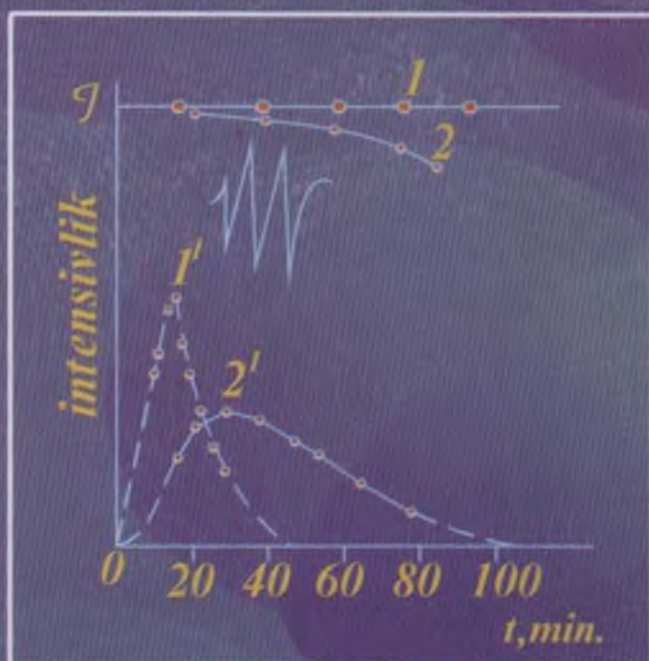


M. A. ASQAROV, I. I. ISMOILOV

POLIMERLAR KIMYOSI VA FIZIKASIDAN AMALIY MASHG'ULOTLAR





541.6
A-90

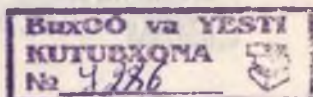
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

M.A.ASQAROV, I.I.ISMOILOV

POLIMERLAR KIMYOSI VA FIZIKASIDAN AMALIY MASHG'ULOTLAR

*Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan (B 523100 — Sintetik
va tabiiy yuqori molekulali birikmalarning kimyoviy texnologiyasi va
B 522400 — yuqori molekulali birikmalar, plastmassa va
elastomerlarning kimyoviy texnologiyasi) — bakalavriat ta'lim
yo'nalishi talabalari uchun darslik sifatida tavsiya etilgan*

Toshkent
«Yangi asr avlodi»
2006



Ushbu darslik talabalarning «Polimerlar kimyosi va fizikasi» nazariy kursini chuqur bilib olishlariga va amaliy vazifalarni bajarishlariga yordam beradi; qo'llanmada sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan usullar, tajribalar va tekshirish qoidalariga alohida e'tibor berilgan, shuningdek, darslik ilmiy tekshirish muassasalari va kimyoviy korxona laboratoriyalari xodimlari, texnika va pedagogika institutlarining kimyo fakulteti talabalari va o'qituvchilari uchun mo'ljallangan.

Taqrizchilar:

Yu.T. TOSHPO'LATOV,
O'z FA akademigi, kimyo fanlari doktori, professor

A.S. RAFIQOV,
kimyo fanlari doktori, professor

ISBN 5-63301944-X

© M.ASQAROV, I.ISMOILOV

«Polimerlar kimyosi va fizikasidan amaliy mashg'ulotlar»,
«Yangi asr avlodi», 2006-yil.

SO'Z BOSHI

Polimerlar kimyosi va sanoati tobora yuksalib borayotgan xalq xo'jaligining sohalariga yangidan-yangi kimyoviy mahsulot — tola, plasmassa, sintetik kauchuk, lok va bo'yoqlar yetkazib beradi.

Shuning uchun ham behisob kimyoviy xom ashyo, ko'mir, neft, tabiiy gazlar va hoshqa tabiiy qazilmalarga boy bo'lgan mamlakatimizda polimerlar sanoatini rivojlantirish ishi ustivor vazifaga aylandi. O'zbekiston ham o'zining tabiiy polimerlar va sintetik mahsulotlar asosi bo'lgan neft va gaz konlari jihatidan dunyoning asosiy va ko'p tarmoqli kimyo sanoati markaziga aylandi.

O'zbekistonning aksariyat joylarida, xususan, Toshkent, Buxoro, Samarqand, Navoiy, Qashqadaryo va Farg'ona viloyatlarida polimerlar ishlab chiqarish korxonalari barpo etildi. Bunday katta vazifalarni amalga oshirishda polimerlar kimyosi mutaxassislarining o'rni kattadir. Hozirning o'zida bunday mutaxassislar tayyorlash Respublikamizning bir qator oliy o'quv yurtlarida, jumladan, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti, Toshkent Davlat Texnika universiteti, Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Buxoro oziq-ovqat va yengil sanoat texnologiyasi instituti, shuningdek, hoshqa ilmiy tekshirish muassasalarida yo'lga qo'yilmoqda. Biroq o'zbek tilida shu vaqtga qadar polimerlar kimyosi va polimerlar sanoatiga oid bor-yo'g'i bitta qo'llanma yozilgan.

Bundan tashqari, to'rt-besh yil muqaddam xorijiy tillarda nashr etilgan qo'llanmalar tez rivojlanayotgan polimerlar kimyosi va fizikasi fanining hozirgi talablariga javob bera olmaydi.

Yuqorida keltirilgan sabablarga ko'ra, oliy o'quv yurtlarining kimyo, kimyo-texnologiya fakultetlaridagi hamda yondosh ixtisosliklardagi talabalarning polimerlar kimyosini mukammal o'rganishini osonlashtirish maqsadida mualliflar ushbu kitobni yozishga ahd qildilar.

Mualliflar ushbu darslik ilk bora o'zbek tilida chop etilayotganligi uchun ayrim kamchilik va qusurlardan xoli emasligini bildiradilar hamda darslik bo'yicha fikr va mulohazalarni Toshkent shahri, Shohjahon ko'chasi 5, Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti manziliga yozib yuborishlaringizni so'raydilar.

Mualliflar

KIRISH

Polimerlar so'zi «polimeros» so'zidan olingan bo'lib (poli-ko'p; meros-uzunlik), — molekula juda uzun kimyoviy moddalar demakdir. Har xil kimyoviy moddalarning o'ziga xos molekular massasi bo'ladi. Kimyoviy birikmalar molekular massasiga qarab, past molekular va yuqori molekular moddalarga bo'linadi.

Polimerlar kelib chiqishiga qarab, tabiiy, sun'iy va sintetik polimerlarga bo'linadi. Tabiiy kauchuk va ipak, paxta sellulozasi, hayvonlar terisi, junlar — bularning hammasi tabiatda o'simlik va hayvonot organlarida vujudga keladi. Shuning uchun ham ular tabiiy polimerlar guruhiga kiradi. Sintetik kauchuklar, kimyoviy tolalar, plastmassalar, jumladan, polietilen, polistirol, polivinilxlorid, naylon, kapron va boshqalar oddiy moddalarning biriktirilishi natijasida hosil qilinadi, shuning uchun ham ular sintetik polimerlar guruhini tashkil etadi.

Kundalik turmushda tabiiy polimerlarning ahamiyati juda katta. O'simliklarning asosiy qismini tashkil etuvchi modda — selluloza tabiiy polimerlarning eng ko'p tarqalgan turidir. Paxtada selluloza moddasi 97 % ga boradi. Mamlakatimizda selluloza ishlab chiqarish uchun yiliga 4 mln tonna paxtadan tashqari, daraxt va somondan ham foydalaniladi.

Pilla ipagi ham tabiiy polimerlar bo'lib, unda ajoyib xossalar — yengillik, yaltiroqlik va puxtalik xususiyatlari mavjud. Oqsillar tirik organizmlarning asosiy tuzilish mahsulotidir. Tuxum, muskul, soch, jun — bularning hammasi oqsillardan tuzilgan. Odamzod oqsil moddalaridan ham unumli foydalangan. Masalan, mol terisini dub ekstrakti va xrom tuzlari yordamida oshlab, ko'nga aylantirish azaldan ma'lum. Demak, o'simlik va hayvonlar — biologik usulda yuqori molekular moddalar sintez qilishning eng qudratli manbaidir.

Olimlarning ko'p yillik izlanishlari natijasida tabiiy polimerlarni juda ko'p bir xil atom yoki molekulalardan tuzilganligi aniqlandi. Tabiiy polimerlardan ba'zilarini yoki ularning analoglarini sintetik usulda hosil qilish ishlari avj oldirib yuborildi. Natijada, tabiiy kauchuk o'rniga sintetik kauchuklar, selluloza va ipak o'rniga sintetik tolalar,

yog'och va metall o'rni puxta plastmassalar, yangidan-yangi laklar, bo'yoqlar ishlab chiqarilayapti.

Hozirgi ko'p tarmoqli texnologiyalarning barcha sohalarida sintetik polimerlar ishlatish shu qadar ko'payib ketdiki, bunday mahsulotlar oldindan ishlatilib kelinayotgan aksariyat tabiiy polimerlarning o'rni bosmoqda. Haqiqatan ham, tovushdan tez uchuvchi reaktiv samolyotlar, odamni kosmosga eltuvchi yo'ldosh kemalar, ajoyib televizor va radiopriyomniklar, avtomobillar va kemalar, chiroyli uy-ro'zg'or jihozlarini tayyorlashda va to'qimachilik sanoatida sintetik polimerlardan foydalanish yuksak samaralar beryapti. Hozirgi vaqtda sanoatning polimerlar ishlatilmaydigan birorta ham sohasi yo'q desa bo'ladi. Texnikaning yanada taraqqiy etishi yangidan-yangi xossalarga ega bo'lgan polimerlarning hosil qilinishi va ishlatilishi bilan chambarchas bog'liqdir.

Ikkinchi tomondan, yuqori molekular moddalar past molekular moddalardan hosil qilinadi, bu ikki xil moddalardagi atomlarning o'zaro bog'lanishi ham bir-biriga o'xshaydi. Ammo molekularlarning kattalashuvi natijasida hosil bo'lgan makromolekulalar mexanik, fizik va kimyoviy xossalari jihatidan past molekular moddalardan farq qiladi. Polimerlarga xos asosiy xususiyat ularning molekular massasi ma'lum qiymatiga yetgandan so'nggina paydo bo'la boshlaydi.

Tabiiy polimerlar o'simlik va tirik organizmlarda vujudga keladi, ularga ba'zi yangi xossalari berish maqsadida kimyoviy qayta ishlanib, sun'iy polimerlarga aylantiriladi. Sellulozadan oddiy va murakkab efirlar hosil qilish, xom terini oshlab ko'nga aylantirish, kazein oqsilidan yelimlar tayyorlash su'niy polimerlar hosil qilishga misol bo'la oladi.

Hozirda kimyo sanoati, asosan ko'mir, neft-gaz, xom ashyolardan xilma-xil sintetik polimerlar ishlab chiqarmoqda. Sintetik mahsulotlar rivojlanib borayotgan texnikaning ehtiyojlarini qondiribgina qolmasdan, balki ularning muhim xossalari yaxshilash va ishlab chiqarish manbalarini kengaytirish imkoniyatini beradi. Shuning uchun bu qo'llanmada sintetik polimerlar hosil qilish, ularning fizik va kimyoviy xossalari o'rganish, sun'iy polimerlardan sellulozaning oddiy va murakkab efirlarini hosil qilish kabi masalalarni yoritishga e'tibor berildi.

