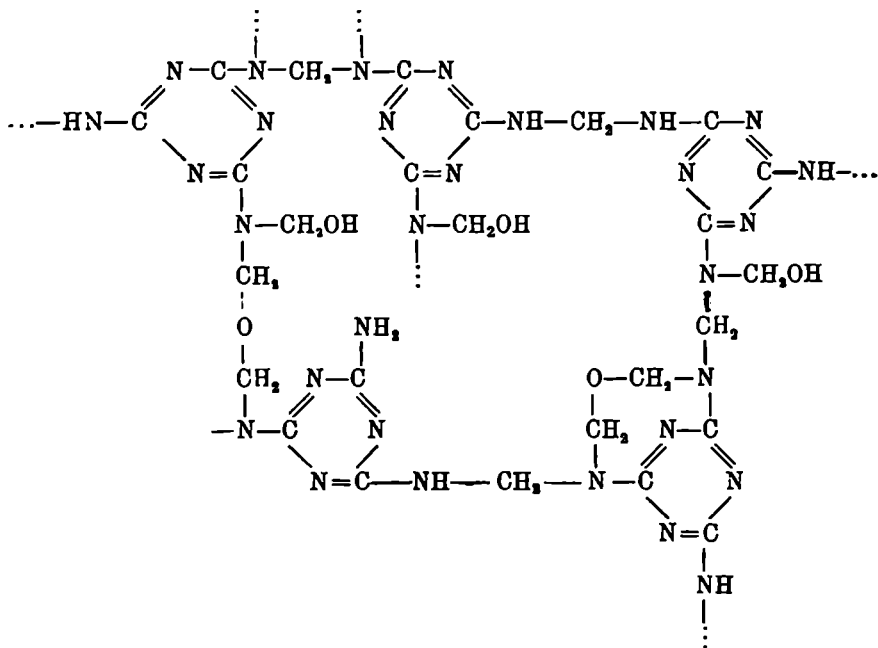
პოლიმერის შემდგომი გახურებისას ფორმალდეჰიდის თანამყოფობისას სივრცით-სტრუქტურირებული პოლიმერი წარმოიქმნება, რომლის აგებულება გამარტივებულად შეიძლება შემდეგი სქემით იქნას წარმოდგენილი:



მელამინ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერები. უნდა ვივარაუდოთ, რომ მელამინის ურთიერთქმედება ფორმალდეჰიდთან მიმდინარეობს სქემით, რომელიც პოლიმეთილენშარდოვანების წარმოქმნის ანალოგიურია. ამ დროს თავდაპირველად მელამინის მეთილოლწარმოებულები წარმოიქმნება:



მელამინის მეთილოლწარმოებულების მელამინის კარბ რაოდენობასთან შემდგომი პოლიკონდენსაციის შედეგად ჯერ ხსნადი, შემდეგ კი უხსნადი სივრცითი პოლიმერი წარმოიქმნება:

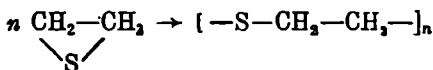


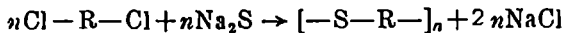
შარდოვანა- და მელამინ-ფორმალდეჰიდურ პოლიმერებს პლასტმასების მრეწველობაში და ლაქების წარმოებისათვის იყენებენ.

შარდოვანა და მელამინი შეიძლება შეცვლილ იქნას სხვა ამიდებით ან ამინებით, რომლებსაც უნარი აქვთ შევიდნენ ფორმალდეჰიდთან პოლიკონდენსაციის რეაქციაში, მაგალითად, თიოშარდოვანასთან, ანილინთან, ტოლუოლსულფამიდთან. ანილინი და სულფამიდები ფორმალდეჰიდთან ხაზოვან პოლიმერებს წარმოქმნიან.

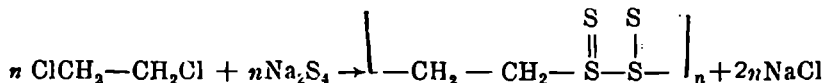
### ზოგირდშემცველი პოლიმერები

მარტივი თიოეთერები. პოლისულფიდები. მარტივი თიოეთერული ბმების შემცველი პოლიმერები შეიძლება მივიღოთ ეთილენსულფიდის პოლიმერიზაციით ან დიპალოგენალკილების ნატრიუმის სულფიდთან პოლიკონდენსაციით:



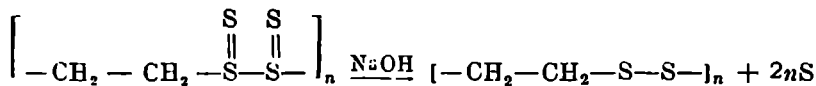


მიღებულმა პოლიმერებმა პრაქტიკული გამოყენება ვერ პოვეს. ნ. დ. ზე-  
ლინსკიმ აჩვენა, რომ დიპლოგენალკილების ტუტე ლითონების პოლისულფიდებ-  
თან პოლიკონდენსაციით პოლიალკილენსულფიდები მიიღება. მაგალითად,  
დიქლორეთანი ნატრიუმის ტეტრასულფიდთან პოლიკონდენსაციით წარმოქმნის  
პოლიეთილენტეტრასულფიდს:



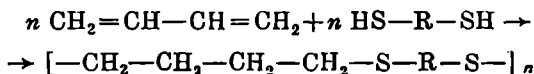
პოლიალკილენტეტრასულფიდები — კაუჩუკისმაგვარი პოლიმერებია, რომლებ-  
საც თიოკოლებს უწოდებენ. ისინი ზეთებისა და გამხსნელების მოქმედების მიმართ  
დიდი მყდევობით გამოირჩევიან.

ტუტეების წყალხსნარების მოქმედებისას პოლიალკილენტეტრასულფიდები  
ადვილად მოიწყვეტენ გოგირდის ორ ატომს, რის შედეგად პოლიალკილენდისულ-  
ფიდები მიიღება:



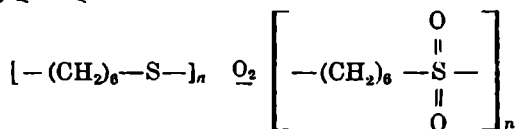
პოლიალკილენდისულფიდები ადვილად რეაგირებენ გოგირდთან და კვლავ  
წარმოქმნიან კაუჩუკისმაგვარ პოლიალკილენტეტრასულფიდებს.

პოლითიოეთერები მიიღება აგრეთვე დიოლფინების პოლიმერიზაციით დიმერ-  
კაპტანების თანამყოფობისას



კომპონენტების ცვლილებით შეიძლება სხვადასხვა თვისებების მქონე პოლი-  
მერების მიღება.

პოლითიოეთერების ზეიანგებით დაეანგვისას წარმოიქმნება პოლიალკილენ-  
სულფონები, მაგალითად:

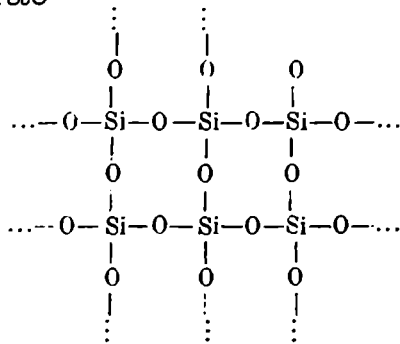


პოლიექსამეთილენსულფონი 212°C ტემპერატურაზე დნება.

პოლიალკილენსულფონები აგრეთვე გოგირდოვანი ანჰიდრიდის ეთილენთან ან  
მის წარმოებულებთან თანაპოლიმერიზაციით მიიღება.

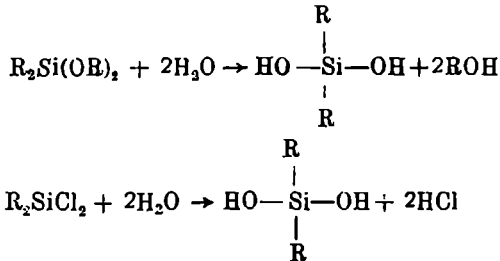
სილიციუმორგანული პოლიმერები (პოლისილოქსანები) შეიქმნენ სილოქსანურ ბმას—Si—O—Si—, რომელიც არაორგანული პოლიმერებისათვისაა (კვარცი, სილიკატური მინები) დამახასიათებელი და ამასთან ერთად—ორგანულ რადიკალებს. ამიტომ სილიციუმორგანული პოლიმერები თითქოსდა შეუალედური ნაერთებია, რომლებიც ორგანულ და არაორგანულ პოლიმერებს შორის მდებარეობენ.

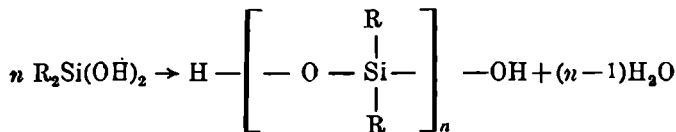
კვარცი, რომელიც სილიციუმის ანჰიდრიდის პოლიმერს წარმოადგენს, შეიძლება განხილულ იქნას, როგორც თავისუფალი ორთოსილიციუმქვეყას  $H_4SiO_4$ , პოლიკონდენსაციის პროდუქტი



სილიციუმორგანული პოლიმერები მიიღება სილიციუმქვეყას ორგანული წარმოებულების პოლიკონდენსაციით, რომელთაანაც ჰიდროქსილის ერთი ან ორი ჯგუფი სილიციუმთან უშუალოდ დაკავშირებული ალკილის ან არილის ჯგუფებითაა ჩანაცვლებული, თავისუფალი ჰიდროქსილის ჯგუფები შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნას ჰალოგენით ან ჩატარებულ იქნას მათი ეთერიფიკაცია.

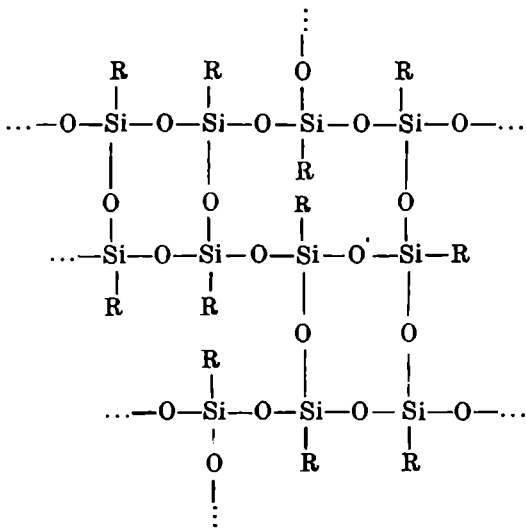
სილიციუმორგანული პოლიმერების სინთეზისათვის საჭირო გამოსავალ პროდუქტებად იყენებენ ან ალკილ(არილ)ქლორსილანებს, ან კიდევ ორთოსილიციუმქვეყას ალკილ(არილ)ჩანაცვლებულ ეთერებს. შემდეგ ერთდროულად ატარებენ ამ ნაერთების ჰიდროლიზს და წარმოქმნილი სილანოლების პოლიკონდენსაციას:





სილანდიოლების  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ —ბიფუნქციონალური სილიციუმორგანული ნაერთების პოლიკონდენსაციისას წარმოიქმნება კაუჩუკისმაგვარი თვისებებისა და ძალიან მალალი თერმომედეგობის მქონე ხაზოვანი პოლიმერები. ამ პოლიმერებს ძირითადად თერმომედეგი კაუჩუკების წარმოებისათვის იყენებენ.

სილიციუმმეაქვას სამფუნქციონალური  $\text{RSiCl}_3$  ან  $\text{RSi}(\text{OR})_3$  ტიპის წარმოებულების სილანტრიოლებამდე  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  გასაპენითა და პოლიკონდენსაციით განტოტვილი ან სივრცითი პოლიმერები წარმოიქმნება:

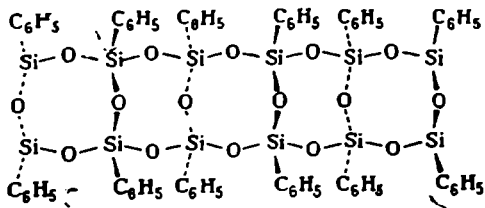


სივრცით სილიციუმორგანულ პოლიმერებს პლასტიკური მასების მრეწველობაში იყენებენ.

რბილ პირობებში სილანტრიოლებისაგან ჯაჭვში ციკლების შემცველ პოლიმერებს ღებულობენ. მაგალითად, ფენილსილანტრიოლის  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$  ან მისი წარმოებულების პოლიკონდენსაციით ტუტე კატალიზატორების თანამყოფობისას ჯაჭვში ციკლების შემცველი სტერეორეგულარული სინდიოტაქტიკური პოლიმერი—პოლიფენილსილესეკვიოქსანი\* წარმოიქმნება. ამ პოლიმერის თავისებური სტრუქტურა კიბეს მოგვაგონებს („კიბისებური პოლიმერი“):

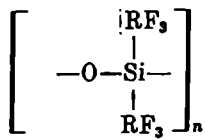
\* ტრიფუნქციონალური სილიციუმის—ალკილსილანტრიოლების პოლიმერებს პოლისილესეკვიოქსანებს უწოდებენ.





ეს პოლიმერი არ ღნება, მაგრამ იხსნება ბენზოლსა და ქლოროფორმში. პოლიმერი 525°C-მდე გახურებას უძლებს, მაგრამ 300°C-ზე ხანგრძლივი გახურებისას არ იცულის თავის თვისებებს. იგი კარგი დიელექტრიკული თვისებების მქონე გამჭვირვალე, მტკიცე აფსკებს წარმოქმნის.

გამოსავალ სილიციუმორგანულ ნერთებში წრადიკლების რიცხვისა და ხასიათის ცვლილებებით შეიძლება სხვადასხვა თვისების მქონე პოლიმერების მიღება. მაგალითად, უჯანასკნელ ხანებში სილიციუმორგანულ პოლიმერებში წყალბადის ატომებს ფთორით ცვლიან

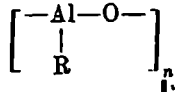


რაც პოლიმერებს ახალ, მეტად ძვირფას თვისებებს ანიჭებს.

სილიციუმორგანული პოლიმერები ჰიდროფობურ ნივთიერებებს წარმოადგენენ, რომლებშიც კარგი დიელექტრიკული თვისებები მაღალ თერმომედეგობასთან ხელსაყრელადაა შეხამებული.

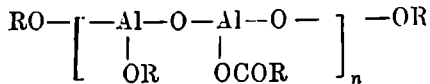
ყოველივე ეს კი მათა, როგორც შესანიშნავი თვისებების მქონე ელექტროსაიზოლაციო მასალების დიდ ღირებულებას! განაპირობებს.

ალუმინორგანული პოლიმერები (პოლიალუმოქსანები).