Sintetik polimerlar past molekular birikmalarni, ya'ni monomerlarni polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalariga kiritish yo'li bilan olinadi. Bir qancha molekularlarning kimyoviy bog'lar bilan o'zaro

bog'lanib, yuqori molekular modda hosil qilish reaksiyasi polimerlanish deyiladi. Polimerlanish natijasida qo'shimcha modda ajralib chiqmaydi, ya'ni monomerning boshlang'ich tarkibi o'zgarmay qoladi. Polimerlanish reaksiyasiga tarkibida bir, ikki va undan ortiq qo'sh bog' bo'lgan poliyenlar, atsetilen va uning vinilli hosilalari, sikl tuzilishdagi birikmalar kirishi mumkin. Polimerlanish reaksiyasi o'z tezligiga qarab, zanjirsimon va bosqichli reaksiyalarga bo'linadi. Bosqichli polimerlanishda monomer molekularining birikishi va uzayishi sekin-asta — bir necha soat davomida amalga oshadi. Zanjirsimon polimerlanishda esa monomer molekularining polimer molekulariga aylanishi uchun sekundning milliondan bir ulushi kifoya. Zanjirsimon polimerlanish, o'suvchi molekula uchida sodir bo'layotgan reaksiyalarga qarab, radikalli va ionli bo'ladi. Radikalli polimerlanishda faol markaz juftlanmagan elektron, ya'ni erkin radikal ta'sirida vujudga kelib, boshqa monomerlar bilan shiddatli ravishda reaksiyaga kirisha boshlaydi. Polimerlanishning bu turi issiqlik, ultrabinafsha nurlar, rentgen va radioaktiv nurlar ta'sirida boshlanadi. Ba'zi hollarda esa radikalli polimerlanishni boshlab yuborish uchun maxsus initsiator moddalar ishlatiladi. Initsiator moddalarning ahamiyati past haroratda oson parchalanishi va erkin radikallar hosil qilishidir. Bu turdagi polimerlanish issiqlik chiqarish bilan tobora tezlashib boradi. Shuning uchun, ba'zi reaksiyalarda sekinlashtiruvchi maxsus moddalar — ingibitorlar qo'shiladi.

Ionli yoki katalitik polimerlanish reaksiyasi shu reaksiyada ishtirok etib, pirovardida, ajralib chiquvchi moddalar — katalizatorlar ishtirokida boradi. Ionli polimerlanishda zanjir uchida kation yoki anion mavjud bo'lib, ular o'z zaryadlarini zanjir bo'ylab uzatishi orqali molekulaning uzayishiga imkoniyat tug'diradi. Demak, katalizatorlarning hosil qiladigan ionga qarab, katalitik polimerlanish kationli yoki anionli bo'ladi. Hozirgi vaqtda katalitik polimerlanish reaksiyasi qonunlarini ko'pgina olimlar qunt bilan o'rganmoqdalar, chunki bu reaksiya odatdagi sharoitda va ba'zi hollarda, juda past haroratda ham izotaktik yoki stereoregulyar tuzilishdagi ajoyib xossali polimerlar olish imkoniyatini beradi.

Amalda ikki va undan ortiq xil monomerlarni qo'shma polimerlanish yo'li bilan yuqori molekular moddalar olinadi, bu moddalar sopolimer deb, reaksiya esa sopolimerlanish deb ataladi. Bunday reaksiyada monomerlarning xillarini va o'zaro nisbatlarini o'zgartirish yo'li bilan sopolimer xossalarini cheksiz ravishda turlash mumkin bo'ladi.

Shuning uchun ham sopolimerlar ishlab chiqarish keng ko'lamda amalga oshirilmoqda.

Polimerlar olishning eng muhim reaksiyalaridan biri polikondensatlanish reaksiyasidir. Bir necha molekula birikib, suv, spirt, ammiak va shunga o'xshash moddalar ajralib chiqishi natijasida yuqori molekular birikmalar hosil bo'lish reaksiyasi polikondensatlanish deyiladi. Polikondensatlanish, polimerlanishning aksi, uncha tez bormaydi va tashqaridan issiqlik ta'sir ettirishni talab qiladi. Polikondensatlanish reaksiyasining to'la borishi uchun ikkita muhim shart bajarilishi, birinchidan, reaksiyada ikki monomer son jihatidan teng, ya'ni ekvimolekular bo'lishi va har xil funksional guruhlar ishtirok etishi, ikkinchidan, muvozanat xarakteridagi bu reaksiyada ajralib chiquvchi suv yoki past molekular boshqa moddalar o'z vaqtida muhitdan chiqarib yuborilishi kerak. Bifunksional birikmalarning polikondensatlanishi natijasida faqat chiziqsimon polimerlar hosil bo'ladi. Reaksiyaga kirishyotgan monomerlarning birida uch va undan ortiq funksional guruh mavjudligi polikondensatlanish reaksiyasini murakkablashtirib, to'rsimon hamda uch o'lchamli tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil qiladi. Agar reaksiyada qatnashuvchi moddalarning ekvimolekular miqdori teng bo'lmasa, u holda yuqori molekular polimerlar hosil bo'lmaydi, chunki sistemada biror funksional guruh ikkinchisidan ko'plik qilib, zanjirlarning uzilishiga sabab bo'ladigan — destruktiv jarayonlar vujudga keladi va reaksiya barvaqt to'xtab qoladi. Hozirgi vaqtda bir qator organik va ko'pchilik kremniy — organik polimerlar faqat polikondensatlanish reaksiyasi asosida ishlab chiqariladi.

Umuman, polimerlar o'z zanjir asoslarini tuzishda ishtirok etgan elementlarga qarab, geterozanjirli va karbonzanjirli sinflarga bo'linadi. Karbozanjirli polimerlarning zanjir negizlari faqat uglerod-uglerod bog'laridan tuzilgan bo'ladi. Geterozanjirli polimerlarda esa makromolekula negizida uglerod-uglerod bog'laridan tashqari, uglerod-azot, uglerod-kislorod, uglerod-fosfor va boshqa bog'larni ham uchratish mumkin.

Barcha polimerlar issiqlikka bo'lgan munosabatiga qarab, termoplastik polimerlar guruhi bilan termoreaktiv polimerlar guruhiga bo'linadi.

Termoplastik polimerlar haroratni oshirish bilan plastik va oquvchan holatga o'tib, sovutilganda yana qattiq holatga qaytadi. Bu jarayonlar vaqtida polimerlarning kimyoviy tarkibi o'zgarmaydi.

Bunday moddalarga chiziqsimon tuzilishdagi ko'p polimerlar misol bo'la oladi. Chiziqsimon polimerlarning asosiy xususiyati shundan iboratki, ularda har bir uglerod atomi qo'shni atomga nisbatan cheklangan maydonda aylanadi. Barcha atomlarning shu yo'sinda aylanishi natijasida polimer molekularlari to'g'ri chiziq shaklida bo'lmay, turlicha chalkash (g'ujanak) shakllar hosil qiladi. Ammo tashqaridan kuch ta'sir ettirib, molekularlarning joylashish shaklini o'zgartirish mumkin. Masalan, ilgari chalkashgan makromolekulalarni cho'zganda ular to'g'rilanadi, cho'zish to'xtatilganda esa yana avvalgi holiga keladi. Bu hodisa faqat polimer moddalari uchun xos bo'lib, yuqori elastik deformatsiya deyiladi.

Termoplastik polimerlarning ishlatilish sifatlarini aniqlovchi uch harorat intervali va ikki harorat qiymati topilgan. Birinchi harorat qiymati shishalanish harorati bo'lib, bu haroratdan pastda polimer shishasimon va mo'rt holatda, undagi makromolekulalar esa tartibsiz ravishda qotib qolgan bo'ladi. Ikkinchi harorat qiymati oquvchanlik harorati bo'lib, bunda polimer oqish holatiga o'tadi, chunki issiqlik ta'sirida polimer zanjirlari juda chaqqon harakat qilib, molekulararo ta'sir kuchlar juda kamayib ketadi yoki yo'qoladi. Termoplastik polimerlarning yuqori elastik deformatsiya intervali shishalanishi harorati bilan oquvchanlik harorati orasida bo'ladi. Bu intervalda polimer zanjirlarining ayrim bo'g'inlari issiqlikdan harakatlanadi-yu, lekin makromolekulalar o'z o'rnidan siljmaydi.

Termoplastik polimerlar organik erituvchilarda eriy oladi va shuning uchun ularning molekular massasini topish qiyin bo'lmaydi. Biroq polimerlarning molekular massasi haqidagi tushuncha past molekular birikmalarning molekular massasi haqidagi tushunchadan farq qiladi.

Past molekular birikmalarning molekular massasi shu birikmalarni hosil qilgan elementlar atom massalarining arifmetik yig'indisidan iborat aniq sonidir. Masalan, etil spirtining molekular massasi 46 ga teng. Ammo polimerlanish va polikondensatlanishda faol markazlarning birin-ketin paydo bo'lishi, ularning har xil sharoitda o'sishi va uzilishi natijasida turli uzunlikdagi makromolekulalar hosil bo'ladi. Demak, polimer zanjirlari tartib va tuzilishi bir xil, ammo molekular massasi har xil bo'lgan makromolekulalardir, ular polimerlar gomologik qatori deyiladi. Ba'zi makromolekulalarda monomerning minglab qoldiqlari bo'lsa, ba'zilarida bu qoldiqlar kamroq, boshqa ba'zilarida esa monomer molekularlari yanada kamroq bo'ladi. Odatda,

makromolekulani tashkil qiluvchi monomerlar soni polimerlanish darajasi deyiladi va n harfi bilan belgilanadi. Polimerlanish darajasi har xil bo'lgan makromolekulalar aralashmasini, ya'ni polidispers polimerni ayrim va teng qiymatli molekulalarga ajratib bo'lmaydi. Shu sababli har bir zanjirning molekular massasini alohida-alohida aniqlab bo'lmalik ham tabiiydir. Bunday ahvoldan chiqish uchun kimyogarlar polimerlarni o'rtacha molekular massasi qiymati bilan xarakterlaydilar. Makromolekulalar massasi yig'indisining shu molekulalar soniga nisbatan polimerning o'rtacha molekular massasini ifodalaydi. Masalan, polistrolning o'rtacha molekular massasini 200000 deyilsa, bu polimerda ko'pchilik zanjirlarning massasi shu qiymat chamasida ekanligi tushuniladi. Haqiqatan ham, ayni namunaning o'zida molekular massasi 200000 dan ortiq va undan kam molekulalar borligini aniqlash mumkin.

Polimerlarning polidisperslik xususiyatini o'rganish ularning mexanik xossalarini yaxshilash nuqtai nazaridan muhim ahamiyatga egadir; polimerlarning bu xususiyati fraksiyalash usuli bilan o'rganiladi. Fraksiyalash natijasida polimer bir necha qismga ajralib, bu qismlardagi polidisperslik darajasi ancha kamayadi.

Termoreaktiv polimerlar issiqlik ta'sirida suyuqlanmay, tobora qattiqlashib boradi. Bunday polimerlar to'rsimon yoki uch o'lchamli holatlarga o'tib, organik crituvchilarda ham mutlaqo erimaydi. Shu sababli, termoreaktiv polimerlarning polimerlanish darajasini va molekular massasini aniqlash deyarli mumkin bo'lmaydi.

Biz yuqorida polimerlar kimyoning asosiy qonunlari bilan qisqacha tanishib o'tdik. Ushbu kitobda yuqori molekular moddalarning eng muhim nazariy va amaliy masalalari ko'rib chiqildi.

Kitobda keltirilgan amaliy topshiriqlarni tanlashda polimerlar kimyosidan ma'lum bo'lgan behisob misollardan faqat sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan, ayniqsa, yaqin kelajakda ishlatiladigan polimerlarga alohida ahamiyat berildi. Qo'llanmada topshiriqlarni bajarishda zarur bo'lgan moddalar fizik-kimyoviy xossalarning jadvallari ham aks ettirildi.

Bo'lajak mutaxassislarning xorijda nashr etilayotgan kimyoviy kitoblardan foydalanishlariga qulaylik yaratish maqsadida referativ jurnallardan foydalanish usullari ham berildi.

POLIMERLARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Yuqori molekular moddalar bir qancha xossalari jihatidan past molekular moddalardan mutlaqo farqlanadi. Bu farqlardan biri polimer molekularlarining juda kattaligi va polidispersligidir. Polimer moddalar kimyoviy tarkibi va molekular tuzilishi bir xil, lekin uzunligi har xil bo'lgan polimergomologlardan tuzilgan. Bu polimergomologlar o'zlarining kimyoviy va fizik-kimyoviy xossalari jihatidan bir-biridan juda kam farq qiladi. Shuning uchun ularni alohida-alohida makromolekulalarga ajratib bo'lmaydi. Polimerlar fraksiyalarga ajratilganda ham ular polidispers holatda bo'lganligi bois, makromolekulalar uchun o'rtacha statistik molekular massa degan tushuncha qabul qilingan. O'rtacha molekular massa polimerlarning hosil qilinish yo'llariga va molekular massaning aniqlanish usullariga bog'liqdir.

Polimerlarga xos xususiyatlar ularning nolga tengligi, ya'ni harorat ko'tarilishi bilan bug' holatiga o'tmasligidir. Shu sabab yuqori molekular moddalar faqat ikki agregat holatda — qattiq va suyuq holatlardagina bo'ladi. Harorat juda yuqori bo'lganda yuqori molekular moddalar kimyoviy bog'larning uzilishi hisobiga parchalanib, past molekular moddalarga aylanadi.

Polimerlarning past molekular moddalardan yana bir farqi shuki, polimerlarda makromolekula xossalari molekula zanjirini hosil qiluvchi elementlar bo'g'in tabiatiga bog'liqdir. Amalda polimer molekulasining barcha elementar bo'g'inlari bir xil kimyoviy xossalarga ega bo'ladi va reaksiyalarga mustaqil ravishda kirishadi. Polimerning kimyoviy xossalari elementlar bo'g'iniga bog'liq bo'lsa, ularning fizik-kimyoviy xossalari makromolekulalarning ma'lum bo'laklari yoki segmentining uzunligi, egiluvchanligiga bog'liq bo'lib, egiluvchanlik ortgan sari kamayib boradi. Makromolekulalar juda uzun bo'lganligidan ularning ba'zi bo'laklari bir-biridan uzoq masofada turadi va ularning o'zaro ta'sir kuchi juda oz bo'ladi. Makromolekuladagi segmentlar erish yoki deformatsiya jarayonlarida kinetik mustaqil holda harakat qiladi. Polimer molekulasi segmentining uzunligi harorat, tashqi kuch, erituvchi modda va boshqalarga ham bog'liqdir. Asosan polimerning

makromolekulalari chiziqsimon, tarmoqlangan yoki to'rsimon tuzilishda bo'ladi (1-rasm).

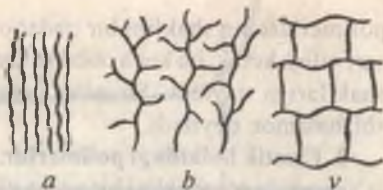
Chiziqsimon polimerlarning hammasi ma'lum erituvchilarda eriydi, ularning past konsentrat-siyali eritmaları ham juda katta qovushoqlikka ega bo'lib, uning qiymati past molekular moddalarnikidan bir necha o'n va hatto bir necha yuz marta ortiqdir.

Chiziqsimon polimerlarning bu xossalari makromolekulalarining o'zaro ta'sir kuchiga bog'liqdir, molekula uzunlashgan sari u kuchning qiymati ortib boradi.

Makromolekulalarning ikkinchi xili tarmoqlangan shaklda bo'ladi, bunday polimerlar chiziqsimon polimerlardan katta farq qiladi. Tarmoqlangan polimerlar ham yaxshi eriydi. Ular bir xil o'rtacha molekular massaga ega bo'lgan taqdirda chiziqsimon polimerlardan ko'ra ko'proq eriydi va eritmalarining qovushoqligi kamroq bo'ladi. Makromolekulalarning tarmoqlanishi ular mustahkamligining kamayishiga sabab bo'ladi, chunki bunday molekular zich joylashmaydi, ularning o'zaro ta'sir kuchi ham chiziqsimon molekulararnikidan kamroq bo'ladi.

To'rsimon makromolekulalar chiziqsimon va tarmoqlangan polimerlarga butunlay o'xshamaydi. Bunday polimerlar hech qachon erimaydi va harorat ko'tarilishi bilan suyuqlanmaydi. To'rsimon molekular kimyoviy bog'lar bilan o'zaro bog'langan bo'lib, bunday polimerlarda molekular massa degan tushunchaning fizik ma'nosi yo'qoladi. Ularni eritmaga o'tkazish yoki suyuqlantirish uchun makromolekulalar o'rtasidagi kimyoviy bog'larni uzish, ya'ni polimerni parchalash kerak bo'ladi. To'rsimon polimerlarning barcha xossalari makromolekulalar o'rtasidagi ko'ndalang kimyoviy bog'larning qanday joylashganligi va tabiatiga bog'liq. Bu bog'lar sonining ortishi bilan polimerning qattiqligi va issiqqa chidamliligi ortib, deformatsiyaga uchrash qobiliyati pasayadi. Yuqorida ko'rsatib o'tilgandan tashqari, polimerlar harorat, ta'sir etuvchi kuch va boshqalarga qarab, quyidagi uch holatda bo'lishi mumkin:

1. Qattiq holatdagi polimerlar. Bular o'z xossalari jihatidan past molekular shishasimon moddalarga o'xshaydi, chunki bunday



1-rasm. Chiziqsimon polimerlar
(a) tarmoqlangan, (b) to'rsimon,
(v) polimerlar sxemasi

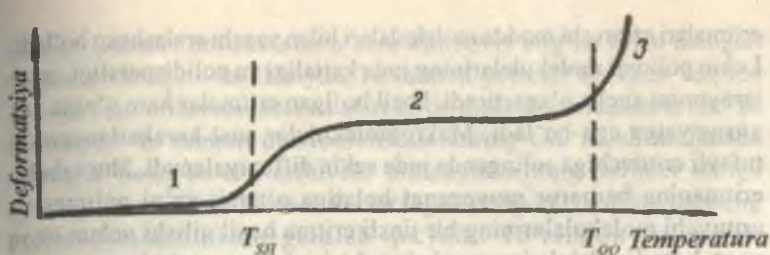
polimerlarning shaklini bir qadar o'zgartirish uchun juda katta kuch sarf qilish kerak, bu kuch olib tashlanishi bilan polimerlar boshlang'ich shakllariga qaytadi. Shuning uchun polimerlarning bunday holati shishasimon deyiladi.

2. Elastik holatdagi polimerlar. Bunday holatdagi polimerlar kuch ta'siri ostida o'z shaklini bir necha xil o'zgartirib, kuch ta'siri yo'qolishi bilan boshlang'ich shakliga qaytadi. Elastik xossalari past molekular birikmalarnikidan bir necha o'n va hatto, bir necha yuz marta ortiq bo'lgan bunday moddalar yuqori elastik holatdagi polimerlar deyiladi.

3. Oqish xususiyati mavjud holatdagi polimerlar. Polimerlar bu holatda ozgina kuch ta'sirida o'z shaklini tez o'zgartira oladi va kuch ta'siri yo'qolganda ham boshlang'ich shakliga qayta olmaydi. Lekin polimer bunday holatda ham o'z qovushoqligining kattaligi jihatidan past molekular moddalardan farq qiladi: shuning uchun, bunday holat qovushoq — oquvchan holat deyiladi. Shunday qilib, polimerlar shishasimon yuqori elastik va qovushoq — oquvchan holatlarida uchraydi. Aytib o'tilgan barcha holatlarda polimer amorf bo'ladi; bu polimerni faqat amorf holatdagi past molekular moddalar bilan solishtirish mumkin. Lekin polimerlar ham ma'lum sharoitda kristall holga o'ta oladi. Kristall polimerlar ham o'ziga xos bir qancha xususiyatlari jihatidan, bir tomondan, amorf holdagi polimerlardan keskin farq qilsa, ikkinchi tomondan, ularning kristallari past molekular moddalarning kristallariga mutlaqo o'xshamaydi. Demak, polimerlar bir tomondan past molekular moddalardan mutlaqo farq qilsa, ikkinchi tomondan, o'z tabiati, molekularining shakli, fazoviy holatlari jihatidan ham bir-biridan anchagina farq qiladi.

AMORF POLIMERLARNING UCH FIZIK HOLATI

Polimerlarning mexanik xossalari ularning eng asosiy va ahamiyatli xossalaridir. Shuning uchun har xil sharoitda mexanik xossalarini o'rganib, polimerlarning qanday holatda ekanligini va sanoatning qaysi tarmog'ida ishlatilishi mumkinligini aytsa bo'ladi. Agar uy haroratida shishasimon holatdagi amorf polimer namunasini olib, uning har xil haroratda deformatsiyaga uchrashini ko'zdan kechirsak, qariyb hamma polimerlarning shishasimon yuqori elastik va qovushoq — oquvchan holatlarda bo'la olishini ko'ramiz. Polimerning bu xossasi termomexanik xossa deb, olingan grafik esa termomexanik grafik deb ataladi.



2-rasm. Polimerning termomexanik grafigi:

1 - shishasimon holat; 2 - yuqori elastik holat;

3 - qovushoq-oquvchan holat.

Odatda, past haroratda barcha polimerlar shishasimon holatda bo'ladi. Polimerlarning bunday holatda bo'lish harorati ularning tabiatiga (kimyoviy tarkibi, molekular massasi va molekulasining shakli, funksional guruhlarining xossalari) bog'liq bo'lib, bu harorat har xil polimerlar uchun keng ko'lamda o'zgaradi. Bunday shishasimon polimer sekin-asta isitilganda o'zining boshlang'ich holatini saqlaydi va kuch ta'sirida juda kam darajada deformatsiyalanadi. Ta'sir etuvchi kuch olinganda bu deformatsiya tez yo'qoladi va polimer o'zining boshlang'ich shakliga qaytib keladi. Lekin harorat ortishi bilan polimerning deformatsiyalanishi osonlashib boradi va ma'lum haroratda u yumshoq holatga o'tib, juda katta darajada deformatsiyalana oladi. Polimerda shishasimon holatning yo'qolish harorati polimerning shishalanish harorati deyiladi va T_{sh} bilan belgilanadi. Polimerning shishasimon holati 2-rasmdagi grafikning 1-qismiga to'g'ri keladi. Polimer shishalanish haroratidan yuqorida elastik holatda bo'ladi. Bu vaqtda u katta darajada deformatsiyalanadi va bu xossani ma'lum haroratgacha saqlab turadi. Ta'sir etuvchi kuch olib tashlanganda, deformatsiya sekin-asta yo'qoladi va ma'lum vaqt ichida polimer o'zining boshlang'ich shakliga keladi. Bu holat grafikning 2-qismida tasvirlangan. Harorat yanada oshirilsa, polimer qovushoq — oquvchan holatga o'tadi; T_o bilan belgilanadi. Polimerning oquvchan holati grafikning 3-qismida ko'rsatilgan. Barcha uch holatdagi polimerning o'ziga xos mexanik xossalari bo'ladi.

POLIMER ERITMALARI VA PLASTIFIKATSIYA

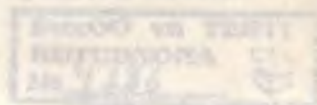
Polimerlar past molekular moddalar har xil erituvchilarda criydi. Termodinamika nuqtai nazaridan olganda, muvozanatdagi polimer

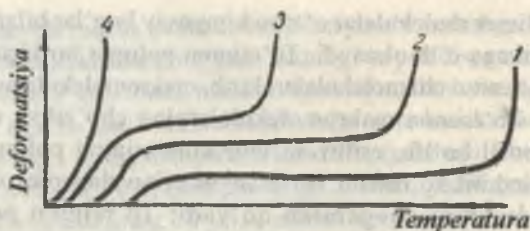
eritmalari erituvchi modda molekulalari bilan yaxshi aralashgan bo'ladi. Lekin polimer molekulalarining juda kattaligi va polidispersligi, erish jarayonini ancha o'zgartiradi, hosil bo'lgan eritmalar ham o'ziga xos xususiyatga ega bo'ladi. Makromolekulalar sust harakatlanganligi tufayli erituvchiga solinganda juda sekin diffuziyanadi. Shu sababli eritmaning barqaror muvozanat holatiga o'tishi, ya'ni polimer va erituvchi molekulalarining bir jinsli eritma hosil qilishi uchun uzoq vaqt ketadi. Erish jarayonining birinchi bosqichida erituvchi molekulalari polimer makromolekulalari orasiga kira boshlaydi. Bu bosqichda namunaning hajmi bir necha marta ortsa ham, ammo namuna o'zining boshlang'ich shaklini saqlab qoladi.