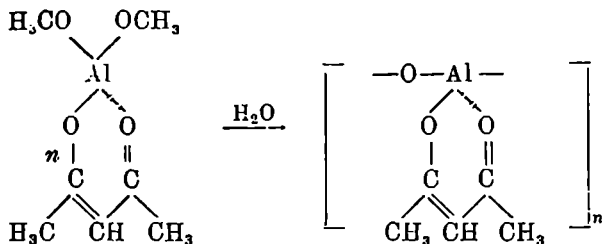


(სადაც R-ალკოქსიგუფი, ცხიმოვანი მკავას [ან β-ოქსიმკავას ნაშთი) ალუმინის ალკოჰოლატების პოლიკონდენსაციითა და პოლიმერული ალკოჰოლატების ერთდროული ან შემდგომი გასაპენით მიიღება.

პოლიალუმოქსანებს მიეკუთვნება ალუმინის საპნები, რომლებსაც პოლიმერული ალკოჰოლატებისა და ცხიმოვანი მკავეებისაგან ღებულობენ. ვარაუდობენ, რომ პოლიმერი შემდეგი აგებულებისაა:

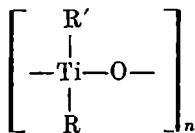


პოლიაცეტილაცეტონატალუმოქსანს დილკოქსიალუმინის აცეტილაცეტონატის ჰიდროლიზისას ლებულობენ:

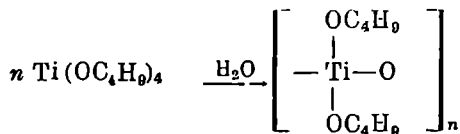


პოლიმერი ჰიდროლიზისადმი მდგრადია და თავის თვისებებს 500°C-მდე გაზურებისას არ იცვლის. პოლიალუმოქსანებს იყენებენ თერმომედეგი საღებავების დამზადებისას როგორც შემკერელს და საფეიქრო მასალების სპეციალური დამუშავებისათვის.

**ტიტანორგანული პოლიმერები (პოლიტიტანოქსანები)**



ო-ტიტანის ეთერების ნაწილობრივი ჰიდროლიზით მიიღება, მაგალითად, ო-ბუტილტიტანატის:

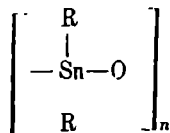


სადაც R—ალკოქსიჯგუფია, მკავის ნაშთი ან რთულეთერული ჯგუფი.

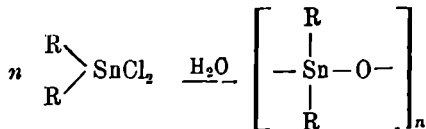
ხისტ პირობებში ჰიდროლიზისას განტოტვილი და სივრცითი პოლიმერები მიიღება.

პოლიტიტანოქსანები გამჭვირვალე, თერმომედეგი, ჰიდროფობური პოლიმერებია. მათი გამოყენება შეიძლება ოპტიკაში, და როგორც ზედაპირულ-აქტიური ნივთიერებები.

კალორგანული პოლიმერები (პოლისტანოქსანები)



დიალიკილ- ან დიარილქლორსტანანების პიროლიზით მიიღება:



პოლისტანოქსანები მყიფე ნივთიერებებია, რომელთა დნობის ტემპერატურა 300—400°C-ია.

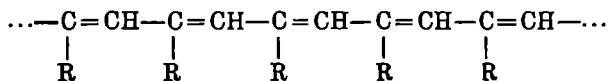
ლიტერატურა

1. Epoxy Resins, their Applications and Technology, № 4, 1956; Тарнер Дж., Химия и технология полимеров, № 3, 152 (1957); Кроуин Е., Химия и технология полимеров, № 1, 141, (1958).
2. Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и её спутников, Госхимиздат, 1953; Успехи химии целлюлозы и крахмала, под ред. Дж. Хонимена, Издательский, 1962.
3. Химия и технология крахмала, пер. с англ. под ред. Кер Р. В., Пищепромиздат, 1956; Успехи химии целлюлозы и крахмала, под ред. Дж. Хонимена, Издательский, 1962.
4. Polyester and their Application, New York—London, 1956; Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфирсы, Изд. АН СССР, 1958; Christopher W. F., Fox D. W., Polycarbonates, N. Y., 1962.
5. Тодд А. Р., Успехи хим., 24, 261(1957); Нуклеиновые кислоты, под ред. Чаргарра Э. и Дэвидсона Дж., Издательский, 1957—1962; Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвинник М. М., Химия природных соединений, Изд. АН СССР, 1961; Бреслер С. Е., Введение в молекулярную биологию, изд. „Наука“, 1964.
6. Белки, т. 1, 2, 3. под ред. Нейраба Г. и Бейли К., Издательский, 1956—1959; Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвинник М. М., Химия природных соединений, изд. АН СССР, 1931; Бреслер С. Е., Введение в молекулярную биологию, изд. „Наука“, 1964.
7. Кнуянц И. Л., Перлова Е. Я., Усп. хим., 24, 6, 611 (1955); Коршак В. В., Рогожин С. В., Даванкова В. А., Давидович Ю. А., Макарова Т. А., Усп. хим., 34, 5, 777 (1965).
8. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиэфирсы, Изд. АН СССР, 1932; Волохина из синтетических полимеров, пер. с англ. под ред. Хилла, Издательский, 1957; Муромова Р. С., Шейн Т. И., Хим. наука и пром., 1, № 1, 32 (1957).

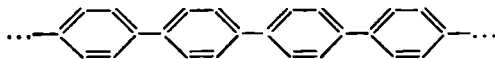
9. Стрелихеев А. А., Диссертация „Исследования в области взаимопревращений циклов и линейных полимеров“, ВНИИВ, 1950.
10. Волокна из синтетических полимеров, пер. с англ. под ред. Хилла, Издательство, 1957; Добмброу Б. А., Полиуретаны, Госхимиздат, 1961.
11. Mopscieff V. W., Text. Modifac., 80, № 949, 33 (1954).
12. Петров Г. С., Карбамидные смолы и прессовочные композиции, ГУУЗ НКХП, 1940.
13. Андрианов К. А., Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955; Андрианов К. А., Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд. АН СССР, 1963; Броун, Химия и технология полимеров, № 5, 14 (1964); Неорганические полимеры, под ред. Стоуна Ф., Грехеля У., изд. „Мир“, 1965; Успехи химии полимеров, Изд. „Химия“, 1966, стр. 330; Ханглейн Ф., Ланд Р., Шмак Л., Химия и технология полимеров, № 5, 177 (1957); Химия и технология полимеров, № 2, 115 (1958); Андрианов К. А., Петрашко А. И., „Успехи химии полимеров“, изд. „Химия“, 1966.

## ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები

ნაერთთა ეს კლასი მთელი მოლეკულური ჯაჭვის სიგრძეზე ან ჰის საკმაოდ დიდ მონაკვეთებზე შეუღლებული ბმების განუწყვეტელ სისტემას შეიცავენ. შეუღლებული ბმების სისტემიან პოლიმერებს მიეკუთვნება პოლიფენილენი:



პოლიფენილენები:



ფარეთვე ზოგიერთი ჰეტეროჯაჭვეური, ჰეტეროციკლური და ხელატური პოლიმერი.

შეუღლებულბმებიანი სისტემის პოლიმერებს მთელი რიგი მეტად საინტერესო და ტექნიკურად ძვირფასი თვისებები გააჩნია, რომლებითაც მათ ნაჭერჯაჭვიანი ან კიდევ იზოლირებული ორმაგბმებიანი პოლიმერებისაგან განარჩევენ. ისინი თერმომედევებია, მაგნიტური ამთვისებლობა და ნახევრადგამტარული თვისებები ახასიათებს. არის მონაცემები, რომლებიც ეანგვა-აღდგენით რეაქციებში მათ კატალიზურ აქტივობაზე მიგვიითთებს, ამ კლასის ნაერთთა ქიმიამში დიდი ღვაწლი მიუძღვით ა. ა. ბერლინს, კ. ს. მარველსა და მ. მ. კოტონს.

ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერის მთელ მოლეკულურ ჯაჭვზე π-ელექტრონების დიდი რიცხვის დელოკალიზაცია ენერგიის დიდ მოგებას განაპირობებს, ე. ი. ასეთი პოლიმერების მაღალ თერმოდინამიკურ მდგრადობას. ეს იმით აიხსნება, რომ ბმათა შეუღლებულსისტემიანი ნაერთების წარმოქმნა სითბოს დიდი რაოდენობის გამოყოფით მიმდინარეობს, რომელიც მნიშვნელოვნად აკარბებს ენერგიების მნიშვნელობებს, რომლებიც ბმის ენერგიის კონსტანტების საფუძველზეა

გამოთვლილი. მაგალითად, ბენზოლისათვის ენერჯის სხვაობა, რომელიც წვის სითბოსა და ბჰის ენერჯის კონსტანტებითაა გამოთვლილი, დაახლოებით 36 კკალ/მოლს შეადგენს, სტიროლისათვის 38 კკალ/მოლს, ბუტადიენისათვის — 3,6 კკალ/მოლს.

როგორც ცნობილია, შინაგანი ენერჯია  $I$ ; ერთ ბმაზე განგარიშებით განისაზღვრება განტოლებით:

$$I = \frac{h^2}{24ml^3} \left( 2 + \frac{3}{N} + \frac{1}{N^2} \right)$$

სადაც  $h$  — პლანკის მუდმივაა,  $m$  — ელექტრონის მასა,  $l$  — პოლიმერის ჯაჭვის ერთი რგოლის სიგრძე;  $N$  —  $\pi$ -ელექტრონების რიცხვი. ამ განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ დელოკალიზებული ელექტრონების რიცხვის ზრდასთან ერთად, ე. ი. შეუღლებული სისტემის სიგრძის ზრდასთან ერთად სისტემის შინაგანი ენერჯია მცირდება. პოლიმერების ეს კლასი მაღალი თერმოდგრადობით ხასიათდება, ზოგიერთ შემთხვევაში ისინი 500° C-ზე მეტ გახურებას უძლებენ. ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები აგრეთვე მდგრადია რადიაციის მიმართ.

ბმათა შეუღლებულსისტემიანი ნაერთების თერმოდინამიკური მდგრადობა, აგრეთვე შეკრული (ბენზოლის რიგი) ან საკმაოდ გრძელი (პოლიმერები) შეუღლებულსისტემიანი ნივთიერებების, ამ სისტემის დარღვევასთან დაკავშირებული, მიერთების რეაქციებისადმი ინერტულობაში გამოისახება.

შეუღლებული ჯაჭვის  $\pi$ -ელექტრონების თავისუფალი მოძრაობით განპირობებულია ამ პოლიმერების ნახევრადგამტარული და მაგნიტური თვისებები.

დაბალმოლეკულური არომატული ნაერთების რიგში (ბენზოლიდან პენტაცენსა და ვიოლანტრენამდე) შემჩნეული იყო, რომ კონდენსირებული ბენზოლის ბირთვების რიცხვისა და შესაბამისად, შეუღლებულ ბმათა და დელოკალიზებული ელექტრონების რიცხვის ზრდასთან ერთად ხევედრითი ელექტროგამტარობა იზრდება და ნახევრადგამტარული თვისებები სულ უფრო მკაფიოდ ვლინდება. როგორც შესაბამისი გამოთვლები გვიჩვენებს შეუღლების ჯაჭვის წაგრძელებასთან ერთად ელექტრონების აღზნებისა და გამტარობის ზონაში (მოცემული მოლეკულის სფეროდან გასვლის) მათი გადასვლის ენერჯია მცირდება. ეს განტოლებიდან ჩანს:

$$\Delta W = \frac{h^2}{8ml^2} \cdot \frac{N+1}{N^2}$$

სადაც  $\Delta W$  — ელექტრონის აღზნების ენერჯიაა. აღზნების დაბალ ენერჯიას მოლეკულურ ჯაჭვში ელექტრონების თავისუფალ მოძრაობამდე, აგრეთვე ერთი მაკრომოლეკულიდან მეორეზე მათ გადაადგილებამდე მივყავართ, რაც აუცილებელია იმისათვის, რომ მთელ პოლიმერს ელექტროგამტარობა გააჩნდეს. ერთი მაკრომოლეკულიდან მეორეზე ელექტრონების გადასვლა პოლიმერში მაკრომოლეკულე-

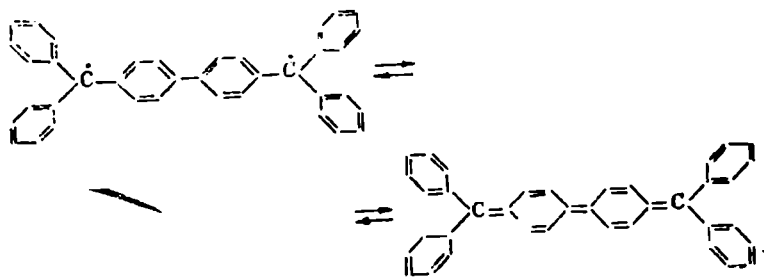
ბის მოწესრიგებული განლაგების გამო გაადვილებულია. ცნობილია, რომ ბმათა შეუღლებულობის ტემპიანი პოლიმერების ნახევრადგამტარული თვისებები პოლიმერის ფიზიკურ სტრუქტურაზე დამოკიდებული და ამორფული სტრუქტურიდან კრისტალურისაკენ გადასვლისას ძლიერდება.

კონდენსირებულ არომატულ ნაერთებში შეუღლებას სისტემის განვითარებასთან ერთად და მოლეკულაში  $\pi$ -ელექტრონების დელოკალიზაციის ხარისხის შესაბამისი გაზრდისას დიამაგნიტურა ამთვისებლობა იზრდება. ამასთან ერთად შეუღლებული სისტემის სიგრძის გადიდების გარკვეულ სტადიაზე ნივთიერებებში პარამაგნიტური თვისებები ჩნდება (ეპრ სენალი—ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი), რომლებიც გაუწყვილებელი ელექტრონების წარმოქმნას მოწმობს.

ყველაზე მეტად გამოსახული პარამაგნიტური თვისებები ბმათა შეუღლებულობის ტემპთან პოლიმერებს ახასიათებთ. მოლეკულური წონის ზრდასთან ერთად პარამაგნიტური თვისებები ძლიერდება. პოლიმერები პარამაგნიტურ თვისებებს განხილვისას ინარჩუნებენ, რაც იმაზე მიგვიჩვენებს, რომ პარამაგნიტიზმის მოვლენა მთლიანად პოლიმერთან კი არა, არამედ ცალკეულ მაკრომოლეკულებთანაა დაკავშირებული.