Polimerning erishdan avvalgi holati bo'kish deb ataladi; bo'kishni erituvchining polimerdagi eritmasi deb qarash mumkin. Agar erituvchi modda polimerda chegarali erisa, u holda, bunday sistema termodinamika nuqtai nazaridan barqaror bo'ladi, ya'ni bo'kkan polimer bilan eritma o'rtasida muvozanat vujudga keladi. Agar erituvchi modda polimerda chegarali erisa, u holda, bunday sistema termodinamika nuqtai nazaridan barqaror bo'ladi, ya'ni bo'kkan polimer bilan eritma o'rtasida muvozanat vujudga keladi. Agar erituvchi polimerda cheksiz eriy olsa, uning molekulalari makromolekulalar orasiga kirib, ularni bir-biridan ajrata boshlaydi. Natijada makromolekulalar butunlay ajralib, eritmada diffuziyanadi va polimerning bir jinsli haqiqiy eritmasini hosil qiladi. Shuning uchun polimerlarning eruvchanligi ularning molekular massasiga bog'liqdir, chunki molekulalar kattalashgan sari ularning o'zaro ta'sir kuchi ortib, molekulalarning eritmaga o'tishi qiyinlashadi. Polimerlarning polidispersligi ularning erish jarayoniga yana bir yangilik beradi. Past molekular moddalar erituvchilarda cheklangan darajada eriydi va ularning erish darajasi erituvchining tabiatiga va haroratga bog'liq bo'ladi. Polimerlarda esa namunadagi makromolekulalar orasida kichikroq molekulalar soni ortishi bilan eruvchanlik ortadi, chunki molekulalar kichiklashgan sari ularning o'zaro ta'sir kuchi kamayadi va eritmaga o'tishi osonlashadi. Natijada polimer tarkibidagi juda katta molekulalar cho'kma holida qolib, kichikroq molekulalar eritmaga o'tadi.

Molekulalarning kuchli tarmoqlanishi, ayniqsa, to'rsimon holatga o'tishi ularning eruvchanligini juda kamaytirib yuboradi. To'rsimon polimerlar mutlaqo erituvchida erimaydi. Lekin makromolekulalar orasidagi ko'ndalang kimyoviy bog'lar u qadar ko'p bo'lmasa, to'rsimon polimerlarda bo'kish xossasi paydo bo'ladi. Ular erituvchilarda yaxshi bo'kadi va erituvchi molekulalari bilan muvozanatga kirishadi.

chunki, polimer molekulalar o'zaro kimyoviy bog'lar bilan ulangan bo'lib, eritmaga o'ta olmaydi. To'rsimon polimer bo'kkan vaqtida uning ichiga erituvchi molekulalari kirib, makromolekulalarni cho'za boshlaydi. To'rsimon makromolekulalarning cho'zilish natijasida taranglik hosil bo'lib, erituvchi molekulalarining polimer ichiga kirishiga qarshilik ko'rsatadi. Bu taranglik erituvchi molekulalarining diffuziyalanishini chegaralab qo'yadi. To'rsimon polimerda ko'ndalang bog'lar soni ortgan sari ularning bo'kish darajasi kamayadi va hajmi uncha o'zgarmaydi. Agar polimerning barcha bo'g'inlari ko'ndalang kimyoviy bog'lar bilan ulangan bo'lsa (masalan, ebonit), bu polimer butunlay bo'kmaydi va erituvchilarda o'z shaklini o'zgartirmaydi. Polimer eritmalarida «suyultirilgan» termini ham yangi ma'noni anglatadi. Polimerlarning makromolekulalari o'zaro to'qnashmaydigan eritma shartli ravishda, suyultirilgan eritma deb ataladi. Lekin polimer molekulasini massasining ortishi bilan makromolekulalarning eritmada uchrashish ehtimolli ortadi. Amalda suyultirilgan eritmalar konsentratsiyasi foizning o'ndan va hatto yuzdan bir ulushlariga teng bo'ladi. Polimerlarning suyultirilgan eritmalarini o'rganib, ularning molekular massasini aniqlash mumkin. Polimerlarning xossalarini suyultirilgan eritmalar asosida o'rganish imkoniyati tug'ilsa, ularning quyuq eritmalar sanoatda juda katta ahamiyat kasb etadi. Biroq bunday polimerlar boshlang'ich holatidagidan ancha yumshoq va plastik bo'ladi, ularga qo'shilganda moddalar plastifikatorlar deb, hodisaning o'zi esa plastifikatsiya deb ataladi. Agar plastifikator modda polimerlarida kam erisa, uning ortiqchasi vaqt o'tishi bilan ajrab chiqadi va polimerning muhim xossalarini pasaytirib yuboradi. Polimerlar tarkibida plastifikatorning miqdori qancha ko'p bo'lsa, polimerlarning shishalanish va qovushoq — oquvchanlik harorati shuncha kamayadi. Plastifikatsiya hodisasidan foydalanib, egiluvchanligi juda kichik bo'lgan polimerlar ishlatishga yaqqol holga keltiriladi. Agar polimer molekulalari egiluvchan bo'lsa, plastifikator molekulalari ularning makromolekulalarini harakatchan qiladi. Bu hol shishalanish va oquvchanlik haroratini pasaytirib, bu haroratlar orasidagi farqni kamaytiradi (3-rasm). Polimer tarkibida plastifikator miqdori ortgan sari polimerning yuqori elastiklik xossasi kamayib boradi va eritma hosil bo'ladi, deguncha elastiklik butunlay yo'qoladi (3-rasm,). Agar makromolekulalar egiluvchan bo'lmay, qattiq bo'lsa, lekin plastifikator molekulalari bilan o'zaro kuchli darajada ta'sirlansa, polimer molekulalari egiluvchan holatga o'tadi. Bunda





3-rasm. Plastifikatorning polimer termomexanik xossalriga ta'siri:
 2 - boshlang'ich polimer; 2,3 - plastifikatsiyalangan polimer
 (plastifikator 3 - namunada 2 - namunadagidan ko'proq); 4 - polimerning
 plastifikatordagi eritmasi

egiluvchanlikning ortishi tufayli, polimerning shishalanish harorati pasayib ketadi. Polimerning oqish harorati esa odatdagidek ko'p pasaymaydi va natijada, plastifikatsiyalangan polimerning yuqori elastiklik harorati intervali kengayadi. Lekin plastifikator miqdori yanada ortsa, egiluvchanlikning oshuvi to'xtaydi va polimer eritma holiga o'tadi-da, uning yuqori elastiklik xossasi yo'qoladi. Polimerni yuqori elastiklik holatga o'tkazishdan amalda juda ko'p foydalaniladi, chunki bu usulda shishasimon, juda qattiq polimerlardan har xil buyumlar tayyorlash imkoniyati tug'iladi. Agar shishasimon holatdagi polimerning makromolekulalari plastifikator bilan o'zaro kuchli ta'sirlashmasa, polimerni plastifikatsiyalab ham uni yuqori elastik holatga o'tkazib bo'lmaydi. Bu holda shishasimon polimerni to'g'ridan-to'g'ri oquvchan holatga o'tkazib bo'lmaydi. Bu holda shishasimon polimer to'g'ridan-to'g'ri oquvchan holatga o'tib ketadi. Demak, plastifikatsiyalangan polimer juda quyuq eritmalar qatoriga kiradi va ularning xossalari plastifikatorning tabiati va miqdoriga bog'liq bo'ladi.

POLIMERLARNI TEKSHIRISH USULLARI

Polimerlarni tekshirish makromolekulaning tuzilishini o'rganish, ularning kimyoviy va fizik xossalari aniqlashdan iboratdir. Birinchi navbatda, polimerning kimyoviy tarkibini, molekulasida tarmoqlanish va funksional guruhlar bor-yo'qligini aniqlash oxirgi guruhlarining tabiatini o'rganish va polimerning molekular hajmini topish zarur. Buning uchun moddalarni o'rganishning hozirgacha ma'lum bo'lgan barcha fizik va kimyoviy usullardan foydalanish kerak bo'ladi.

Polimerlar tarkibida har xil qo'shimchalar, jumladan, monomer qoldiqlari, katalizator va hokazolar bo'lgani uchun, tekshirishdan oldin ularni yaxshilab tozalash muhim rol o'ynaydi. Polimerni toza holda ajratib olish uchun fraksion eritish yoki fraksion cho'ktirish usullaridan foydalaniladi. Tozalangan polimerning eruvchanligini, o'rta molekular massasini, molekulasining shakli va polidispersligi aniqlash bu polimer xossalarini o'rganishda katta ahamiyatga ega, chunki polimerning molekular massasi, geometrik shakli va kimyoviy tuzilishi uning eruvchanligiga, fizik va mexanik xossalariga katta ta'sir etadi. Agar polimer tuzilishi jihatidan chiziqli bo'lmay, juda tarmoqlangan yoki to'rsimon bo'lsa, uning erituvchilarda erishi qiyinlashadi va hatto butunlay erimaydigan bo'lib qoladi. Erimaydigan bunday polimerlarni tozalash juda qiyin bo'lgani bois, ularni o'rganish usullari ham ko'p emas.

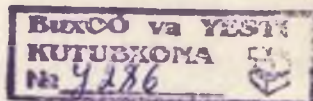
Quyidagi polimerni tekshirishning aytib o'tilgan barcha usullarini alohida tarzda ko'rib chiqamiz.

POLIMERLARNI TEKSHIRISHNING FIZIK-KIMYOVIY USULLARI

Bu usullar yordamida polimer molekulasining kimyoviy tarkibini va hajmini o'zgartirmay turib, uni eritmada yoki qattiq holda tekshirish mumkin. Past molekular moddalarning eruvchanligi ma'lum haroratda o'zgarish bo'lib, modda miqdoriga bog'liq emas. Polimerlar esa erishdan oldin chegaralangan miqdorda bo'lib, so'ngra cheklangan miqdorda eriydi yoki butunlay erimaydi. Buning ustiga, polimerlar polidispers bo'lganligi uchun ulardagi kichikroq molekulalar tez va ko'p miqdorda eriydi. Katta makromolekulalar kam eriydi yoki butunlay erimay, bo'kish bilan chegaralanadi. Polimerning bu xossasidan foydalanib, ularni fraksion eritish va cho'ktirish natijasida bir necha fraksiyaga ajratish mumkin.

Polimerlarning erish jarayonini asosan to'rt bosqichga bo'lish mumkin:

1. Polimerning erituvchi bilan aralashmasi. Bu holda, sistemada polimer va erituvchi fazalari bo'ladi.
2. Polimerning erituvchida qisman bo'kishi. Sistema bo'kkan polimer va erituvchi fazalaridan iborat bo'ladi.
3. Polimerning eritmaga o'ta boshlashi. Sistemada polimerning eritmasi va erituvchining polimerdagi eritmasi bor.



4. Polimer butunlay erib ketadi va ikkala fazada konsentratsiya tenglashadi. Agar polimerlar to'rsimon tuzilishda bo'lsa, ular to'rtinchi bosqichga o'tmaydi. Demak, bu yo'l bilan polimerning chiziqsimon yoki to'rsimon tuzilishi haqida ma'lumot olish mumkin.

Polimer eritmasining xossalarini o'rganishda to'rtinchi bosqich ko'zda tutiladi. Lekin shuni ham aytib o'tish kerakki, polimerlarning bir qancha xossalarini (qovushoqlik, osmotik bosim va hokazolarni) o'rganish uchun ularning o'ta suyultirilgan eritmalarini tayyorlash kerak, chunki polimer molekulari katta va uzun bo'lganligidan eritmada juda kuchli ta'sirlanib, assotsiyalangan holda bo'ladi. Natijada polimerning alohida molekulasiining emas, balki assotsialangan molekularining xossasi o'rganiladi.

POLIMER XOSSALARINI ERITMA HOLDA O'RGANISH

Eruvchanlikni aniqlash. Og'zi mahkam yopiladigan probirkaga maydalangan polimer namunasidan 1 g va erituvchidan 10 ml solinib, uy haroratida 2 soat saqlanadi. Bu vaqt ichida ba'zan probirkani chayqatib turish kerak. Oradan 2 soat o'tgach, probirkadagi o'zgarishga qarab polimerning erigan yoki bo'kkanligi aniqlanadi. Agar polimer qisman erigan yoki bo'kkan bo'lsa, uning eruvchanligini yuqoriroq haroratda tekshirish kerak. Buning uchun probirkaning og'ziga qaytarma sovutgich o'rnatib, probirka 30 minut davomida suv hammomida isitiladi-da, namunaning eriganligi yoki bo'kkanligi kuzatib turiladi.

Ko'pincha erituvchilarning eritish xususiyatini bilish kifoya qilmay, balki polimerni qancha miqdorda erita olishini ham bilish zarur bo'ladi. Bunday hollarda polimer eritmasini loyqatish uchun sarflangan cho'ktiruvchi miqdori aniqlanadi. So'ngra cho'ktiruvchi moddaning erituvchi hajmiga nisbati hisoblab topiladi va bu nisbat polimerning erish miqdorini xarakterlaydi. Demak, eritmani loyqatish uchun cho'ktiruvchi qancha ko'p kerak bo'lsa, erituvchining eritish xususiyati shuncha yaxshi deb hisoblanadi.

Tajriba o'tkazish tartibi: konussimon kolbaga maydalangan polimerdan 1 g solinib, 10 ml erituvchida eritiladi, eritma ustiga buretkadan cho'ktiruvchi tomiziladi (kolbani doimo chayqatib turish zarur). Kolbadagi tiniq eritma loyqalangandan so'ng, cho'ktiruvchi modda tomizish to'xtatiladi va 1 ml erituvchiga to'g'ri keladigan

cho'ktiruvchi miqdori (ml) hisoblab topiladi. Quyidagi jadvaldan ba'zi polimerlar uchun erituvchi va cho'ktiruvchilar ko'rsatilgan.

1 - jadval

Ba'zi polimerlar uchun tavsiya etilgan erituvchi va cho'ktiruvchilar

Polimer	Erituvchi	Cho'ktiruvchi
Polizobutilen	Benzol	Metil yoki etil spirt
Polivinilxlorid	Dixloretnan	Etil spirt
Perxlorvinil smolasi	Aseton, ammiak eritmasi	Suv, etil va metil spirtlar
Polistirol	Benzol	Metil spirt, benzin
Polivinil spirt	Suv, formamid	Metil va etil spirtlar
Polimetilmetakrilat	Benzol	Benzin
Polibutilmetakrilat	Aseton	Metil spirt
Polivinil asetat	Metil va etil spirtlar	Suv, efir
Polivinilbutiral	Etil spirt	Suv, efir
Poluretanlar	Tsiklogeksanon	Suv
Poliefirlar	Aseton	Suv, metil va etil spirtlar
Poliamidlar	Krezol	Metil va etil spirtlar
Fenol-formaldegid smolasi	Aseton, etil spirt	Suv
Mochevina-formaldegid smolasi	Suv	Xlorid kislova eritmasi

Polimerlarni tozalash. Odatda, yangi olingan polimerlarda har xil qo'shimchalar (ko'pincha, reaksiyaga kirishmay qolgan monomer) bo'ladi. Polimerning xossalarini o'rganishdan oldin, uni qo'shimchalardan tozalash zarur, chunki qo'shimchalar juda oz miqdorda bo'lsa ham polimerning xossalariga kuchli ta'sir ko'rsatadi. Polimer bu qo'shimchalardan qayta cho'ktirish yo'li bilan tozalanadi.

3-5 g og'irlikdagi namuna 50 ml erituvchida eritiladi. Hosil bo'lgan eritma boshqa kolbadagi 100 ml cho'ktiruvchi ustiga qo'yiladi. Polimerning to'la cho'kkanligini aniqlash uchun tingan eritma va cho'ktiruvchi aralashmasiga cho'ktiruvchidan yana bir necha ml quyiladi. Bu vaqtda loyqa hosil bo'lmasa, polimer to'la cho'kkan bo'ladi. Cho'ktirilganda polimer ajratib olingach, u erituvchi va cho'ktiruvchi moddalar aralashmasi bilan bir necha marta yuviladi, vakuum ostida og'irlik o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Polimerlarning polidispersligini aniqlash. Polimerlar uzunligi har xil, lekin kimyoviy tuzilishi va tarkibi bir xil bo'lgan polimergomologik makromolekulalar aralashmasidan iboratdir. Demak, polimerning barcha molekulalari bir xil bo'g'inlardan tuzilgan bo'lib, ularning polimerlanish darajasi har xildir.

Masalan, $(-SN_2-SNR-)_n$ formula bilan ifodalanadigan polimerni olaylik, bu formuladagi n -molekularining o'rtacha polimerlanish darajasini ko'rsatadi.

Polimerlarning polidispersligini aniqlash uchun, ular alohida-alohida fraksiyalarga bo'linadi. So'ngra, ularning molekular massasi topilib olingan natijalar asosida polimerning differentsial va intergal taqsimlanish grafigi chiziladi.

Polimerlarni fraksiyalarga ajratish. Polimerlarni fraksiyalarga ajratish eruvchanligini molekular massasiga bog'liq ekaniga asoslangan, chunki molekular massasi katta bo'lgan gomologlar oz, kichik bo'lganlari esa ko'p eriydi. Demak, polimerning molekular massasi ortgan sari bu polimerni eritmaga o'tkazish uchun zarur erituvchi miqdori ham ortib boradi. Polimer eritmasiga cho'ktiruvchi qo'shilganda ham kattaroq molekulalar oldin cho'kadi.

Lekin polimerlarni fraksiyalarga ajratishda ham massasi bir xil bo'lgan molekulalarni ajratib bo'lmaydi, chunki erituvchilarda og'irligi jihatidan bir-biridan kam farq qiladigan moddalarni alohida-alohida eritish xususiyati aralashmadan iborat bo'lib, uning polidisperslik darajasi avvalgiga qaraganda ancha kamaygan bo'ladi.

a) fraksion eritish usuli. Sig'imi 250 ml bo'lgan konussimon kolbaga yaxshi maydalangan polimerdan 10 g, erituvchidan esa 25 ml quyib, aralashma uy haroratida 3 soat saqlanadi. Kolba ichidagilar, ba'zan, aralashtirib qo'yiladi. So'ngra eritma cho'kkan polimerdan dekantatsiya usulida ajratib olinadi. Qolgan polimer ustiga yana 25-30 ml erituvchi quyiladi va 3-4 soatdan so'ng polimerning ikkinchi fraksiyasi birinchi galdagi kabi ajratib olinadi. Bu fraksiyaning molekular massasi birinchi fraksiyanikidan kattaroq bo'ladi. Shu tariqa polimer bir necha fraksiyaga ajratiladi. Bu fraksiyalar konussimon kolbalarga alohida-alohida solinib, og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi. So'ngra fraksiyalarning molekular massasi miqdorining necha foizini tashkil etishi hisoblanadi.

b) fraksion cho'ktirish usuli. Sig'imi 1 l bo'lgan tomchilatish voronkasi va qorishtirgich o'rnatilganda, kolbaga 200 ml erituvchi va 10 g polimer solinadi. Namuna erigandan keyin kolbaga tomchilatish

voronkasidan cho'ktiruvchi modda tomiziladi va aralashma o'zgarma haroratda qorishtirib turiladi. Eritma loyqalangandan keyin, undan cho'kkan polimer ajratib olinadi. Buning uchun eritma dekantatsiya usulida boshqa kolbaga quyilib, kolbadagi cho'kma ajratiladi. So'ngra qolgan eritma aralashtirilib, uning ustiga yana cho'ktiruvchi quyiladi. Eritma loyqalangach, u birinchi galdagi kabi ajratib olinadi. Natijada, polimerning molekular massasi kichikroq bo'lgan ikkinchi fraksiyasi ajralib chiqadi. Fraksiyalarga ajratish polimer batamom cho'kkuncha davom ettiriladi. Fraksiyalar erituvchi va cho'ktiruvchining aralashmasi bilan yuvilib, yuvindi eritmaga qo'shiladi. Ajratilgan fraksiyalar stakn-larga solinib, qayta eritiladi va cho'ktiruvchi vositasida to'la cho'ktiladi. Fraksiyalar stakanlar tagiga cho'kkandan keyin suyuqliklar to'kib tashlanadi va cho'kmalar ostida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Olingan natijalar asosida polimerning molekular massasiga ko'ra, integral taqsimlanish grafigi chiziladi. Buning uchun abssissalar o'qiga o'rtacha molekular massasining qiymati ordinatalar o'qiga esa fraksiyalarning og'irlik hisssasi

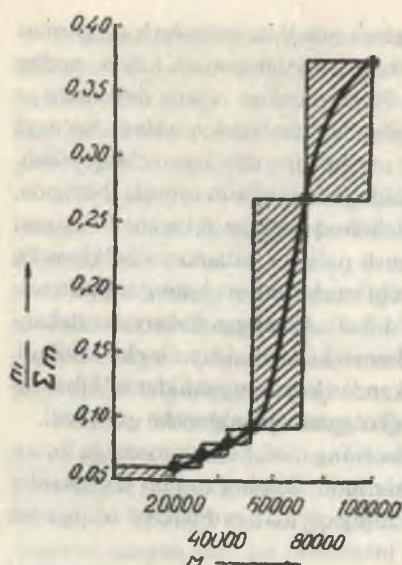
$$\frac{m}{\Sigma m} \text{ qo'yiladi} \quad (4\text{-rasm}).$$

Grafik polimerda og'irligi M dan to $M+dM$ gacha bo'lgan molekulalarning taqsimlanishini ko'rsatadi. Integral taqsimlanish grafigi asosida, abssissalar o'qiga molekular massaning qiymati, ordinatalar o'qiga esa fraksiyaning og'irligi dm ga o'zgarganda, molekular massaning dM ga o'zgarishini ($\frac{dm}{dM}$) ni qo'yib, differentsial taqsimlanish grafigi chiziladi (5-rasm).

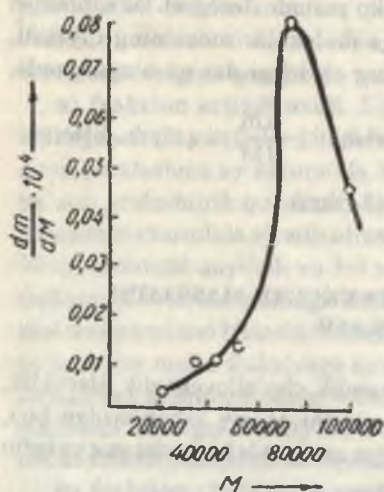
POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASINI ANIQLASH

Polimerlarda uzilishga mustahkamlik, cho'ziluvchanlik, elastiklik, plastiklik va boshqa xossalari borligini asosiy sabablaridan biri, makromolekula uzunligini diametriga qaraganda bir necha yuz va hatto bir necha ming marta ortiqlicidir.