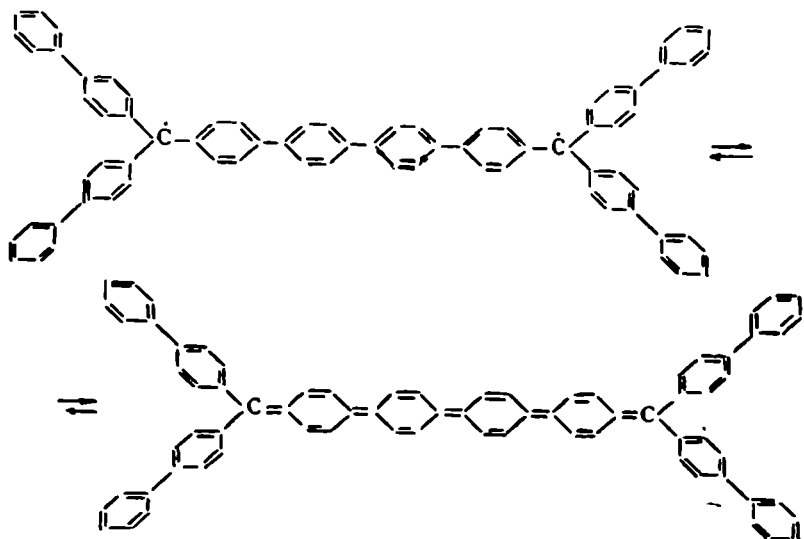
შეუღლებული ბმების განვითარებულობის ტემპთან ნივთიერებებში პარამაგნიტური თვისებების წარმოქმნა, ალბათ, განპირობებულია ელექტრონების ადგნების დაბალი ენერჯითა და ელექტრონების ლოკალურა განწყვილების დიდი ალბათობით.

საკვიროა აღინიშნოს, რომ დაბალმოლეკულურ ნივთიერებებსაც გააჩნიათ პარამაგნიტური თვისებები, მაგალითად, ჩიჩაბაინის ნაწილობრივად:



წონასწორობა თითქმის მთლიანად ქინოიდალური სტრუქტურის მოლეკულების წარმოქმნის მხარესაა გადახრული. ამ ნივთიერებების ეპრ სპექტრები ძალიან ახლურაა პოლიმერების სპექტრებთან.

ბენზოლის ბირთვების რიცხვის გადიდებისას შეუღლების ჯაჭვის წაგრძელებით, რომლებიც გაუწყვილებელი ელექტრონების მატარებელ ნახშირბადის ატომებს ყოფენ, ელექტრონების უფრო დიდი დელოკალიზაციის გამო, მოლეკულის ბირადიკალური მდგომარეობა უფრო მდგრადი ჯდება. ამ შემთხვევაში წონასწორულ ნარევეში პარამაგნიტური ბირადიკალური მოლეკულების მნიშვნელოვანი რიცხვია:



პოლიმერებში პარამაგნიტიზმის წარმოქმნის მექანიზმი ჯერ კიდევ მცირედია შესწავლილი, მაგრამ ყველაზე სავარაუდოა, რომ ეს მოვლენა სტაბილური ბირადიკალების ან იონ-რადიკალების წარმოქმნასთანაა დაკავშირებული. პოლიმერულ ჯაჭვში მდგრადი ბირადიკალები ალბათ, კომპლანარობის დარღვევის შემთხვევაში წარმოიქმნება, როდესაც ორი რადიკალი სხვადასხვა სიბრტყეში აღმოჩნდება და ერთმანეთთან ურთიერთქმედება არ შეუძლიათ. ყოველი ამ რადიკალთაგანი სტაბილიზებულია შეუღლების სისტემის ბლოკის ხარჯზე, რომელშიც იგი შედის, რადგანაც გაუწყვილებელი ელექტრონების შემცველი ნაწილაკები განსაზღვრავენ პოლიმერის პარამაგნიტიზმს, ამიტომ მათ პარამაგნიტურ ნაწილაკებს უწოდებენ. პარამაგნიტური ნაწილაკების რიცხვი არ უდრის მაკრომოლეკულების რიცხვს, ე. ი. ბმათა შეუღლებულობის სისტემის იყვება მოლეკულა ბირადიკალურ (სინგლეთურ) მდგომარეობაში არ გადადის. ერთი პარამაგნიტური ნაწილაკი ასეულ და ათასეულ მაკრომოლეკულაზე მოდის.



ბმათა შეუღლებული სისტემის მქონე პოლიმერებში სტაბილიზებული ზირადიკალების არსებობა ფართო შესაძლებლობას გვაძლევს ნაჭერაქვისი პოლიმერების სტაბილიზატორებად გამოვიყენოთ ისინი. ასეთი ზირადიკალები ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე მცირედ აქტიურია და პოლიმერების დესტრუქციის ინციზირება არ შეუძლიათ. მაგრამ გადიდებული ტემპერატურებისას ისინი მათთან კომპლექსურად შებმული დიამაგნიტური მილეკულების აქტივირებას იწვევენ. აღიდეგბენ პოლიმერის თერმოდესტრუქციისას წარმოვინდლ რადიკალებთან მათი რეაგირების უნარს.

იგივე მიზეზის გამო ბმათა შეუღლებულსისტემიან პოლიმერებს შეუძლიათ თერმო- და ფოტოქანგვითი დესტრუქციის ინჰიბირება. აღნიშნულ პოლიმერებს შეუძლიათ შეასრულონ მნიშვნელოვანი როლი ზოგიერთი ძალიან მნიშვნელოვანი ბიოლოგიური პროცესების მექანიზმის ახსნაში (ბიოსინთეზი, პროცესები, რომლებიც მხედველობასთანაა დაკავშირებული და სხვ.), რომლებიც ელემტრონების აქტივირებული გადატანით მამდინხარეობს.

ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები განორჩევა გადიდებული სიმკვრივით, უმთავრესად შეუღლების სისტემაში წებავალ ატომებს შორის საწულო მანძილის შემცირების ხარჯზე და დნობის მაღალი ტემპერატურებით. ეს უკანასკნელი, ალბათ,  $C=C$  ბმის ირგვლივ თავისუფალი ბრუნვის შეზღუდვის გამო მაკრომოლეკულების სიხისტით ან პოლიმერული ჯაჭვის პოლიციკლური აგებულებით ახსნება. საჭიროა მხედველობაში გვჭონდეს, რომ პოლიმერებში შეუღლების სისტემა ყოველთვის არ არის უწყვეტი. შეუღლებული სისტემის წარმოქმნა მხოლოდ სრული კოპლანარობის (სიბრტყითი აგებულებისას) შემთხვევაში შესაძლებელია, რომელიც ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერებისთვისაა დამახასიათებელი. მაგრამ პოლიმერული ჯაჭვის ზრდის პროცესში ან ელემტრონების გაწყურების შემთხვევაში კოპლანარობა შეიძლება დარღვეს, რის შედეგად ადგილი არ ექნება შეუღლების უწყვეტობას და სისტემის ენერგეტიკული მახასიათებელი და რეაქციის უნარიანობა შეიცვლება. მოლეკულათა უბნები, რომლებშიც წინარჩენებაული კოპლანარობა და შესაბამისად, შეუღლებული სისტემის უწყვეტობა, ჩვეულებრივ, 5—6 ელემენტარული რგოლისაგან შედგება.

ისევე როგორც დაბალმოლეკულურ შეუღლებულ სისტემებში, შეუღლებვის ჯაჭვის ზრდასთან ერთად (მაგალითად, ბენზოლიდან ბენტაცენისაყენ გადასვლისას) იცვლება ნივთიერების ენერგეტიკული მახასიათებელი და შესაბამისად—მისი ელემტრული და მაგნიტური თვისებები და რეაქციისუნარიანობა. შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერების თვისებები მოლეკულურ წონაზეა დამოკიდებული და ამის გამო პოლიმერკომპოლოგები თავისი თვისებებით შეიძლება ერთმანეთისაგან მნიშვნელოვნად განსხვავდებოდეს. პოლიმერების მოლეკულური წონის ზრდასთან ერთად იცვლება შეუღლებვის სისტემის სიგრძე და ენერგეტიკული მახასიათებელი—აღზნების ენერგიის მნიშვნელობა. უკანასკნელის ცვლილებასთან ერთად მოლეკუ-

ლათა რეაქციისუნარიანობა და ფიზიკური თვისებები იცვლება. პოლიმერის ფუნქციონალურ ჯგუფთა რეაქციისუნარიანობა, თუ ისინი შეუღლებს სისტემაში შეღდან. მის მოლეკულურ წონაზე დამოკიდებული.

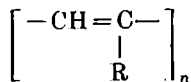
ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერების ფიზიკური და ქიმიური თვისებები აგრეთვე შეუღლების ჯაჭვის ბუნებაზე დამოკიდებული (აციკლური, ციკლური, პეტროციკლური, კოორდინაციული). სხვადასხვა პოლიმერების გამტარობა  $10^4-10^{21}$  ომი-1 სმ-1 ზღვრებში მერყეობს, ე. ი. გამტარობის დიაპაზონი  $10^{26}$  შეღდგენს. გამტარობის სიდიდის მიხედვით ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები შეიღლება იყოს ნახევრადგამტარები, გამტარობის ფართო დიაპაზონით და აგრეთვე დიელექტრიკები—იზოლატორები.

რეაქციისუნარიანობის მოლეკულურ წონასთან კავშირი თავის დაღს ასეამს შეუღლებული პოლიმერების სინთეზს. ამ რიგის პოლიმერებისათვის არ სრულდება მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის წესი აქტიური ცენტრის ან ფუნქციონალური ჯგუფის რეაქციისუნარიანობის მოლეკულური წონისაგან დამოუკიდებლობის შესახებ. შეუღლების ჯაჭვის ზრდასთან ერთად აქტიური ცენტრის რეაქციისუნარიანობა, ალბათ, მცირდება, რაც პოლიმერის მოლეკულური ჯაჭვის ზრდას ზღუდაღს.

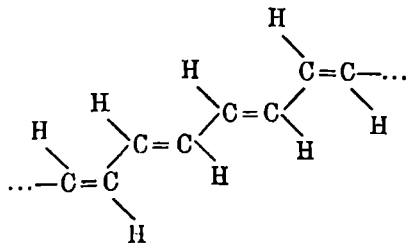
ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები შეიღლება პრინციპულად ორი სხვადასხვა მეთოდით იქნას სინთეზირებული: მონომერული ნაერთების პოლიმერიზაციით და პოლიკონდენსაციით, ნაჭერი პოლიმერების ან იზოლირებული ორმაგჯმებიანი პოლიმერების ქიმიური გარდაქმნის გზით (დეჰიდრირებით, დეჰიდრატიაციით, დეჰიდროქლორირებით). პირველი მეთოდით შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერების სინთეზის თავისებურებების გამო არც თუ ისე დიდი მოლეკულური წონის პოლიმერების სინთეზი ხერხდება. ჩვეულებრივ 5000 მოლეკულური წონის ოლიგომერები მიიღება. მეორე მეთოდით მაღალი მოლეკულური წონის პოლიმერები მიღებული.

## აკიკალური შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები

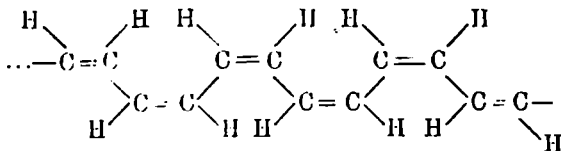
### პოლიაცეტილენები (პოლივინილენები)



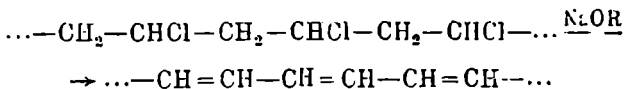
აცეტილენის პოლიმერიზაციისას  $0-80^{\circ}\text{C}$ -ზე ციკლურ-ნატას კატალიზატორების  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  თანაქოფობისას კრისტალური ოლიგომერული ტრანს-პოლიაცეტილენი (პოლივინილენი) მიიღება



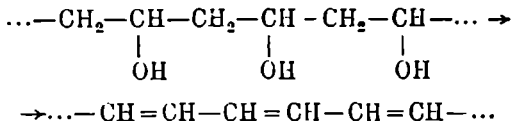
რომლის მოლეკულური წონა  $\sim 7000$ . ოლიგომერს ნახევრადგამტარული თვისებები ახასიათებს, მისი ხვედრითი ელექტროგამტარობა  $\sigma_{20} = 7 \cdot 10^{-8} - 2.4 \times 10^{-7}$  ომი $^{-1}$ ·სმ $^{-1}$ . პარამაგნიტური ნაწილაკების შემცველობა 1 გ.ზე  $36 \cdot 10^{19} - 4.7 \cdot 10^{19}$  შეადგენს. ტრანს-პოლიაცეტილური მოლეკულა აგრეთვე მყარ ფაზაში აცეტილენის რადიაციული პოლიმერიზაციით, ცის-პოლიმერი თხევად ფაზაში აცეტილენის რადიაციული პოლიმერიზაციისას მიიღება:



პოლივინილენი მიიღება აგრეთვე თხევად ამიაკში ტუტე ლითონების ალკოპოლატებით, ნატრუმის ამიდით ან მოფორლინით პოლივინილქლორიდის დეჰიდროქლორირებით:



ან პოლივინილის სპირტის დეჰიდრატაციით:



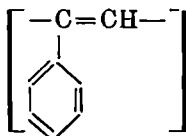
პოლივინილენი, რომელიც პოლივინილქლორიდის ან პოლივინილის სპირტის ქიმიური გარდაქმნითაა მიღებული, მოლეკულური წონით საწყის პოლიმერებს უხლოვდება. ასეთი პოლიმერის მაკრომოლეკულები პოლივინილენის დიდი უზნებისაგან შედგება, რომლებიც საწყისი პოლიმერის რგოლებითაა ერთმანეთისაგან გაყოფილი. პოლივინილენეის გამოკვლევამ გვიჩვენა, რომ მათში ბმების მთლიანი გათანაბრება არ ხდება. ეს არაპირდაპირ იმას მოწმობს, რომ შეუღლების სისტემა წყვეტადია და საშუალებას გვაძლევს ვევარაუდოთ, რომ პოლიმერი შეუღ-

ლებს დიდი ბლოკებისაგანაა აგებული. მაღალმოლეკულური პოლიენინილები ელექტრული და მაგნიტური თვისებებით პოლიაცეტილენებს უახლოვდება.

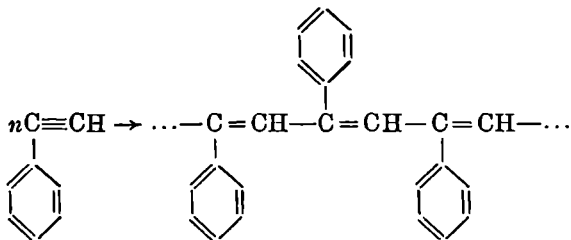
პოლიენინილები შავადაა შეფერილი. უანგბადით აუცილად იყვანება. ამ დროს მცირდება მათი ელექტროკამტარობა, მცირდება პარამაგნიტიზმი და შეფერვა ლა-ყვითლამდე იცვლება. ამ პოლიმერების უანგვა, ალბათ, გაადვილებულია იმით, რომ ისინი გაუწყვილებელ ელექტრონებს შეიცავენ.

ჩანაცვლებული პოლიაცეტილენებიდან პოლიალკილ- და პოლიარილაცეტილენებია აღწერილი.

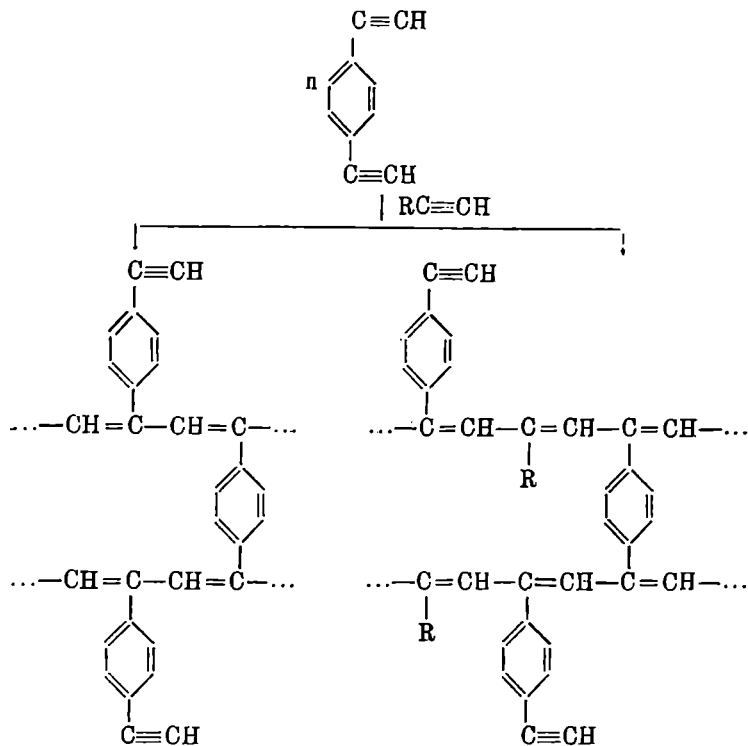
### პოლიფენილაცეტილენი



მიიღება ფენილაცეტილენის პოლიმერიზაციით  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Al} \cdot \text{TiCl}_3$  კომპლექსის თანამყოფობისას ან კიდევ რადიაციის მოქმედებით. ორივე შემთხვევაში  $7000-8000$  მოლეკულური წონის ხაზოვანი ოლიგომერები მიიღება, რომლებშიც ფენილის ჯგუფებს უმთავრესად ტრანს-განლაგება აქვთ:

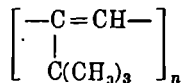


პოლიფენილაცეტილენი — ყავისფერი მყარი პროდუქტია, ოთახის ტემპერატურაზე სუსტი გამტარობა აქვს, რომელიც ტემპერატურის გადიდებისას მკვეთრად იზრდება. პოლიფენილაცეტილენს პარამაგნიტიზმი გააჩნია ( $1$  გ-ზე  $10^{17}-10^{18}$  პარამაგნიტური ნაწილაკი მოდის). პოლიმერის  $400^\circ\text{C}$ -მდე გახურებისას მისი შედგენილობა თითქმის არ იცვლება, მაგრამ პარამაგნიტური ამთვისებლობა და გამტარობა იზრდება. ფენილაცეტილენის პ-დიეთინილბენზოლთან თანაპოლიმერიზაციისას, აგრეთვე პ-დიეთინილბენზოლის პოლიმერიზაციისას რთული, მაგრამ მცირედ გამოკვლეული სტრუქტურის გაკერილი პოლიმერი მიიღება:



პოლიმერები შავადაა შეფერილი, უდნობი და უხსნადია. ოთახის ტემპერატურაზე მათაც დაბალი გამტარობა აქვთ, რომელიც ტემპერატურის გადიდებასთან ერთად იზრდება. მათ გააჩნიათ პარამაგნეტიზმი, მაღალი თერმომეჯგვობა, თავის შედგენილობას 400° C-მდე გახურებისას არ იცვლიან.

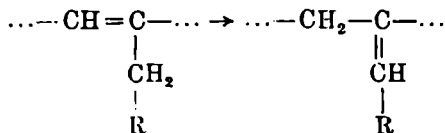
### პოლი-მესამეულ-ბუტილაცეტილენი



მესამეულ-ბუტილაცეტილენის პოლიმერიზაციით მიიღება ისეთივე პირობებში, როგორც პირობებშიც პოლიფენილაცეტილენს ღებულობენ. იგი თავისი თვისებებითა და მოლეკულური წონით პოლიფენილაცეტილენს უახლოვდება.

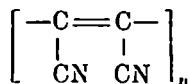
სამშავე ბმის მიმართ  $\alpha$ -მდგომარეობაში წყალბადის მოძრაი ატომის შემცველი ალკილაცეტილენების პოლიმერიზაციისას გადაჭვუფებისა და გვერდით ჯაჭვში

ორპაცი ბმის გადანაცვლების გამო იზოლირებული ორმაგბმებიანი პოლიმერებს წარმოიქმნება:



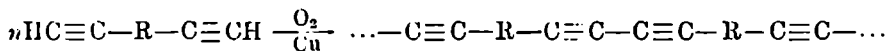
ასეთ კატეჯისმაგვარ პოლიმერებს დიდი მოლეკულური წონა აქვთ და დი-ელექტრიკებს წარმოადგენენ.

### პოლიდიციანაცეტილენი



დიციანაცეტილენის იონური პოლიმერიზაციით მიიღება. წითელი ვ.რვარების ტემპერატურამდე გახურებისას პოლიმერი არ ღნება.

პოლიინები  $[-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$  სამმაგ ბმათა შეუღლებულსისტემიან პოლიმერებს წარმოადგენენ. მათ აცეტილენის ან მისი არომატული წარმოებულე-ბის პოლიმერიზაციით (სპილენძის ან  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  და ჟანგბადის თანამყოფობი-სას) ღებულობენ:

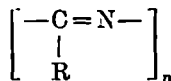


ამგვარი პოლიმერების აგებულება მცირედაა შესწავლილი: აცეტილენისაგა მიღებულ პოლიინს  $\text{H}-[\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}]_n-\text{H}$  აგებულებას მიაწერენ.

პოლიინები ნახეერადგამტარებს წარმოადგენენ. მათ მღლი თერ მომედგობა აგრეთვე ჟანგბადის, ოზონისა და რადიაციის მიმართ მედეგობა ახასიათებს.

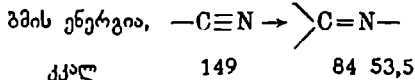
### გვამთა შეუღლებულსისტემიანი ჰებაროჯანვზური პოლიმერები

#### პოლინიტრილები

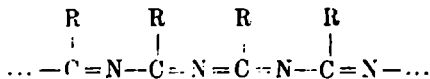


ნიტრილების (აცეტონიტრილი, პროპიონიტრილი, ტოლილნიტრილი, ბენზონიტ-რილი) მყარი კომპლექსების  $180-350^\circ\text{C}$ -ზე ჰაერისა და სინესტის შეუღწველად პოლიმერიზაციით,  $\text{MeX}_n \cdot 2\text{RCN}$  (საუაც Me—ლითონია, X—ჰალოგენი) ზოგადი ფორმულის ლითონთა კოორდინაციულ-უჯერ ჰალოგენიდების (მაგალითად,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BeCl}_2$ ) თანამყოფობისას მიიღება.

ნიტროლების პოლიმერიზაცია უნდა მიმდინარეობდეს თავისუფალი ენერჯის გადიდებით (იხ. გვ. 99), თანაც აღვლით უნდა ჰქონდეს სითბოს დიდი რაოდენობის შთანთქმას, რომელიც ამიტომ თითოეულ წარმოქმნილ  $\text{>C=N-}$  ჯგუფზე გაანგარიშებით  $\sim 11$  კკალ ტოლია, რადგანაც

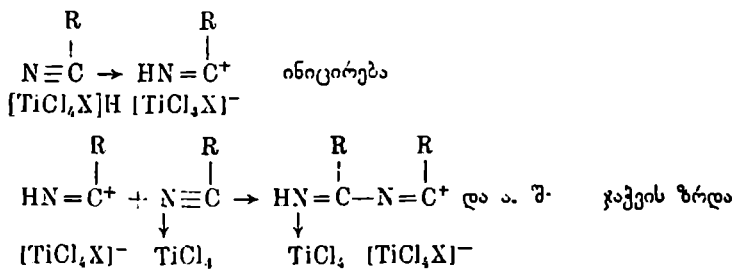


მაგრამ ნიტროლების პოლიმერიზაციისას შეუღლებულ ორმაგბმებიანი პოლიმერი წარმოიქმნება:



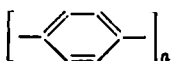
ამ დროს გამოიყოფა შეუღლებების ენერჯია და პოლიმერიზაციის ოქაქციის ჯამური ეფექტი ნულს უახლოვდება. რამდენად პოლიმერიზაციას თან ახლავს ენტროპიის შემცირება, ამიტომ ეს პროცესი თერმოდინამიკურად არ არის ხელსაყრელი. ნიტროლების ლითონების ჰალოგენიდებთან კომპლექსთა წარმოქმნას თან ახლავს თავისუფალი ენერჯის მნიშვნელოვანი შეზღუდვა ( $\sim 50$  კკალ/მოლი გრად), რაც პროცესის ჩატარებას შესაძლებელს ხდის. ვარაუდობენ, რომ კომპლექსებში მოლეკულები პოლიმერული ჯაჭვების წარმოსაქმნელად ხელსაყრელადაა განლაგებული.

ვ. ა. კარკინმა თანამშრომლებთან ერთად პროტონშემცველი დანამატების— $\text{HX}(\text{HPO}_3, \text{HCl})$  თანამყოფობისას კომპლექსებში ნიტროლების პოლიმერიზაციის შემდეგი სქემა წამოაყენა:

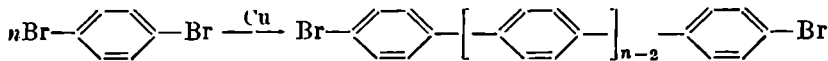


შეუღლებლის ჯაჭვში არომატულბირთმებისანი პოლიმერები

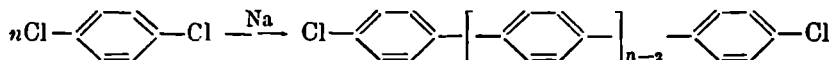
პოლიფენილენი



ულმანის რეაქციით  $250^\circ\text{C}$  ზე პ-დიბრომბენზოლზე აქტივირებული სპილენძის ფხვნილის მოქმედებით მიიღება:

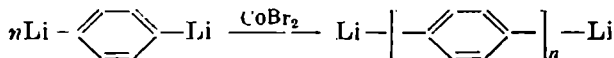


ან კიდევ ვიურც-ფიტის რეაქციით პ-დიქლორბენზოლის პოლიკონდენსაციით ტოლუოლში  $5^{\circ}\text{C}$ -ზე ლითონური ნატრიუმის თანაობისას:

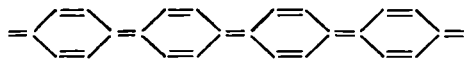


ორივე შემთხვევაში  $\sim 4000$  მოლეკულური წონის განტოტვილი სტრუქტურის ოლიგომერული პოლიფენილენები მიიღება, რომლებიც იხსნება არომატულ ნახშირწყალბადებში. წითელი ვარვარების ტემპერატურამდე გახურებისასაც კი ისინი არ რბილდება და  $500^{\circ}\text{C}$ -მდე გახურებას უძლებენ. ულმანისა და ვიურც-ფიტის რეაქციებით მიღებული პოლიფენილენები ოთახის ტემპერატურაზე პარამაგნეტიზმს ავლენენ. ხოლო მაღალი ტემპერატურისას კი ისინი ნახევრადგამტარები ხდებიან.

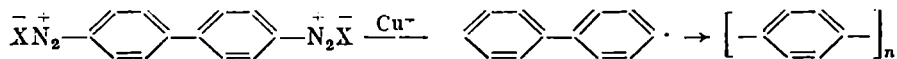
პოლიფენილენებს, რომლებსაც კობალტის ბრომიდის თანამყოფობისას დილითუნბენზოლისაგან ლებულობენ, რამდენადმე სხვა თვისებები გააჩნიათ:



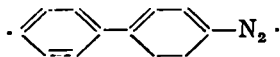
ამ დროს  $\sim 2500$  მოლეკულური წონის ხაზოვანი ოლიგომერული პოლიფენილენები მიიღება. ისინი კრისტალური, უდნობი, უხსნადია და განტოტვილი პოლიფენილენებთან შედარებით უფრო დიდი ელექტროგამტარობა ახასიათებთ. პოლიფენილენების რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლევები ფენილენის ჯგუფებს შორის ორმაგ ნახშირბად-ნახშირბადულ ბმებზე მიგვითითებს, რაც ქინოიდალური სტრუქტურების არსებობას მოწმობს:



შეუღლების ჯაჭვში არომატულობითებებიანი პოლიმერები შეიძლება მიღებულ იქნას აგრეთვე პ-ბის-დიაზონიუმის იონების სპილენძის იონებით  $0^{\circ}$ -დან  $50^{\circ}\text{C}$ -მდე ტემპერატურაზე აღდგენისას. ამ დროს ბირადიკალები წარმოიქმნება, რომელთა რეკომბინაციის შედეგად პოლიფენილენები მიიღება:

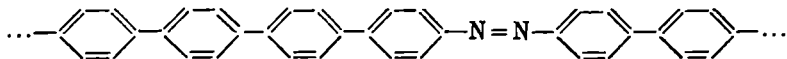


მიღებული პოლიფენილენები შეიძლება აზოტსაც შეიცავდნენ, რადგან კიდევ წარმოიქმნება რადიკალები



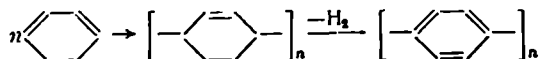


რომლებიც აგრეთვე შედიან მოლეკულურ ჯაჭვში:



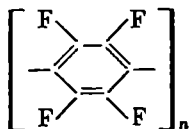
ამიტომ უფრო სწორა იქნება, რომ მათ პოლიაზოფენილენები ეწოდოთ. ამ მეთოდით ბის-დიაზოტირებული არომატული და ცხიმოვანარომატული ამინების საფუძველზე შეიძლება სხვადასხვა პოლიმერი იქნას სინთეზირებული. ამ მეთოდით მიღებული პოლიმერების აგებულება მცირედაა შესწავლილი. ცნობილია, რომ სინთეზის პროცესში წარმოიქმნება აგრეთვე ძირითადად ხაზოვანი აგებულების ოლიგომერული პოლიფენილენები. უქანგბადო გარემოში ისინი 500—700° C-მდე მდგრადი, ჰაერზე კი 450° C-მდე; პარამაგნეტიზმი ახასიათებთ; ელექტროგამტარობით ზემოთ აღწერილ პოლიფენილენებს უახლოვდება.