Shuning uchun polimerning molekular massasini aniqlash katta ahamiyatga ega. Lekin polimer molekulalarining polidispersligi va



4-rasm. Polimerlarning integral taqsimlanish grafigi



5-rasm. Polimerlarning differensial taqsimlanish grafigi

molekular massasi ularni aniqlash usuliga bog'liq bo'ladi. Shu sababli, polimerlar molekular massasining o'rtacha adad va o'rtacha vazn qiymatlari, degan tushunchalar kiritilgan.

Molekular massalar yig'indisining molekular soniga nisbati molekular massaning o'rtacha adad qiymati deb ataladi va quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$M_n = \frac{\sum M_x \cdot N_x}{\sum N_x}$$

bu formulada, M_x — x bo'g'indan iborat molekularlarning molekular massasi;

N_x — x bo'g'indan iborat molekular soni.

Polimerlar eritmasining osmotik bosimini o'lchash, krioskopik, ebulioskopiya va kimyoviy usullar qo'llanilganda polimerlar molekular massasining o'rtacha adad qiymati aniqlanadi.

Agar viskozometriya, difuziya, ultratsentrifuga usullaridan foydalanilsa, molekular massaning o'rtacha vazn qiymati topiladi. Makromolekulalar og'irligining ular o'rtacha og'irligiga nisbati molekular massaning o'rtacha vazn qiymati deb ataladi va quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$M_b = \frac{\sum M_x^2 \cdot N_x}{\sum M_x \cdot N_x}$$

Odatda, molekular massaning o'rtacha vazn qiymati o'rtacha adad qiymatidan ortiq bo'ladi. Ularning o'zaro nisbati quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{M_s}{M_b} = \frac{1}{1 + P}$$

bu formulada, R — polimerning polidisperslik darajasiga qarab, 0 dan 1 gacha o'zgarishi mumkin. Molekular massa, asosan ikki xil usulda — kimyoviy va fizik-kimyoviy usullarda aniqlanishi mumkin.

Kimyoviy usullar. Makromolekulalar massasini aniqlashning kimyoviy usullari ularning uchlaridagi guruhlar sonini topishga asoslangan, chunki makromolekulalarning bir yoki ikki uchida o'ziga xos funksional guruhlar bo'ladi. Kimyoviy usullar vositasida polimer molekular massasining adad qiymati aniqlanadi. Molekular massani topishning fizik-kimyoviy usullari yordamida esa molekular massaning adad qiymatini aniqlab bo'lmaydi.

Fizik-kimyoviy usullar. Bu usullar molekular massaning ortishi bilan polimer eritmaları fizik-kimyoviy xossalari (qovushoqligi, eritmasining osmotik bosimi, qaynash va muzlash harorati, shishalanish va qovushoq — oquvchan harakatga o'tish haroratining) keskin o'zgarishini aniqlashga asoslangan. Bu usullarning bir nechtasini tatbiq etish asosida molekulaning shaklini va polimerning polidispersligini ham topish mumkin.

Qovushoqlikni o'lchash usuli. Hozirgi vaqtda bu usul eng ko'p tarqalgan bo'lib, chiziqli polimerlarning molekular massasini o'lchashda yaxshi natijalar beradi.

Shtaudinger polimerning molekular massasi bilan eritmasining qovushoqligi orasida bog'lanish borligini topdi:

$$M = \frac{I}{K_m} \cdot \frac{h_{sol}}{C}$$

bu tenglamada: M — molekular massa.

K_m — polimer va erituvchi tabiatiga bog'liq konstanta.

h_{sol} — eritmaning solishtirma qovushoqligi.

C — eritmaning konsentratsiyasi

So'nggi vaqtlarda, Shtaudinger tenglamasiga yangiliklar kiritilib, xarakteristik qovushoqlik bilan molekular massa orasidagi bog'lanishni ifodalovchi quyidagi ikkita tenglama topildi:

a) chiziqli tenglama: $[\eta] = K_m \cdot M + y$

b) darajali tenglama: $[\eta] = K_m \cdot M^a$

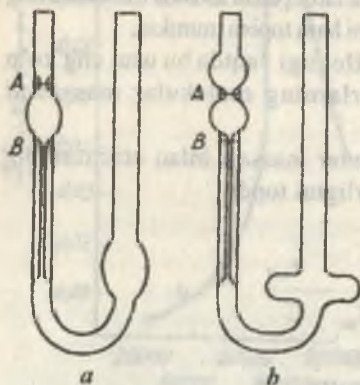
bu tenglamalarda: $[\eta]$ — xarakteristik qovushoqlik.

y — empirik konstanta.

a — makromolekula va erituvchining xossalriga hamda ularning o'zaro ta'siriga bog'liq son

2-jadvalda ba'zi polimerlar uchun K_m va a ning qiymatlari va ishlatiladigan erituvchilar keltirilgan. Polimer eritmasining absolut qovushoqligi critma konsentratsiyasiga bog'liq bo'lganligidan, molekular massasini hisoblashda solishtirma va xarakteristik qovushoqliklardan foydalaniladi. Shuning uchun polimerning nisbiy qovushoqligini o'lchab, undan solishtirma va xarakteristik qovushoqlikning qiymatlari hisoblab topiladi.

Polimer eritmasining nisbiy qovushoqligi viskozometr yordamida o'lchanadi (6-rasm). Viskozometr U shaklidagi shisha naydan iborat bo'lib, uning bir tirsagi kengroq bo'ladi. Ingichka tirsagiga diametri 0,7-1,0 mm li kapillyar ulangan bo'lib,



kapillyarning usti 2-3 ml sig'imli shardan iboratdir. Sharning ustki qismi ham tor bo'ladi. Sharning ustki va ostki qismlariga A va V belgilar qo'yilgan. Sharning uchiga rezina nay kiydiriladi-da, viskozometr termostatga joylashtiriladi.

Polimer eritmasining nisbiy qovushoqligini aniqlash uchun dastavval toza erituvchining viskozometr kapillyardan oqib tushish vaqti o'lchanadi. Buning uchun viskozometrda 5 ml erituvchi solinib, termostatda 20 minut saqlanadi. So'ngra erituv-

6-rasm. Viskozimetrlar:

a — Ostvald viskozimetri;

b — Ostvald Pinkevich viskozimetri

chi rezina nay orqali so'rilib, sharning ustki belgisi (A) dan oshguncha ko'tariladi. So'rish to'xtatilgandan so'ng, erituvchi kapillyar orqali oqib tusha boshlaydi. U sharning ustki (A) belgisiga kelganda, sekundomer yurgizib yuboriladi-da, erituvchi sharning ostki (V) belgisidan o'tib ketguncha kutiladi. Erituvchi ostki belgidan o'tganda sekundomer to'xtatiladi va erituvchining ustki belgidan ostki belgigacha tushish vaqti yozib qo'yiladi.

Bu jarayon 3-4 marta takrorlanadi-da, natijaning o'rtacha qiymati olinadi. Shu usulda polimerning har xil (0,5 foizdan 0,1 foizgacha) bo'lgan konsentratsiyali eritmasining oqish vaqti aniqlanadi. Nisbiy qovushoqlik quyidagi tenglamadan hisoblab topiladi:

$$\eta_{nis} = \frac{t_1}{t_0}$$

bu tenglamada:

η_{nis} — eritmaning nisbiy qovushoqligi.

t_1 va t_0 — eritma va erituvchining oqish vaqti, sekund hisobida

Polimer erigandan keyin erituvchi qovushoqligining ortishi eritmaning solishtirma qovushoqligi deb ataladi va quyidagi tenglamadan topiladi:

$$\eta_{sol} = \eta_{nis} - 1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0}$$

Polimerning molekular massasi esa quyidagi tenglamadan topiladi:

$$M = \frac{l}{K_m} \cdot \frac{\eta_{sol}}{C}$$

bu tenglamada:

C — eritmaning molar konsentratsiyasi.

K_m — konstanta (uning qiymati jadvallardan olinadi)

Shuni ham ta'kidlab o'tish kerakki, molekular massani bu usul bilan aniqlashda eritmaning konsentratsiyasi juda kichik bo'lishi kerak. Bu holda nisbiy qovushoqlikning eritma konsentratsiyasiga nisbati o'zgarmas kattalik bo'lishi lozim.

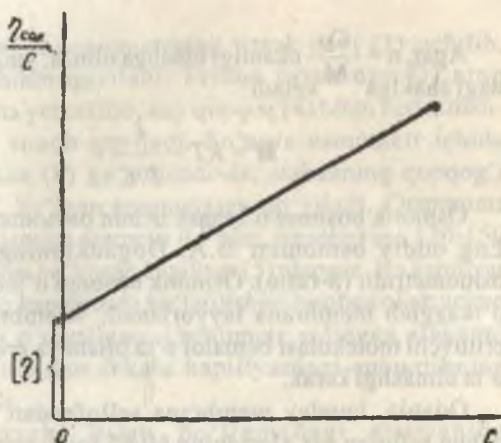
Yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, molekular massa xarakteristik qovushoqlikni aniqlash yo'li bilan ham topilishi mumkin. Xarakteristik qovushoqlikni aniqlash uchun polimerning 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,08 % konsentratsiyali eritmalari tayyorlanib, ularning nisbiy va solishtirma qovushoqligi aniqlanadi.

Ba'zi polimerlar uchun K_m bilan α ning son qiymatlari va erituvchilar

Polimerlarning nomi	Formulasi	Erituvchi	Harorat (°S)	K_m	α
Poliakrilonitril	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	dimetil-formamid	20	$1,75 \cdot 10^{-4}$	0,66
Polibutadien	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	toluol	25	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,62
Polivinilasetat	$-\text{CH}_2-\underset{\text{O-COCH}_3}{\text{CH}}-$	aseton	50	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,67
Polivinil spirt	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	suv	50	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,67
Polivinilxlorid	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	tetragidrofuran	20	$0,26 \cdot 10^{-3}$	0,92
Poligeksametenadi pinamid	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}$ $(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	90% li chumoli kislota	25	$1,05 \cdot 10^{-4}$	1,0
Poliizopren	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{C}-\text{CH}_2-$	toluol	25	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,64
Polikaprolaktam	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	40% li sulfat kislota	20	$5,02 \cdot 10^{-4}$	0,67
Polimetilmetakrilat	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	benzol	20	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,54
		xloroform	20	$0,94 \cdot 10^{-4}$	0,76
		toluol	85	$0,49 \cdot 10^{-3}$	0,82
Polipropilen	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	toluol	20	$9,6 \cdot 10^{-4}$	0,63
Polistirol	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	toluol	30	$1,28 \cdot 10^{-4}$	0,70
			30	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,621
Polietilen	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	dekalin	70	$0,39 \cdot 10^{-4}$	0,74
Diasetsellsuloza	$-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{OCOCH}_3)_2$	aseton	25	$1,49 \cdot 10^{-4}$	0,82
Nitroscellsuloza	$-(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)(\text{ONO}_2)_3-$	aseton	27	$0,82 \cdot 10^{-4}$	1,0
Etilscellsuloza	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-$	aseton	20	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,71

Olingan natijalar asosida solishtirma qovushoqlikning eritma konsentratsiyasiga nisbati bilan konsentratsiya orasidagi bog'lanish grafigi tuziladi (7-rasm). Grafik to ordinata o'qini kesib o'tguncha davom ettiriladi.

7-rasm. Xarakteristik qovushoqlikni aniqlash grafigi.



Xarakteristik qovushoqlikning qiymati grafik bilan ordinatalar o'qining koordinatalar boshigacha bo'lgan oraliqqa teng; u quyidagi tenglama asosida hisoblab topiladi:

$$[\eta] = K_m \cdot M^a$$

bu tenglamadagi K_m va a ning son qiymatlari jadvallarda berilgan bo'ladi. Ba'zi polimer va erituvchilar uchun K_m va a ning son qiymatlari 2-jadvalda keltirilgan.