5000—10000 მოლეკულური წონის პოლიციკლოპექსენის ქლორანილით დეჰიდრირებით შეიძლება პოლიფენილენის მიღება:

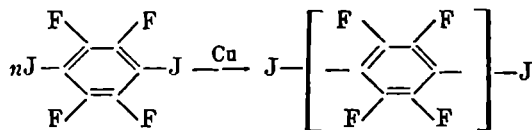


წარმოიქმნება არასრულად არომატიზებული შავი ფერის პოლიფენილენი, რომელიც არ დნება, არ იხსნება და 530° C-ზე იშლება.

#### პოლიტეტრაფთორფენილენი

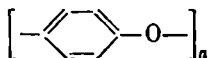


ულმანის რეაქციით 1,4-დიფტორტრაფთორბენზოლზე აქტივირებული სპილენძის ფხვნალის მოქმედებით მიიღება:



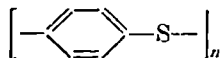
მიღებული ოლიგომერის პოლიმერიზაციის ხარისხი 11-ის ტოლია; მას ძალიან მაღალი თერმომედეგობა გააჩნია.

#### პოლიფენილენოქსიდები

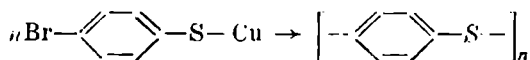


ბენზოფენონში იოდის თანამყოფობისას ჰალოგენფენოლატების ან ნიტრობენზოლ-ში უწყლო პოტასიუმისა და ფხენილისებური სპილენძის თანამყოფობისას ჰალოგენფენოლების დუდილით მიიღება. რეაქცია რადიკალური მექანიზმით მიმდინარეობს. მიიღება ოლიგომერული პოლიფენალენოქსიდის მოლეკულური წონით 1350—9000. მას მაღალი ქიმიური და თერმული მედეგობა გააჩნია.

### პოლიფენილენსულფიდი

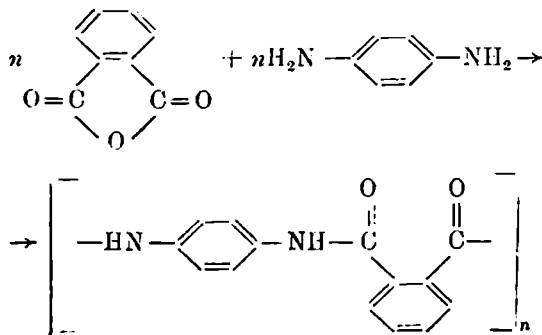


250° C-ზე პ-ჰალოგენთიოფენოლების მარილების, მაგალითად, პ-ბრომთიოფენოლის სპილენძის მარილის პოლიკონდენსაციით მიიღება:

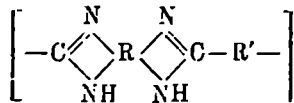


სხნარში (პირიდინში) პოლიკონდენსაცია უფრო დიდი სიჩქარით მიმდინარეობს, ვიდრე მარილის პოლიკონდენსაცია მყარ ფაზაში. პოლიფენილენსულფიდი 295° C ტემპერატურაზე დნება, პაერზე 400° C-მდეა მჟღავნევი. მაღალ ტემპერატურებზე მისი გამოყენება დნობის ტემპერატურითაა ლიმიტირებული. ამიტომ მისგან ჯერ ლებულობენ ნაკეთობას (აუსეს, ბოქოს), შემდეგ კი ახურებენ 400° C-ზე აზოტის ატმოსფეროში. გაკერვის შედეგად სულფიდური ბმების წარმოქმნის ხარჯზე სივრცითა აგებულების უდნობი, უხსნადი, თერმოუდეგი სივრცითი პოლიმერი მიიღება. პოლიფენილენსულფიდებს მინისადმი განსაკუთრებით მაღალი ადჰეზია გააჩნია.

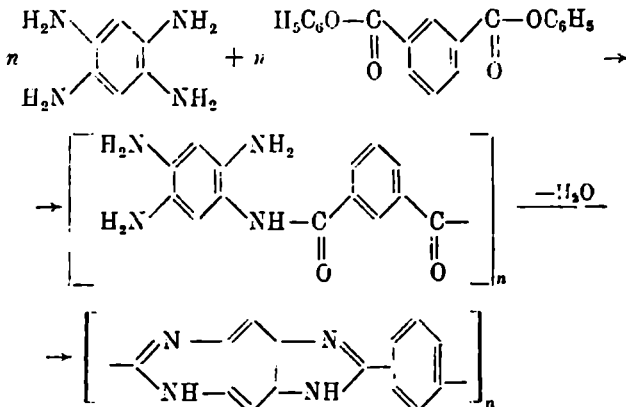
**არომატული პოლიამიდები.** რამლებსაც ნახევრადგამტარული თვისებები გააჩნია, არომატული დიკარბონმჟავების ანჰიდრიდების ან ქლორანჰიდრიდების არომატულ ამინებთან პოლიკონდენსაციით მიიღება, მაკალითად, ფთალის ანჰიდრიდის პ-ფენილენდიამინთან:



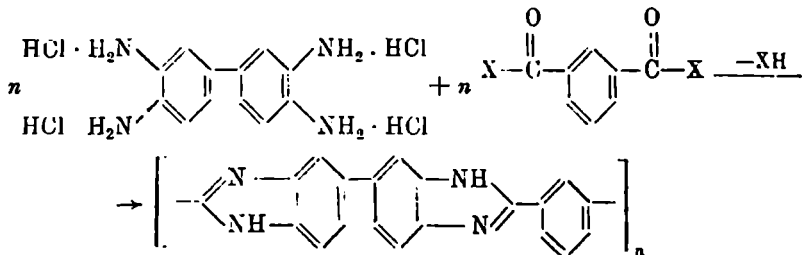
პოლიბენზიმიდოზოლები



პოლიფოსფორმეაჟში ან აცეტამიდში ტეტრაზინების (1, 2, 4, 5-ტეტრაზინობენზოლის, 3,3'-დიაზინობენზიდინის) დიკარბონმჟავებთან (ფთხლის, მალეინის, ფუმარის) ან მათ წარმოებულებთან, ან კიდევ ამინომჟავებთან (პ-ამინობენზომჟავა) პოლიკონდენსაციით მიიღება. ასე მაგალითად, ნადნობში (200—260° C) 1, 2, 4, 5-ტეტრაზინობენზოლისა და იზოფთალმჟავას დიფენილის ეთერის პოლიკონდენსაციით შემდეგი აგებულების პოლიეთერი წარმოიქმნება:

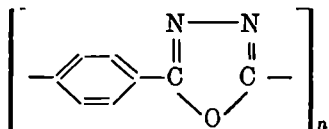


მიღებულ პოლიმერს მაღალი მოლეკულური წონა აქვს, ნახევრადგამტარული თვისებები და მაღალი თერმომდგრძობა გააჩნია. იგი დაშლას 600° C-ზე იწყებს და 900° C-ზე მასის დაახლოებით 30% კარგავს. იგი იხსნება დიმეთილსულფოქსიდსა და კიანკველმჟავაში. მისი ხსნარისაგან აფსკის ფორმირება შეიძლება. 3,3'-დიაზინობენზიდინის ტეტრაჟლორჰიდრატისა და იზოფთალმჟავას წარმოებულებსაგან მიღებული პოლიმერი

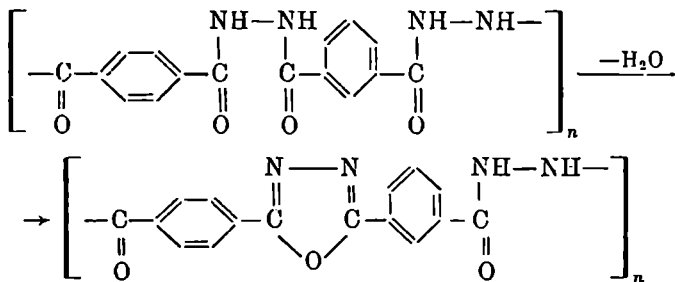


თავისი თვისებებით ტეტრამინობენზოლისა და იზოფთალმჟავისაგან მიღებულ პოლიმერს ემსგავსება. ალიფატური მჟავებზეაგან მიღებული პოლიბენზიდაზოლები ნაკლებად თერმომედეგია, ისინი დაახლოებით 450° C ზე მთლიანად იშლება.

### პოლიოქსადაზოლები

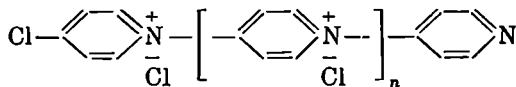


პოლიჰიდრაზიდების (იხ. გვ. 452) დეჰიდრატაციით, მაგალითად, პოლი-ჰიდრაზიდფთალატის დეჰიდრატაციით 1, 3, 4-ოქსადაზოლი მიიღება:



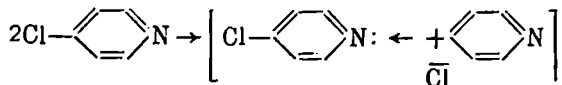
არომატული პოლიოქსადაზოლები წარმოდგენენ აგრეთვე ბმათა შეუღლებულსისტემიან პოლიმერებს. ისინი მდგრადია ჰაერზე 450° C-მდე გახურებისას, მჟავებისა და ფუძეების მოქმედებით არ იშლება, იხსნება კონცენტრირებულ გოგირდმჟავაში. ამგვარი პოლიმერებისაგან დამზადებული ბოქკო 200° C-მდე თავის თვისებებს არ იცვლიან, ხოლო 300° C-ზე გახურების შემდეგ ოთახის ტემპერატურაზე 60%-ით აღიდგენენ თავის თვისებებს.

### პოლიპირიდინქლორიდი

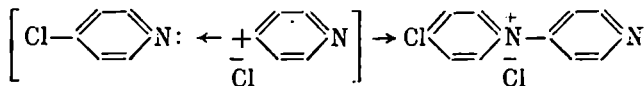


4. ქლორპირიდინის საფეხურებრივი პოლიმერიზაციით მიიღება\*. იგი მიმდინარეობს მუხტის გადატანით მიმდინარე იონიზებული კომპლექსების წარმოქმნის სტადიის გავლით:

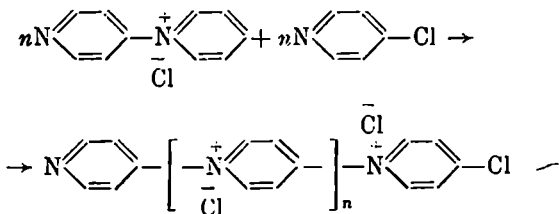
\* ასეთ პოლიმერიზაციას ონიუკრი პოლიმერიზაცია უწოდეს. ვარაუდობენ, რომ ეს რეაქცია ჯაქვის ზრდის პროცესში წა-მოქმნილი პრამაგნიტური ნაწილაკებით მონომერისა და ოლიგომერის აქტივაციის ხარჯზე მიმდინარეობს.



და დიმერის შემდგომი წარმოქმნით

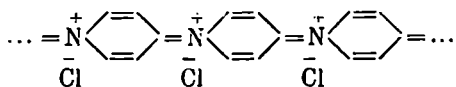


რომელშიც დადებითად დამუხტული აზოტის მაღალი ელექტროფილურობის გამო ქლორის გადიდებული ძვრადობა გააჩნია და ჯაჭვის შემდგომი ზრდა ბოლო ჰალოგენის 4-ქლორპირიდინის აზოტთან მრგვალის ხარჯზე მიმდინარეობს:



პოლიპირიდინქლორიდი ~ 5000 მოლეკულური წონის ოლიგომერს წარმოადგენს. მას პარამაგნიტური, ნახევრადგამტარული, ანიონ-და ელექტრონგაცვლითი თვისებები გააჩნია, გახურებისას არამდგრადია.

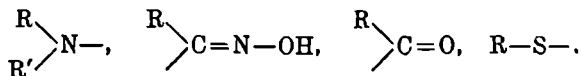
ქინოიდალური სტრუქტურის არსებობით შეიძლება აიხსნას პოლიპირიდინქლორიდის ნახევრადგამტარობა:

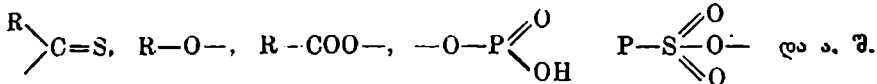


ამ მეთოდით სხვა პოლიმერები და თანაპოლიმერები შეიძლება იქნას მიღებული.

### ხელაბური (მარწუხისებური) აკომპლექსური პოლიმერები გამაგის შეუღლებული სისტემით

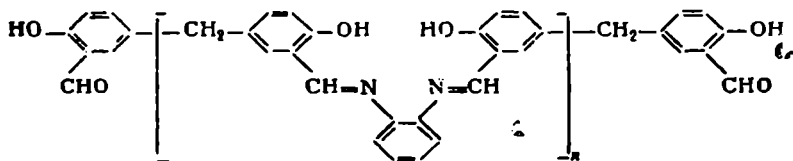
როგორც კლასიკური ორგანული ქიმიიდან არის ცნობილი, ნაერთები, რომლებიც განსაზღვრული წესით განლაგებულ შემდეგი ტიპის პოლარულ ჯგუფებს შეიცავენ



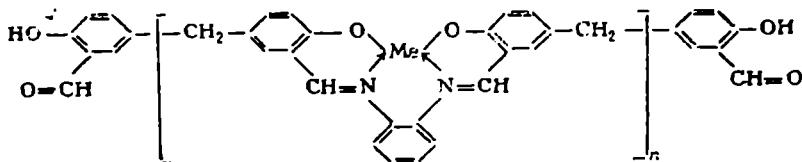


შეუძლიათ მიიერთონ ლითონები და წარმოქმნან კოორდინაციულბმებიანე მარწუხისებური კომპლექსები (რომლებსაც აგრეთვე ხელატურს უწოდებენ). უკანასკნელ დროს მიღებულია პოლიმერული ნაერთები, რომლებიც შეიცავენ ასეთ მარწუხისებურ კომპლექსებს<sup>7</sup>. მარწუხისებურ პოლიმერებს ახასიათებთ მაღალი თერმომედეგობა, ჰიმიური მედეგობა და მთელი რიგი სხვა სანტერესო, მაგრამ ჯერ კიდევ მცირედ შეაწავლილი თვისებები.