Osmometriya usuli. Bu usul polimer eritmasining osmotik o'lchashga asoslangan bo'lib, unda molekular massaning o'rtacha adad qiymati topiladi. Eritmaning osmotik bosimi shu eritmada erigan zarrachalarning soniga proporsional bo'lgani uchun, osmotik bosimi o'lchanishi lozim bo'lgan eritma past konsentratsiyali bo'lishi zarur.

Molekular massani topishning bu usuli suyultirilgan eritmalar osmotik bosimi bilan konsentratsiyasi orasidagi nisbatga (Vant-Goff nisbatiga) asoslanib, quyidagi tenglamadan topiladi:

$$Pv = nPT$$

bu tenglamada: P — eritmaning osmotik bosimi:

v — eritmaning hajmi.

n — erigan moddaning miqdori, asosiy hisobda.

R — 0,02 atm/grad.

T — absolut harorat

Agar, $n = \frac{C_0}{M}$ ekanligi hisobga olinsa, yuqoridagi tenglama quyidagi shaklga keladi:

$$M = RT - \frac{1}{P/C}$$

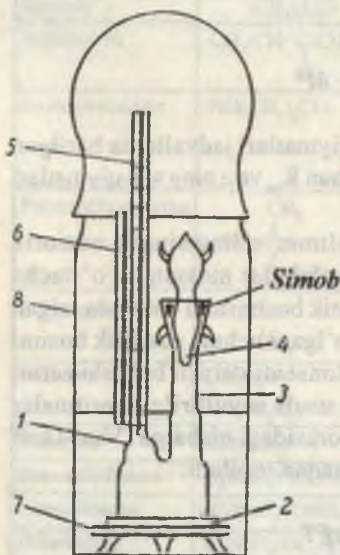
Osmotik bosimni o'lchash uchun osmometrlardan foydalaniladi. Eng oddiy osmometr B.A. Dogadkinning shishadan yasalgan osmometridir (8-rasm). Osmotik bosimni o'lchash uchun oldin yarim o'tkazgich membrana tayyorlanadi. Membrananing teshiklaridan erituvchi molekulasi bemalol o'ta olishi va erigan modda molekulasi o'ta olmasligi kerak.

Odatda, bunday membrana sellofandan tayyorlanadi. Buning uchun sellofan rux xloridning 60-65 foizli eritmasida 20-40°C da 20 minut saqlanadi. So'ngra, dastlab xlorid kislotaning suyuq eritmasi,

so'ngra suv bilan va oxirida spirt bilan yuviladi. Membranadagi spirt esa osmotik bosimi o'lchanishi lozim bo'lgan erituvchi bilan chayib tashlanadi va tayyor bo'lgan membranalar shu erituvchida saqlanadi. Ularni ishlatish olididan havoda 15 - 20 minut quritish zarur.

Osmometr tayyorlash va unda eritmaning osmotik bosimini o'lchash tartibi quyidagichadir.

Taxminan 15 ml suyuqlik sig'adigan bo'linma (1) ostiga sil-liqlangan shisha halqa (7) yordamida membrana yopishtiriladi (8-rasm). Buning uchun, membrana spirt bilan ozroq ho'llanib, polivinil spirt eritmasi vositasida bo'linmaning osti (2) va pastki halqa (7) ga yopishtiriladi. So'ngra membrana yopishtirilgan bo'linma 70 - 80°C da 20 - 30 min quritiladi. 0,05 g polimer namunasi 50 ml erituvchida eritilib, harorat 20°C bo'lgan termostatda 15



8-rasm. B. A. Dogadkin osmometri

- 1 - yacheyka, 2 - yacheyka osti,
3 - tarmoq. nay, 4 - qopqoq,
5, 6 - kapillyarlar, 7 - halqa,
8 - idish

minut saqlanadi. So'ngra osmometrning tirsak nayi (3) ochilib, yachekaga shu eritmadan quyiladi. Eritma tirsak nay (3) ning silliqqlangan yuzasigacha yetkazilib, nay qopqoq (4) bilan berkitiladi-da, probirka atrofiga simob quyiladi. So'ngra osmometr ichida erituvchi bo'lgan stakan (8) ga solinadi-da, stakaning qopqog'i yopilib, harorat 20°C bo'lgan termostatga qo'yiladi. Osmometr bo'linmasining ustki qismiga diametri 0,7 mm, uzunligi esa 120-150 mm bo'lgan va darajalarga bo'lingan kapillyar (5) ulangan. Bu kapillyar yoniga esa erituvchining kapillyarda ko'tarilishini hisobga olish uchun nazorat kapillyari (6) o'rnatilgan. Osmometr solingan stakanni termostatga qo'yish oldidan ikkala kapillyardagi suyuqlikning balandligi yozib olinadi.

Stakandagi erituvchi bilan bo'linmadagi eritmaning konsentratsiyasi har xil bo'lganligidan, erituvchi molekullari membrana teshiklaridan bo'linmaga o'ta boshlaydi. Makromolekulalarning hajmi katta bo'lgani uchun ular membrana teshiklariga sig'maydi. 3-4 soatdan keyin bo'linmaga ulangan kapillyar (5) dagi suyuqlikning balandligi o'lchanadi. Kapillyardagi suyuqlikning balandligi har 0,5 soatda o'lchab turiladi. Suyuqlikning ko'tarilishi to'xtagandan so'ng, asosiy va nazorat kapillyardagi suyuqlikning balandligi o'lchanadi. Ikkala kapillyardagi suyuqliklar balandligining ayirmasi eritmaning osmotik bosimi (R) ga teng bo'ladi.

Shundan keyin bo'linma quriladi va qopqoq atrofidagi simob to'kib tashlanadi. Tirsak nay filtr qog'oz bilan artilib, qopqoq ochiladi va bo'linmadagi eritma to'kib tashlanadi. Membrana erituvchi bilan bir necha marta chayiladi va tajriba shu eritma bilan takrorlanadi.

Olingan natijalarning o'rtacha qiymati hisoblab chiqariladi-da, eritmaning osmotik bosimi topiladi. Osmotik bosim qiymati simob ustuni bosimiga aylantiriladi:

$$P' = \frac{hd_2}{d_1};$$

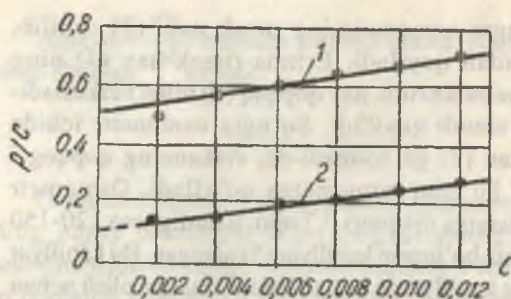
bu tenglamada: P' — simob ustuni bosimi, mm hisobida.

h — erituvchining kapillyardagi balandligi, mm hisobida.

d_2 — erituvchining solishtirma og'irligi, g/sm^3 hisobida.

d_1 — simobning solishtirma og'irligi, g/sm^3 hisobida.

Osmotik bosimni atmosfera bosimiga aylantirish uchun uni 760 ga bo'lish kerak:



$$P' = P / 760 \text{ atm}$$

Xuddi shu usulda 0,075; 0,100 va 0,125 g polimer va 50 ml erituvchidan iborat eritmalarining ham osmotik bosimi o'lanadi.

9-rasm. R/S ning S ga bog'liqlik grafigi:

1 – past molekular fraksiya; 2 – yuqori molekular fraksiya

Olingan natijalar asosida osmotik bosimning konsentratsiyaga nisbati

bilan konsentratsiya qiymatlari orasidagi bog'lanishni ifodalaydigan grafik chiziladi. Grafikdagi to'g'ri chiziqli ordinatalar o'qini kesguncha davom ettirilib, R/S qiymati topiladi (9-rasm) va quyidagi tenglamadan molekular og'irlikning o'rtacha miqdori hisoblab chiqariladi:

$$M = RT \frac{1}{P/C}$$

Nur yoyishni o'lchash usuli. Bu usul yordamida polimer molekular massasining o'rtacha qiymati, shakli va polidispersligini ham aniqlash mumkin. Nur yoyishni o'lchash usuli polimer eritmasining sindirish ko'rsatkichini aniqlashga asoslangan.

Odatda, suyultirilgan eritmalarida konsentratsiya fluktuatsiyasi natijasida nurning yoyilishi molekularlarning hajmiga ham bog'liq bo'lib, quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2b}{RT} \quad C \quad H = \frac{32\pi^3}{3} \frac{n_0^2}{n_0 \lambda^4} \left(\frac{n - n_0}{C} \right)^2$$

Bu tenglamada:

n — eritmaning sindirish ko'rsatkichi.

n_0 — erituvchining sindirish ko'rsatkichi.

l — tushgan nurning to'liq uzunligi, sm^{-1} hisobida.

t — eritmaning loyqaligi.

C — eritmaning konsentratsiyasi.

b — polimerning eritma bilan o'zaro ta'sirini ko'rsatuvchi son.

M — erigan moddaning molekular massasi

Amalda har xil konsentratsiyadagi eritmaning loyqaligi, sindirish ko'rsatkichi va erituvchining sindirish ko'rsatkichi aniqlanadi. So'ngra olingan natijalar asosida, ordinatalar o'qiga $\frac{NS}{t}$ ning qiymati, absissalar o'qiga esa

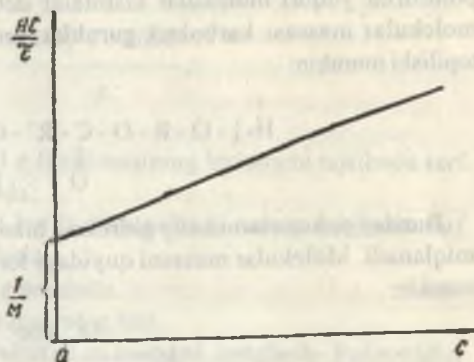
S ning qiymati qo'yilib, grafik chiziladi.

Grafikdagi hosil qilingan to'g'ri chiziqlarning ordinatalar bilan kesishuv nuqtasidan koordinatalar boshigacha bo'lgan oraliq $1/M$ ga tengdir (10-rasm).

Polimer molekular massasining o'rtacha adad qiymatini shu polimer eritmasining qaynash haroratini aniqlash (ebulioskopiya) va muzlash haroratining o'zgarishini aniqlash (krioskopiya) usuli bilan ham topish mumkin. Ammo bu usullar polimerning molekular massa 20000-30000 dan ortiq bo'lsa, yaxshi natija bermaydi, chunki eritmalarning qaynash va muzlash haroratlari erigan moddaning molar miqdoriga to'g'ri proporsional bo'lib, polimer molekular massasining o'sishi bilan shu polimer eritmasining bu xossalari juda kam o'zgaradi. Molekular massani bu usullarda topish to'g'ri natija bermaydi.

Bundan tashqari, polimer molekulasining o'rtacha vazniy og'irligini turbodimetrik titrlash usulida, diffuziyanish xususiyatini aniqlash yo'li bilan topish mumkin. Bu usullarda polimerning polidispersligini aniqlasa ham bo'ladi.

Molekulaning o'rtacha vazniy massasini ultratsentrifuga yordamida ham aniqlash mumkin. Bu usul polimer molekularining o'z og'irligiga qarab, ultratsentrifuga probirkasida har xil qavatdan o'rin olishiga asoslangan bo'lib, bu usulda molekulaning shakli va polimerning polidispersligi haqida ham ma'lumot olinadi.



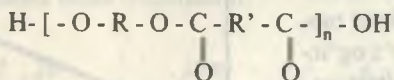
10-rasm. Molekular og'irlikni nur yoyishni o'lchash yo'li bilan aniqlash grafigi

Kimyoviy usullar. Makromolekula hosil bo'lishi uchun, albatta, boshlang'ich moddalarning ikki yoki undan ko'p funksional guruhi bo'lib, reaksiyadan keyin bu guruhlarining soni kamayib ketadi. Natijada, makromolekulaning uchidagi guruhlar boshlang'ich moddalarning funksional guruhlar bilan bir xil bo'ladi. Bunday vaqtlarda polimerning molekular massasi shu polimer molekulasida uchidagi guruhlar yig'indisini aniqlash yo'li bilan hisoblanadi.