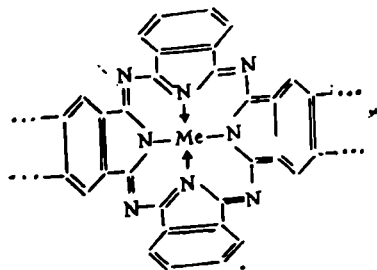
პოლიმერული მარწუხისებური ნაერთები შეიძლება მიღებული იქნას კომპლექსწარმომქმნელი ჯგუფების შემცველი პოლიმერების ურთიერთქმედებით ლითონების მარილებთან. მაგალითად, სალიცილმეკავას ალდეჰიდის, ფორმალდეჰიდისა და ო-ფენილენდიამინის პოლიკონდენსაციით მიღებული პოლიმერი



ორვალენტიაი ლითონის (თუთიის, ნიკელის, კადმიუმის) აცეტატთან ურთიერთქმედებით წარმოქმნის შედეგი აგებულების მარწუხისებურ პოლიმერს:

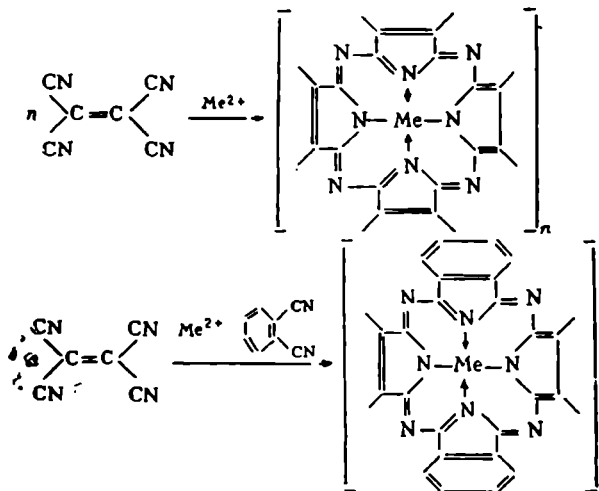


უფრო მაღალი თერმომედეგობა გააჩნია სპილენძისა და სხვა ლითონების ფთალოციანიურ კომპლექსებს. 170—200° C-ზე პირომელიტმეკავის, ფთალის ანჰიდრიდის, შარდოვანასა და სპილენძის მარილებისაგან ან კიდევ 275° C-ზე 3, 3', 4, 4'-ტეტრაკიანდიფენილოქსიდის, ფთალონიტრილისა და სპილენძის ქლორიდისაგან მიღებულია შემდეგი სტრუქტურის პოლიმერები:



ამგვარი პოლიმერები 350° C-მდე გახურებას უძლებენ. მათ ნახევრადგამტარული და პარამაგნიტური (1 გ-ზე 10<sup>18</sup>—10<sup>20</sup> პარამაგნიტური ნაწილაკი მოდის) თვისებები გააჩნია.

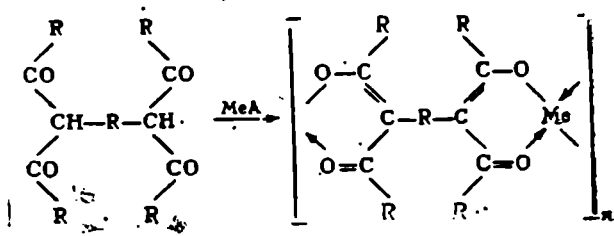
160—300° C-ზე ტეტრაციანეთილენის ან ფთალონიტრილთან მისი ნარევის ლითონებთან ან მათ მარილებთან ურთიერთქმედებით მიღებულია პერციანეთილენის ხელატური კომპლექსური პოლიმერები:



პერციანეთილენის პოლიმერების სინთეზი შეიძლება ლითონის ზედაპირზე იქნას განხორციელებული. ამ მიზნით ლითონის ნაკეთობას პოლიმერის, რომელიც ლითონთან ქიმიურ ბმებს წარმოქმნის, აფსკით ფარავენ. ასეთი პოლიმერები არ იწეის, მაღალი თერმომდგრადობა გააჩნიათ და 500° C-ზე ხანგრძლივ გახურებას

უძლებს. ისინი ნახევრადგამტარებს წარმოადგენენ და მაღალი ქიმიური მედეგობითა და მაგნიტური ამთვისებლობით გამოირჩევიან.

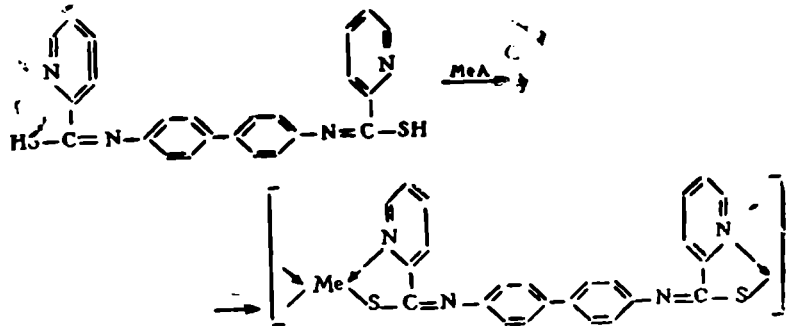
ხელატური პოლიმერები, რომლებიც ძირითად ჯაჭვში კოვალენტურ ბმებთან ერთად აგრეთვე კოორდინაციულ ბმებსაც შეიცავენ, შეიძლება მიღებულ იქნას კომპლექსწარმოქმნელი ჯგუფების შემცველი მონომერების ურთიერთქმედებით ლითონების მარილებთან. მაგალითად, ტეტრაკეტონების ლითონების აცეტილაცე-ტონატებთან ურთიერთქმედებით შემდეგი აგებულების პოლიმერები მიიღება:



სადაც A—აცეტილაცეტონის ნაწილია.

ინტენსიურად შეფერილი მარწუხისებური პოლიმერები, რომლებიც 370° C ტემპერატურამდეა მდგრადი, ბის- $\alpha$ -თიოპიკოლინამიდების თუთიის, სპილენძის, ნიკელის აცეტილაცეტონატებთან ვაკუუმში გახურებითაა მიღებული.

რეაქცია შემდეგი სქემით მიმდინარეობს:



აღნიშნული ტიპის პოლიმერების სინთეზი მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიაში ახალ, მეტად მნიშვნელოვან მიმართულებას წარმოადგენს.

ლი ბ ე რ ა ტ შ რ ა

1. В кн. „Органические полупроводники“, Изд. „Мир“, 1965, стр. 147—195.  
 2. Берлин А. А., Химия и технология полимеров, № 7—8, 139 (1966); Хим. пром., 12, 887 (1962).



3. Валенбергер, Химия и технология полимеров. № 2, 85 (1965).
4. Разводовский А., Химия и технология полимеров, № 3, 63 (1965).
5. Матвеева Н. Г., Хим. пром., 12, 937 (1962); Берлин А. А., Матвеева Н. Г.,  
Успехи химии, 29, 277 (1960).
6. Котон М. М., Химия и технология полимеров, № 7—8, 54 (1960).
7. Берлин А. А., Матвеева Н. Г., Усп. химии, 29, 3, 277 (1966). Берлин А. А.,  
Успехи химии и технологии полимеров, Госхимиздат, 1966; Коршак В. В.  
Усп. Химии, № 5, 621 (1960).

## საგნობრივი საძიებელი

- აგებულება მონომერის და პოლიმერიზაცია 98  
აგრეგატული და ფაზური მდგომარეობები პო-  
ლიმერებისა 217
- აზიდი პოლიაკრილმეჟაჟი 312, 315
- აზოტმეცველი პოლიმერები 35, 328, 433
- ალგინმეჟაჟი 413
- ალდეჰიდები პოლიმერული 31, 306
- ალკოჰოლიზი 152, 335, 337
- ალუმინორგანული პოლიმერები 459
- ამიდები პოლიმერული 317
- ამილოზა და ამილოპექტინი 410
- ამინები პოლიმერული 31, 310, 385
- ამინოლიზი 153, 338
- ა—ამინომეჟაჟები, ციკლიზაცია და ხაზოვანი  
პოლიკონდენსაცია 132
- ამორფული პოლიმერები 217
- ორიენტაცია 260
- ანიზოტროპია 217, 261
- ანიონიტები 295
- ანიონური პოლიმერიზაცია, 81, 85
- ანიონურ-კოორდინაციული პოლიმერიზაცია  
88, 91
- ანტიოქსიდანტები 349
- არაორგანული პოლიმერები 38
- არომატული ნახშირწყალბადები პოლიმერუ-  
ლი 397
- არხული პოლიმერიზაცია 123
- ატაქტიური პოლიმერები 21
- ატეტალები პოლიმერული 31, 34, 407
- ატეტატები ცელულოზის 326, 340, 407
- აუცილობივი 152, 153, 338
- აქტივაცორები 174, 183, 322
- აქტიური ცენტრები პოლიმერიზაციის 63, 68,  
77, 87, 88, 94
- ახალაქები 399
- აპ-მარილი 150, 445
- ბადისებური პოლიმერები, იხ. სივრცითი პო-  
ლიმერები
- ბაიერის ციკლების დაჰაბულობის თეორია 137
- ბიოპოლიმერები 421
- ბირადიკალები 66
- ბისერული პოლიმერიზაცია 119
- ბლანტდენალი მდგომარეობა პოლიმერებისა  
217, 243
- ბლანტი დინება 222
- ბლოკანაპოლიმერები 24, 196
- ბლოკური პოლიმერიზაცია 113
- „ბნელი“ პერიოდი 68
- ბუტადიენ-ნიტრილის კაუჩუკი 393
- ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკი 393
- ბუტილკაუჩუკი 395
- გადაამიღირება 153, 339
- გადაეთერება 152, 339
- გადასვლები პოლიმერებისა ერთი ფიზიკური  
მდგომარეობიდან მეორეში 217
- გადაცემა ჯაქვის  
დამყნობილი პოლიმერების სინთეზისას 203
- დესტრუქციისას 342, 354
- პოლიმერიზაციისას 70, 369
- გაზრდა ჯაქვის 62, 67, 76, 86, 87, 93
- დესტრუქციისას 343
- გაქვრვა 289, 323
- დესტრუქციისას 354, 355
- ეულკანიზაციისას 323
- შემოსხივებისას 359

- გალაქტანი 411  
 გამინება 231  
 გამინების ტემპერატურა 232, 233, 235, 374, 391  
 განაწილება  
 კონფორმაციების მოლეკულების სიგრძის მიხედვით 212  
 მოლეკულური წონის მიხედვით 40, 41, 119, 156  
 განტოლება  
 პოლიკონდენსაციური წონასწორობის 145  
 ფლორის 155  
 განტოტილი პოლიმერები 15, 26, 48, 208  
 გაწყვეტა ჭაჭვის 63, 68, 76, 86, 94  
 დესტრუქციისას 344  
 გაჭირვება პოლიმერების 265  
 გეპარინი 414  
 გლიკოგენი 410  
 გლიკოლიზი 337  
 გლიფთალური პოლიმერები 419  
 გლობულარული ცილები 438  
 გლობულები 214  
 გოჯირდშემცველი პოლიმერები 37, 455  
 გრანულური პოლიმერიზაცია 119  
 გრუნდმოლი 43  
 გუტაპერჩა 20, 34
- დამაჩქარებლები ეულკანიზაციის 322  
 დამუხრუკებელი შინაგანი ბრუნვა 211  
 დამყნილი თანაპოლიმერები 26, 196  
 მიღების ხერხები 202  
 დასტები 51, 213  
 დასტური თეორია პოლიმერების აგებულებისა 213  
 დალა 361  
 დაყვანილი სიბლანტე 273  
 დაძაბულობა ციკლების 138  
 დაძვლება 220, 340, 354  
 დეზოქსირიბონუკლეინმჟავები 428, 430  
 დეზოქსირიბონოკლეოზიდები 422  
 დეზოქსირიბონუკლეოტიდები 427  
 დენადობა პოლიმერებისა 232, 235  
 დენადობის ტემპერატურა 219, 235  
 დეპოლიმერიზაცია 190, 362  
 დესტრუქცია პოლიმერებისა 289, 333  
 განსხვავების მეთოდები 334  
 და მაკრომოლეკულების გაყვრა 357
- თერმული 361  
 მაიონიზირებელ შემოსხივებათა მოქმედებით 356  
 პოლიკონდენსაციისას 151  
 ეანგეითი 339  
 ფიზიკური 334, 352  
 ფოტოქიმიური 354  
 ქიმიური 334  
 დექსტრანები 411  
 დეფორმაცია პოლიმერების 222, 226  
 დიენური სინთეზი 162, 168  
 დიიზოტაქტიკური პოლიმერები 23  
 დისპროპორციონირება 64  
 დრეკადი დეფორმაცია 231, 232  
 დრეკადი მერმექმუდება 220, 222, 223  
 დრეკადი პისტერეზისი 225  
 დრეკადობა  
 იდეალური აირის 240  
 იდეალური კრისტალის 239  
 მალალუასტიკური პოლიმერების 240
- ეპონიტი 324  
 ეთერები კარბონმჟავათა პოლიმერულ 386  
 ელასტიკური დეფორმაცია 229  
 ელემენტარული რგოლი 18  
 ელემენტორგანული პოლიმერები 38, 457  
 ემულგატორები 115  
 ემულსიური პოლიმერიზაცია 114  
 ენერგია აქტივაციის  
 ბლანტი დინების 243  
 პოლიკონდენსაციის 142  
 ციკლიზაციის 179  
 ჯაჭვური პოლიმერიზაციის 77, 78  
 ენთალპია  
 ცვლილება პოლიმერიზაციისას 99  
 ციკლებისა და ხაზოვანი პოლიმერების 175  
 ენტროპია  
 ცვლილება დეფორმაციისას 238  
 პოლიმერიზაციისას 99  
 ენტროპია პოლიმერების გახსნისას 265  
 ეპოქსიდური პოლიმერები 404  
 ერთგვაროვნება ნიეთიერების 44  
 ერთობლივი  
 პოლიკონდენსაცია 159  
 პოლიმერიზაცია 106  
 ერთი-დიიზოტაქტიკური პოლიმერები 23  
 ეფექტი შეუღლების 103

- ენილიდენის პოლიმერები 30  
კინილური პოლიმერები 30  
ესკოზიმეტრია 272  
ველკანზაცია 322
- ზემოლეკული სტრუქტურა პოლიმერებისა 213
- „თავი თავთან“, „თავი ბოლოსთან“, „ბოლო ბოლოსთან“ 20, 104
- თავისუფალი ენერჯია პოლიმერიზაციისას 99  
ციკლისა და პოლიმერის 176  
თავისუფალი რადიკალები 64, 103, 342  
თანაკატალიზატორები 83  
თანაპოლიმერები 24, 106, 283  
ზლოკი 196  
დამენობილი 26, 196  
შედგენილობა 110
- თერმოდინამიკა  
ზალალასტიკური დეფორმაციის 237  
პოლიმერიზაციის 99  
პოლიმერების გახსნის 265  
ციკლების ხაზოვან პოლიმერებად გარდაქმნის 175
- თერმომექანიკური მეთოდი პოლიმერების კვლევისა 220  
თერმომექანიკური მრუდი 231  
და ზემოქმედების სისშირე 233, 234
- თერმული  
დესტრუქცია 362  
პოლიმერიზაცია 65
- თიოეთერები პოლიმერული 37, 455  
თხევადი ფაზური მდგომარეობა პოლიმერებისა 219
- იზოტაქტიკური პოლიმერები 22, 379  
იზოტროპია 217  
ინიციატორები 67, 69  
ინიცირება  
დესტრუქციის 345  
პოლიმერიზაციის 66
- ინიციირებული პოლიმერიზაცია 67  
ინსულინი 437  
იონი კარბონიუმის 81
- იონმიმოცვლითი ფისები 295  
იონ-რადიკალი 89  
იონური პოლიმერიზაცია 64, 81  
ინჰიბიტორები პოლიმერიზაციის 73, 75  
იძულებითი მაღალელასტიკურობა 243
- კალორგანული პოლიმერები 461  
კარბანიონი 81, 85  
კარბონიუმის იონი 81  
კარბოწყვეები პოლიმერული 311, 386  
კარბოჰაქვეური პოლიმერები 28, 62, 293, 373  
დესტრუქცია 333  
რეაქცია ფუნქციონალური ჯგუფების 293  
სინთეზი 55
- კატალიზატორები  
პოლიმერიზაციის  
— ანიონური 81  
— ანიონურ-კოორდინაციული 91  
— კატიონური 81  
ფრიდელ — კრაფტსის 81  
ციგლერ — ნატას 91
- ციკლიზაციის 192  
კატალიზური პოლიმერიზაცია, იხ. იონური პოლიმერიზაცია
- კატიონიტები (კატიონგაცვლითი ფისები) 295  
კატიონური პოლიმერიზაცია 81  
კაუჩუკები 19, 320  
კეტონები პოლიმერული 30, 306  
„კიბისებური“ პოლიმერები 458  
კინეტიკა  
რადიკალური პოლიმერიზაციის 75  
კოლოიდური თეორია 49  
კონსტანტა  
თანაპოლიმერიზაციის 109  
წონასწორობისა პოლიკონდენსაციის დროს 143
- კონფორმაციები მაკრომოლეკულის 139  
და პოლიმერების კინეტიკური თეორია 211  
კრისტალურობა პოლიმერების 246, 257  
კუთხე ფაზათა ძვრისა დაძაბულობასა და დეფორმაციას შორის 230
- ლაბები 274  
„ლაქური“ ხერხი პოლიმერიზაციის 114  
ლატექსები 115

ლატექსური პოლიმერზაცია 115

მაკრომოლეკულები 7, 17, 28

მაკრომოლეკულური თეორია შტაუდინგერის 49, 50

მაკრომოლეკულური რეაქციები 44, 286

მანანები 411

მარბილებლები 267

მარწუნხისებური პოლიმერები 37, 481

მალაქულასტიკური დეფორმაცია 230

მალაქულასტიკური პოლიმერები 216

მალაქულასტიკურობა პოლიმერებისა 217, 229  
თერმოდინამიკა 237

მალაქოლეკულური ნაერთები 7

ბმათა შეუღლებული სისტემით 28

ბუნებაში 12

ორგანული და არაორგანული 7

საერთო თვისებები 17

ტექნიკაში 15

ფიზიკა-ქიმია 208

ძირითადი ცნებები 17

მალაქოპოლიმერები 18

მახასიათებელი სიბლანტე 273

მელამინ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერები 36, 454

მერმექმედება დრეკადი 220, 221, 223

მექანიკური ნგრევა პოლიმერის 262

მექანიკური ნორმალური ძაბვა 220

მექანო-ქიმიური პროცესები 360

მიგრაციული პოლიმერზაცია 163

მინისმაკვარი მდგომარეობა პოლიმერებისა 217, 241

მიოგლობინი 438

მიცელარული თეორია მალაქოლეკულური ნაერთების აგებულებისა 49

მოღული

დრეკადობის 224, 230, 232, 242

მალაქულასტიკურობის 232, 240

მოლკულური წონა

განსაზღვრა 268, 292

ელემენტარული რგოლის 18, 43

პოლიკონდენსაციისას 146

პოლიმერების 39

საშუალო 40

საშუალო ვისკოზიმეტრიული 273

საშუალორიცხვითი 270

საშუალოწონითი 272

„მოლი“ (ძირითადი მოლი, გრუნდმოლი) 43

მონომერები 18, 54

მონელობა მაკრომოლეკულებისა 42, 208

და ბლანტი დინების აქტივაციის ენერჯია 245

და ხსნარების ენტროპია 264

შეფასება თერმომექანიკური მეთოდით 237

მეაეები პოლიმერული 32, 311

მყარი პოლიმერები 217

მყარფაზური

პოლიკონდენსაცია 159

პოლიმერზაცია 120

მყიფე ნგრევა 243

ნარჩენი დეფორმაცია 226

ნახშირწყალბადები პოლიმერული

ნაჭერი 293, 345, 374

უჭერი 320, 344, 391

ნაჭერი ნახშირწყალბადები პოლიმერული 293, 374

ნიტრილები პოლიმერული 318, 390

ნეკლეინმეაეები 10, 35, 421

ნეკლეოზიდები 422

ნეკლეოტიდები 424, 425

ოლეფინები, პოლიმერზაცია

ანიონური 86

კატიონური 82

რადიკალური 62

საფეხურებრივი 163

სტერეოსპეციფიკური 96

ოლიგოეთერები 416

ოლიგომერები 24

ონიური პოლიმერზაცია 478

ორიენტირებული მდგომარეობა პოლიმერებისა 259

ოსმომეტრია 267

პენტონი 404

პერიოდი იდენტურობისა 19

პერქლორფინილი 380

პლაინომერები 25

„პლასტიკური დენადობა“ 241

პლასტიკური დეფორმაცია 230

პლასტიფიკატორები 267

პოლიაკრილამიდები 33, 317

პოლიაკრილმეაეა 33, 46, 311, 386

პოლიაკრილონიტრილი 33, 318, 390

პოლიაკრილქლორიდები 316  
პოლიაკრილქლორიდები 314  
პოლიაკრილქლორიდოქსაქსიმეტი 315  
პოლიაკრილინი 32, 307  
პოლიალლის სპირტი 31  
პოლიალკილატები 35  
პოლიალკილენდისულფიდები 36, 456  
პოლიალკილენსულფიდები 36, 456  
პოლიალკილენსულფონები 36, 456  
პოლიალუმბერები 397  
პოლიალუმოქსანები 38, 459  
პოლიამიდები 35, 329, 442, 476  
დესტრუქცია 45  
სინთეზი 130  
პოლიამიდირება 130  
პოლიამიდოქსალატები 447  
პოლიამიდტერეფთალატები 446  
პოლიამინოტრაიაზოლები 37  
პოლიანჰიდრიდები 35, 432  
პოლიანჰიდროტერეფთალატი 433  
პოლიარსენატები 38  
პოლიაკეტალდეჰიდი 405  
პოლიაკეტალები, იხ. აკეტალები პოლიმერულ  
ლო  
პოლიაკეტილენები 36, 468  
პოლიმენზიმინდაზოლები 37, 477  
პოლი-ზის-(პ-კარბოქსიფენილმეთან)-ანჰიდრიდი  
433  
პოლიბუტადიენი 34, 391  
პოლი-მესამეულ — ბუტილაკეტილენი 471  
პოლიბუტილენი 31, 376  
პოლი-პარა-დიზოპროპილბენზოლი 398  
პოლიდისპერსიულობა 41  
პოლიდიცანაკეტილენი 472  
პოლიეთერები  
ჰარტივი 31, 34, 403  
რთული 35, 415  
სინთეზი 130  
პოლიეთერიფენოქსი 131  
პოლიეთილენი 20, 30, 292, 374  
დესტრუქცია 355, 363  
ქლორირება 293  
პოლიეთილენოქსიდი 34, 403  
პოლიეთილენტერეფთალატი 418  
ბლოკთანაპოლიმერები 194  
ჰიდროლიზი 337  
პოლიეთილენტეტრასულფიდი 456

პოლიეთილენფენილენი 398  
პოლიელექტროლიტები 295  
პოლი-ენანტოამიდი 445  
პოლიენილამინი 32, 311  
პოლიენილაკეტალები 305, 384  
პოლიენილაკეტატი 31, 383  
პოლიენილბენზოლი, იხ. პოლისტიროლი  
პოლიენილბუტირალი 32, 385  
პოლიენილენი 300, 461, 469  
პოლიენილდენქლორიდი 31, 381  
დეჰიდროქლორირება 300  
პოლიენილდენციანიდი 33, 390  
პოლიენილის სპირტი 31, 36, 302, 381  
დეჰიდრატაცია 279, 282  
პოლიენილკარბაზოლი 32, 385  
პოლიენილკარბონატი 31, 383  
პოლიენილმეთილამინი 32  
პოლიენილმეთილექტონი 32  
პოლიენილპიროლიდონი 33, 385  
პოლიენილფთალიმიდი 309  
პოლიენილფთორიდი 30  
პოლიენილფორმალი 32, 384  
პოლიენილქლორიდი 31, 298, 379  
გაყვრა ქაქვების 356  
დესტრუქცია 361, 365  
ქლორირებული 380  
პოლიენილციანიდი (პოლიაკრილონიტრილი)  
30, 318, 390  
პოლითიოეთერები 36, 456  
პოლიზობუტილენი 31, 377  
პოლიზობუტილენამინი 309  
პოლიზობურენი 34, 394  
პოლიზოციანატები 449  
პოლითიოეთერები 37, 455  
პოლიინები 37, 472  
პოლი-ე-კარბოამიდი 445  
პოლიკარბონატები 420  
პოლიკონდენსაცია 128  
და დესტრუქცია 152  
რეაქციის მიმართულება 132  
ჩატარების ხერხები 157  
პოლიკონდენსაციური წონასწორობა 142  
პოლიმერანალიზური გარდაქმნები 278  
პოლიმერიზაცია 61  
და დესტრუქცია 364  
პოლიმერი ნაერთების 96  
ჩატარების ხერხები 113

სამგანზომილებიანი 201  
კულების 62  
ა — პოლიმერიზაცია 96  
პოლიმერპომოლოგები 40  
პოლიმეტაკრილამიდი 316, 357  
პოლიმეტაკრილმჟავა 32, 386  
პოლიმეთილაკრილატი 33  
პოლიმეთილაკროლინი 32  
პოლიმეთილენვინილკეტონი 308  
პოლიმეთილენოქსიდი 34, 325, 404  
პოლიმეთილენოქსიფენილენები 33, 399  
პოლიმეთილენფენილენი 398  
პოლიმეთილენშარდოვანები 454  
პოლიმეთილმეტაკრილატი 31, 81, 389  
პოლი-მ-მეთილსტიროლი 357, 361  
პოლიმერანალოგიური გარდაქმნები 276  
პოლიმეტაკროლინი 305  
„პოლიმოლეკულარობა“ 41  
პოლინიტრილები 37, 472  
პოლინიტრაეთილენი 33, 311  
პოლინუკლეოტიდები 426  
პოლიოქსადიაზოლები 38, 478  
პოლი-მ-ოქსიაკრილმჟავა 386  
პოლიოქსიბენზოატები 419  
პოლიოქსიმეთილენი 411  
პოლიოქსინაერთები 35, 403  
პოლიპეტიდები 35, 433, 442  
პოლიპირიდინჯვლარიდი 37, 478  
პოლიპროპილენტიმდეები 447  
პოლიპროპილენამინი 314  
პოლიპროპილენი 30, 375  
პოლიპროპილენოქსიდი 34  
პოლირეკომბინაცია 124  
პოლისაქარიდები 35, 405  
პოლისილოქსანები 38, 457  
პოლისტანოქსანები 461  
პოლისტიროლი 31, 293, 378  
დეპოლიმერიზაცია 368  
დესტრუქცია 345, 364  
პოლისულფიდები 36, 455  
პოლისულფონები 36  
პოლი-4, 4'-სულფონილბენზიმიდები 446  
პოლიტეტრაფთორეთილენი 31, 381  
პოლიტეტრაფთორფენილენი 475  
პოლიტიტანოქსანები 38, 460  
პოლიტრაიზოლები 452  
პოლი-მ-უნდუკანამიდი 446

პოლიურთაუნები 36, 330, 450  
პოლიურონმჟავები 35, 413  
პოლიფენილაცეტილენი 470  
პოლიფენილენები 37, 131, 397, 463, 473  
პოლიფენილენოქსიდები 37, 475  
პოლიფენილსისლესეკვიოქსანი 458  
პოლიფენილენსულფიდები 37, 476  
პოლიფორმალდეჰიდი, იხ. პოლიოქსიმეთილენი  
პოლიფორმალი 35  
პოლიფოსფატები 38  
პოლიფოსფონიტრილქლორიდი 38  
პოლი-მ-ქლორაკრილმჟავა 314  
პოლიქლორანჰიდრიდები 34, 395  
პოლიქლოროპრენი 34, 395  
პოლიშარდოვანები 36, 331, 451  
პოლიჰქსამეთილენადიპამიდი 445  
პოლიჰიდრაზიდები 36, 448  
პოლიჰიდროსტიროლი 295  
პრომოტორები 70

ვანგბადმემკველი პოლიმერები 34, 325, 402  
ვანგვა-აღდგენითი ინიცირება 70  
ვანგვითი დესტრუქცია 339

რადიაციული პოლიმერიზაცია 67  
რადიკალები ოლიგომერული 197  
რადიკალური პოლიმერიზაცია 63, 64, 370  
რეაქციები პოლიმერებისა  
პოლი ცხეფების 277, 291  
დესტრუქციის 151, 334  
კომპენზირებული რგოლების 44  
მაკრომოლეკული 44, 277, 285  
პოლიმერული ჯაჭვის რგოლების 276, 281  
პოლიფუნქციონალურ ნაერთებთან 284  
ფუნქციონალური ცხეფების 293  
რეაქციის უნარი მონომერებისა 99  
რეველატორები პოლიმერიზაციის 72, 116  
ჩეზოლები და რეზინები 399, 400  
კეკომბინაცია თავისუფალი რადიკალების 64, 357, 364

რეკრისტალიზაცია 257  
რელაქსაცია ძაბვის 223  
რელაქსაციური მოვლენები 219  
და პოლიმერების ორიენტაცია 259  
სალთა ზემოქმედებისას 228  
რეტროგრადაცია 410

რბონეკლევაზა 439  
რბონეკლეონმეავეები 425, 431  
რბონეკლეონზიდები 422  
რბონეკლეორდები 427

სამგანოშილებიანი პოლიმერები, იხ. სიერ-  
ციტი პოლიმერები  
საფეხურებრივი პოლიმერისაცია 162  
სახამპელი 408  
სეკვენტები 42, 211  
სობლანტე პოლიმერებისა 272  
სიერციტი პოლიმერები (სიერციტი-სტრუქტურ-  
რიბებელი) 25, 27, 47, 286  
სიბო პოლიმერიზაციის 99, 363  
სითბური მოძრაობა მაკრომოლეკულებისა 210  
სილიციუმორგანული პოლიმერები 38, 457  
სიმეკრივე წყობის 241  
სინდიოტაქტიური პოლიმერები 22, 392  
სინთეზური კაუჩუკები 201, 377, 387, 391, 459  
„სიფაშრე წყობისა“ 242  
სისშირე ზემოქმედების და თერმომექანიკური  
მრული 234

სისშირე სიერციტი პოლიმერების ბადის 223,  
286

სისშირულ-ტემპერატურული მეთოდი 234

სკბ კაუჩუკი 391

სკნ კაუჩუკი 107, 393

სკს კაუჩუკი 393

სპირალური პოლიმერიზაცია 98

სპირტები პოლიმერული 30, 301, 381

სტაბილიზატორები 119, 149

სტაბილიზაცია პოლიმერების 349, 355, 356

სტაციონარული ბლანტი დინება 222

სტერეორგულარული პოლიმერები 23, 94,  
95, 376, 379, 390, 391, 393, 395

სტერეოსპეციფიკური პოლიმერიზაცია  
და მაკრომოლეკულების კონფორმაცია 95

სტიროლი, პოლიმერიზაციის კინეტიკა 79

სტრუქტურულ-გრძნობიერი კონსტანტა 262

სუსპენზიური პოლიმერიზაცია 115, 120

„სუსტი“ მემბი პოლიმერებში 369

სფეროლიტები 250

ტელომერიზაცია 71

ტემპერატურა

გაქაყლისა ერთი ფიზიკური მდგომარეო-  
ბიდან მეორეში 218

გამინების 232, 233, 235, 239, 391

დენადობის 232, 235

ტემპერატურულ-დროითი დამოკიდებულება  
სიმტკიცის 261

ტიტანორგანული პოლიმერები 38, 460

ტრისიონული დამაბულობა ციკლების 138

ტრეო-დიიზოტაქტიკური პოლიმერები 24

უჯერი პოლიმერული ნახშირწყალბადები 320,  
391

ფაზური გარდაქმნა პოლიმერების 219

ფენოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერები 399

ფერმენტები 336

ფთორმეცველი პოლიმერები 377, 378, 385,  
459

ფიბრილარული ცილები 237

ფიზიკა-ქიმიის მაღალმოლეკულური ნერთე-  
ბისა 207

ფიზიკური დესტრუქცია 354

ფიზიკური მდგომარეობები პოლიმერებისა 217

ფილიპის მეთოდი პოლიმერიზაციისა 379

ფირფიტისებრი პოლიმერები 2

ფიშერ-ტროპშის სინთეზი პოლიეთილენის 375

ფლორის კვლევა პოლიეთერფიკაციის კინე-  
ტიკისა 144

პოლიმერის შედგენილობის განტოლება 155

ფორმა მაკრომოლეკულებისა 25, 45

ფოტოლიზი 355

ფოტოსტაბილიზატორები 355

ვიტოქიმიური

დესტრუქცია 354

პოლიმერიზაცია 66

ვრუქტოზანები 412

ფუნქციონალობა მონომერების 54

ფუნქციონალური ჯგუფები 44, 291

ჟანდალასტები 379

ქიმიური გარდაქმნები პოლიმერებისა 274

ქიმიური დესტრუქცია 334

ქიმიური დენადობა 245

ქლორანჰიდრიდები პოლიმერული 205, 316

ქლორკაუჩუკი 321

ქლორწარმოებულები პოლიმერული 296 — 298,  
321, 379, 395

ქონდროიტინსულფატი 414

ქსილანი 413

„ყელი“ 254



შარდვანა-ფორმალდებიდური პოლიმერები 36, 453  
შენვლელბლები პოლიმერიზაციის 74  
შერეული პოლიმიდები და პოლიეთერები 159  
შუილბული პოლიმერები 37, 463, 468, 472  
შეკეევილი და შეუკეევილი ცვილება ფორმის 222, 223  
შეკეევილი რეაქციების  
პოლიკონდენსაციის 142  
ციკლების პოლიმერიზაციის 174  
შინაგანი ბრუნვა მოლეკულებში 209  
შტაქენდინგერის შკარიმოლეკული თეორია პოლიმერების აგებულებისა 49, 50  
შუქგანბნევა (სინათლის განბნევა), მოლეკული წონის განსაზღვრის მეთოდი 270  
ცელულოზა და მისი წარმობებლები 19, 325, 405  
ციკლები  
დაბაბულობა 179, 181  
მდგრადობა 183  
პოლიმერიზაცია 173  
თერმოდინამიკა 180  
იონური კატალიზატორებით 191  
კინეტიკა 183  
მუარ ფაზაში 194  
სამწვერიანების 193  
ციკლიზაცია პოლიმერების 278, 288, 289, 300, 302, 305, 307, 309, 368, 379  
ციკლოპოლიმერიზაცია 96  
ცილები 35, 328, 433  
ციკცადობა 220, 223  
„ციკცხალი“ პოლიმერები 91, 94, 198  
ძირითადი მოლი 43  
წესი ფუნქციონალური ჭგუფების არაეკვივა-

ლენტურობისა 149  
წვეთური პოლიმერიზაცია 114, 119  
წონასწორობა  
პოლიკონდენსაციის 138  
ციკლი == პოლიმერი 179  
ხაზოვანი პოლიმერები 25, 46  
ხარისხი  
განტოტვის 208  
კრისტალურობის 25  
პოლიმერიზაციის 18, 78, 85, 189  
ხელატური პოლიმერები 37, 479  
ხეცდრითი სიბლანტე 273  
ხსნარები პოლიმერებისა 265  
ჯაქვერი რეაქციები  
დესტრუქციის 361  
პოლიმერიზაციის 61  
პოლიკონწარმობებლები პოლიმერების 299, 379  
უჭერი ნახშირწყალბადების 395  
ჰეტეროპოლიკონდენსაცია 129  
ჰეტეროპოლისაქარიდები 413  
ჰეტეროციკლები, პოლიმერიზაცია 173  
ჰეტეროჯაქვეური პოლიმერები 29, 34, 62, 327, 403  
დესტრუქცია 356  
სინთეზი 65  
ქიმიური რეაქციები 403  
ჰილროკაუჩუკები 319  
ჰილროლიზი 335  
პოლიმიდების 45  
პოლიმერების  
კარბოჯაქვეურის 357  
ჰეტეროჯაქვეურის 335  
ჰინტერეზისი 225  
ჰომოინილი 385  
ჰომოპოლიკონდენსაცია 129

## ს ა რ ჩ ე ვ ი

ზიოჯლი გამოცემის წინასიტყვაობა  
მეორე გამოცემის წინასიტყვაობა

### პ ი რ ვ ე ლ ი ნ ა წ ი ლ ი

#### შესავალი

#### თ ა ვ ი I

მაღალმოლეკულური ნაერთები და მათი მნიშვნელობა

#### თ ა ვ ი II

მაღალმოლეკულური ნაერთების ქიმიის ძირითადი ცნებები

მაღალმოლეკულური ნაერთების კლასიფიკაცია და ნომენკლატურა

28

#### თ ა ვ ი III

მაღალმოლეკულური ნაერთების ზოგადი თვისებები

32

პოლიმერების მოლეკულური წონა

37

მაკრომოლეკულების წილადური ქცევა

42

მაკრომოლეკულების გეომეტრიული ფორმა

45

#### თ ა ვ ი IV

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმიის განვითარების მოკლე ისტორიული მიმოხილვა

48

### მ ე ო რ ე ნ ა წ ი ლ ი

#### მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზი

#### თ ა ვ ი V

ჭაჭვური პოლიმერიზაცია

61

რადიკალური პოლიმერიზაცია

64

იონური (კატალიზური) პოლიმერიზაცია

81

პოლიენური ნაერთების პოლიმერიზაცია

86

მონომერის აგებულებასა და მისი პოლიმერიზაციის უნარის შორის კავშირი

98

თანაპოლიმერიზაცია

106

პოლიმერიზაციის ჩატარების ხერხები

113

პოლირეკომბინაციის რეაქცია

124

**თ ა ვ ი VI**

<b>პოლიკონდენსაცია</b>	123
პოლიფუნქციონალური ნაერთების რეაქციის მიმართულება	131
პოლიკონდენსაციური წონასწორობა და პოლიმერის მოლეკულური წონა	142
დესტრუქციის რეაქციები პოლიკონდენსაციის დროს	151
პოლიკონდენსაციის ჩატარების ხერხები	157
ერთობლივი პოლიკონდენსაცია	159

**თ ა ვ ი VII**

<b>საფეხურებრივი პოლიმერიზაცია და დიენური სინთეზი</b>	162
დიენური სინთეზი	168

**თ ა ვ ი VIII**

<b>ციკლების გარდაქმნა ხაზოვან პოლიმერებად</b>	172
ციკლებისა და ხაზოვანი პოლიმერების ურთიერთგარდაქმნის პროცესების თერმოდინამიკა	174
სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა წონასწორობაზე ციკლი = პოლიმერი	181
ციკლების პოლიმერიზაციის კინეტიკა და რეაქციის მექანიზმი	183
დეპოლიმერიზაციის რეაქციის მექანიზმი	190
ციკლების პოლიმერიზაცია იონური კატალიზატორებით	192
სამწვერიანი ციკლების პოლიმერიზაცია	193
ციკლების პოლიმერიზაცია მყარ ფაზაში	194

**თ ა ვ ი IX**

<b>ბლოკთანაპოლიმერებისა და დამყნობილი თანაპოლიმერების მიღება</b>	195
ბლოკთანაპოლიმერების მიღების ხერხები	197
დამყნობილი თანაპოლიმერების მიღების ხერხები.	202

**მ ე ს ა მ ე ნ ა წ ი ლ ი**

**მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ფიზიკურ-ქიმიური საფუძვლები**

**თ ა ვ ი X**

<b>პოლიმერების ფიზიკურ მდგომარეობათა თავისებურებანი</b>	216
პოლიმერების ერთი ფიზიკური მდგომარეობიდან მეორეში გადასვლა	217
რელაქსაციური მოვლენები და პოლიმერების კვლევის თერმომექანიკური მეთოდი .	219
მაღალელასტიკური დეფორმაციის თერმოდინამიკური თეორია	237
პოლიმერების მინისმავარი მდგომარეობის თავისებურებანი	241
პოლიმერების ბლანტდენადი მდგომარეობის თავისებურებანი	243
პოლიმერების კრისტალური მდგომარეობის თავისებურებანი	246
პოლიმერების ორიენტირებული მდგომარეობა	259
პოლიმერების სიმტკიცის ტემპერატურულ-დროითი დამოკიდებულება	261

**თ ა ვ ი XI**

<b>ელემენტარული ცნობები პოლიმერების ხსნარებზე</b>	265
პოლიმერების ხსნადობა. გაჯირკვება	265

**გ ე ო ტ ხ ე ნ ა წ ი ლ ი**

**პოლიმერების კიმიური გარდაქმნები**

**თ ა ვ ე X II**

პოლიმერების რეაქციების თავისებურებანი	275
პოლიმერანალოგიური გარდაქმნები	277
მაკრომოლეკულური რეაქციები	284

**თ ა ვ ე X III**

პოლიმერების ფუნქციონალური ჯგუფების რეაქციები	292
კარბოჟაქვეური პოლიმერები	293
პეტეროჟაქვეური პოლიმერები	324

**თ ა ვ ე X IV**

პოლიმერების დესტრუქცია	333
კიმიური დესტრუქცია	334
ენგვიითი დესტრუქცია	339
დესტრუქცია ფიზიკური ზემოქმედების ზეგავლენით	352
პოლიმერებში „სუსტი“ ბმების შესახებ	369

**მ ე ხ უ თ ე ნ ა წ ი ლ ი**

**მოკლე ცნობები მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ცალკეულ წარმომადგენლებზე**

**თ ა ვ ე X V**

კარბოჟაქვეური პოლიმერები	373
ნაქერი ნახშირწყალბადები	374
ნაქერი ნახშირწყალბადების პალოგენწარმოებულები	379
სპირტები და მათი წარმოებულები	381
ამინები	385
კარბონმეაყები და მათი ეთერები	386
კარბონმეაყების ნიტრილები	390
უჯერი ნახშირწყალბადები	391
უჯერი ნახშირწყალბადების პალოგენწარმოებულები	393
არომატული ნახშირწყალბადები	397

**თ ა ვ ე X VI**

პეტეროჟაქვეური პოლიმერები	403
ქანგბადმემცველი პოლიმერები	403
აზოტმემცველი პოლიმერები	433
გოგირდმემცველი პოლიმერები	455
ფლუმენტორგანული პოლიმერები	457

**თ ა ვ ი XVII**

<b>ბმათა შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები</b>	<b>463</b>
აციკლური შეუღლებულსისტემიანი პოლიმერები	468
ბმათა შეუღლებულსისტემიანი კეტეროჯაჭვეური პოლიმერები	472
შეუღლების ჭაჭეში არომატულბირთეებიანი პოლიმერები	473
ხელატური (მარწუნისებური) კომპლექსური პოლიმერები ბმების შეუღლებული სისტემით.	479
<b>ს ა გ ნ ო ბ რ ი ე ი    ს ა ძ ი ე ბ ე ლ ი</b>	<b>484</b>

Александр Александрович Стрелихеев  
Варвара Андреевна Деревницкая,  
Григорий Львович Слонимский

ОСНОВЫ ХИМИИ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИИ

(на грузинском языке)

Издательство Тбилисского университета  
Тбилиси 1976

გამომცემლობის რედაქტორი ა. ს ტ უ რ ლ ა  
ტექნიკური ი. ხ უ ც ი შ ვ ი ლ ი  
კორექტორები ე. თ ო ფ ჩ ი ა შ ვ ი ლ ი  
ც. კ ვ ა ნ ტ ა ლ ი ა ნ ი

გადაეცა წარმოებას 17/X 11-75  
ზელმოწერილია დასაბეჭდად 20/X-76  
ჩალალის ფორმატი 70×90/16  
ნაბეჭდი თაბახი 36,27  
საარტიკულო-საგამომცემლო თაბახი 29,73  
შეკეთა 2007 ტირაჟი 2000

ფასი 1 ლან. 88 კაპ.

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა.  
თბილისი, 380028, ი. ჯავახიძის პროსპექტი, 14.  
Издательство Тбилисского университета,  
Тбилиси, 380028. пр. И. Чавчавадзе, 14.

თბილისის უნივერსიტეტის სტამბა.  
თბილისი, 380028, ი. ჯავახიძის პროსპექტი, 1.  
Типография Тбилисского университета,  
Тбилиси, 380028, пр. И. Чавчавадзе, 1.