Polimerlanish reaksiyasi yordamida hosil qilingan polimerlarda ham makromolekulaning bir tomonidan initsiator modda, ya'ni ingibitor qoldiqlari bo'lishi shart. Bunday guruhlarini miqdoriy jihatidan aniqlash yo'li bilan polimer molekular massasining o'rtacha adad qiymati topiladi. Makromolekula tarmoqlangan bo'lib, har bir tarmoqning uchida funksional guruhlar bo'lsa, bu usulda molekulaning qanchalik tarmoqlanganligi haqida ma'lumot olinadi, polimerning molekular massasi esa boshqa usulda aniqlanadi. Molekula uchlaridagi guruhlar o'ziga xos xususiyatli biror atom (azot, galloid va boshqalar) yoki atomlar guruhi (-ON; -SOON; -SNO; -NH₂; -OCH₃; -OCOCH₃; va boshqalar) dan iborat bo'lgandagina aniqlash mumkin.

Bu usul polimer molekular massasining ortishi bilan yomon natijalar bera boshlaydi, chunki molekular massa ortishi bilan molekula uchlaridagi atom yoki atomlar guruhining soni kamayib boradi. Shuning uchun amalda bu usullar yordami bilan molekular massasi 50000 dan oshmagan polimerlarnigina o'rganish mumkin.

Chiziqli poliefirlarning molekular massasini topish. Chiziqli poliefirlar yuqori molekular kislotalar deb qabul qilinsa, ularning molekular massasi karboksil guruhlar sonini aniqlash yo'li bilan topilishi mumkin:



Bunday polimerlarni kaliy gidroksid bilan titrlab, kislota soni (k.s.) aniqlanadi. Molekular massani quyidagi formuladan hisoblab topish mumkin:

$$M = \frac{56 \cdot 100}{k.s.};$$

bu formulada: 56 - kaliy gidroksidning molekular massasi;

k.s. — kislota soni, ya'ni kaliy gidroksidning 1 g polimerni titrlash uchun sarflangan miqdori, mg hisobida.

Lekin poliefir molekulalarining ikkala uchida gidroksil guruh yoki karboksil guruhlar bo'lishi mumkin. Shuning uchun, bu gidroksil guruhni va karboksil guruhlar yig'indisini aniqlab, ularning molekular massasini topish ishonchliroq usuldir:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{k.s. + g.s.};$$

bu formulada: k.s. — kislota soni.

g.s. — gidroksil soni.

Gidroksil sonini aniqlash. Qaytarma sovutgich o'rnatilgan ikkita kolbaning har biriga polimerdan 1 g va asetillovchi aralashmadan (12 hissa suvsiz sirka ангидрид bilan 88 hissa прidin aralashmasidan) 25 ml solinadi. Uchinchi kolbaga esa tajriba uchun atsetillovchi aralashmadan 25 ml solinadi (polimer namunasi solinmaydi). Kolbalar suv hammomida 60°C da 2 soat isitiladi. Sovutgichlarning ustiga kalsiy xloridli shisha naylar qo'yish kerak.

Kolbalar sovugach, ularning har biriga distillangan suvdan 25 ml quyilib, eritmalar kaliy gidroksidning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Indikator sifatida esa fenolftalein ishlatiladi. Kaliyning 1 g polimerga to'g'ri keladigan miqdori (mg hisobida) gidroksidlar soni (g.s) deyiladi va quyidagi formuladan topiladi:

$$k.s. = \frac{(a-b) \cdot T \cdot 1000}{g};$$

bu formulada:

a — kaliy gidroksid 0,1 n li eritmasining birlamchi tajribada sarf bo'lgan miqdori, ml hisobida.

b — kaliy gidroksid 0,1 n li eritmasining asosiy tajribada sarf bo'lgan miqdorini ml hisobida.

g — namuna og'irligi, g hisobida.

T — kaliy gidroksid eritmasining titri.

Poliamidlarning molekular massasini aniqlash. Poliamidlar tuzilishi jihatidan yuqori molekular aminokislotalar deb qaralishi mumkin. Karboksil yoki aminoguruhlarning 1 g polimerga to'g'ri

keladigan miqdori ularning molekular og'irligiga bog'liq. Shu sababli ularning molekular massasi kislotalar soni (k.s) va aminlar soni (a.s) ni aniqlash yo'li bilan topilishi mumkin.

Spirtdagi erimaydigan poliamid namunasi hovonchada tuyiladi va krezolda eritiladi. Eritma aralashtirib turilgani holda spirtga quyiladi. Ajralib chiqqan poliamid kukuni Byuxner voronkasida filtrlanadi, spirt bilan yuviladi va havoda quritiladi. Agar poliamid spirtda erisa, u spirtdagi eritmasidan suv qo'shib cho'ktiriladi, cho'kma Byuxner voronkasida filtrlanadi, issiq suv bilan yuvilib, vakuum eksikatorida quritiladi. Natijada, poliamid namunasi analizga tayyor bo'ladi.

Poliamidning kislotalar soni xuddi poliefirlarniki kabi aniqlanadi.

Amin sonini aniqlash. 250 ml sig'imli konussimon ikkita kolbaning har biriga poliamiddan 1 g va xlorid kislotalaning 0,1 n li eritmasidan 25 ml quyiladi. 3 soat o'tgach, aralashma kaliy gidroksidning spirtdagi 0,1 n li eritmasi bilan (metiloranj ishtrokida) titrlanadi. Xlorid kislotalaning 1 g poliamidga to'g'ri kelgan miqdori (mg hisobida) amin soni (a.s) deyiladi va quyidagi formulaga ko'ra hisoblanadi.

$$a.s. = \frac{(aT - bT_1) \cdot 1000}{g};$$

bu formulada:

a — xlorid kislota 0,1 n li eritmasining namunaga qo'yilgan miqdori, ml hisobida.

b — kaliy gidroksidning spirtdagi 0,1 n li eritmasining titrlashga sarf bo'lgan miqdori ml hisobida.

T — xlorid kislota eritmasining titri g/ml hisobida.

T₁ — kaliy gidroksid eritmasining titri g/ml hisobida.

g — namunaning og'irligi, g hisobida.

Polimerning molekular massasi quyidagicha hisoblab topiladi:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{a.s. + k.s.};$$

QATTIQ HOLATDAGI POLIMERNI O'RGANISH

Polimerning solishtirma og'irligini aniqlash. Polimerning solishtirma og'irligi 20°C da piknometr bilan o'lchanadi. Tajriba quyidagicha bajariladi.

25 ml sig'imli piknometr yaxshilab yuviladi-da, distillangan suv bilan bir necha marta chayiladi. So'ngra u harorat 100°C bo'lgan termostatda quritilib, sulfat kislota solingan eksikatora sovutiladi va analitik tarozida tortiladi. Piknometrغا maydalangan polimerdan 1 g solinib, u yana tortiladi. Natijada piknometr ichidagi polimerning og'irligi aniqlanadi. So'ngra piknometrning 3/4 qismiga yetkazib suyuqlik quyiladi va 20°C li termostatda 120 minut davomida saqlanadi. Piknometr ichida qolgan havoni chiqarib yuborish uchun piknometrni yog'och tayoqcha bilan bir necha marta chertib turish zarur. Shundan keyin, piknometrning belgisigacha suyuqlik quyiladi-da, yana tortib ko'riladi. Shu usulda, 20°C li piknometr suyuqlik bilan suv bilan to'ldirilib, alohida-alohida tortiladi.

Polimerning solishtirma og'irligi quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$d = \frac{g}{g - (a - a_1)} \cdot \frac{a_1 - a_3}{a_2 - a_3};$$

bu formulada:

d — polimerning solishtirma og'irligi g/sm³ hisobida.

a — suyuqlik va polimer namunasi solingan piknometrning og'irligi, g hisobida.

a₁ — suyuqlik solingan piknometrning og'irligi, g hisobida.

a₂ — suv solingan piknometrning og'irligi, g hisobida.

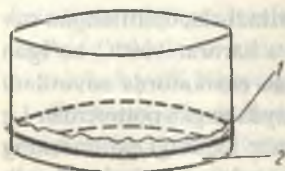
a₃ — bo'sh piknometrning og'irligi, g hisobida.

g — polimerning og'irligi, g hisobida.

Polimer pardasi hosil qilish. Polimerning mexanik xossalarini o'rganish uchun ulardan har xil usullarda parda hosil qilinadi. Bu pardalar, odatda, polimer eritmalarini tekis yuzaga qo'yib, erituvchilarni bug'latib yuborish orqali hosil qilinadi.

200 ml sig'imli kolbaga 5-10 g polimer va 100 ml erituvchi solinadi. Polimer erib ketgandan so'ng, eritma filtr qo'yilgan shisha voronkada filtrlanib, tekis yuzaga qo'yiladi.

Tekis yuza quyidagi usullarda hosil qilinishi mumkin: ikkala asosi tekis ochiq, diametri esa 5-10 sm shisha silindrning tubiga sellofan polietilen parda (erituvchining xossalariga qarab) tarang qilib tortiladi. Pardaning chetlari silindrga rezina halqa yordamida mahkamlanadi (11-rasm). So'ngra silindrning parda tortilgan tomoni shisha plastina



11-rasm. Parda hosil
qilinadigan shisha silindr:
1 - rezina halqa; 2-silindr
tubiga tortilgan parda

ustiga gorizontal qilib quyiladi-da, unga filtrlab olingan polimer eritmasi quyilib, ustiga yopiladi. Erituvchi uchib ketgach, polimer pardasi silindrdan ko'chirib olinadi.

Ba'zan polimer eritmasi tekis shisha silindr ustiga quyiladi va erituvchi bug'lanib ketguncha shu holda saqlanadi. Bunda polimer pardasi shishaga yopishgan holda bo'ladi va u bir chetidan pichoq bilan ko'chirib olinadi.

Polimer eritmasini simob sathiga quyib ham parda hosil qilish mumkin. Lekin parda hosil qilishning bu usulida juda ko'p simob ishlatish kerak bo'ladi, shu sababli bu usuldan laboratoriyalarda kam foydalaniladi.

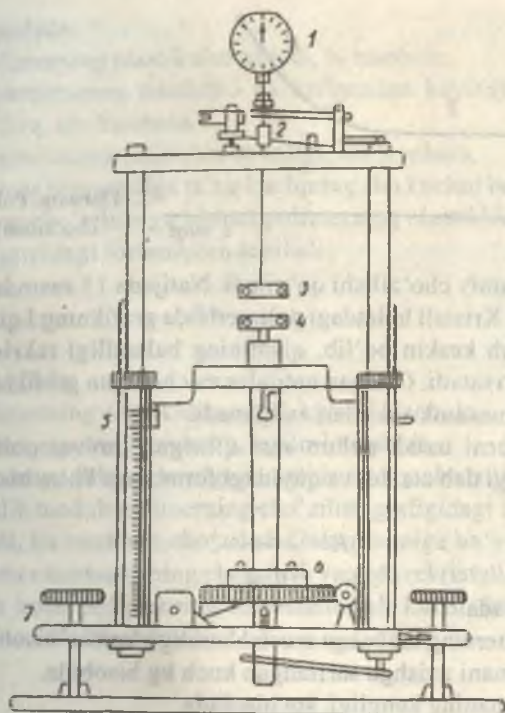
POLIMERLARNING MEXANIK XOSSALARINI O'RGANISH

Polimerlarning mexanik xossalarini o'rganish uchun ularning pardalaridan maxsus press-pichoqlar yordamida namuna tayyorlanadi. Namunalar ikki uchi belcha shaklida bo'lib, cho'ziladigan qismining kengligi 5 mm, uzunligi esa 10 mm ga teng. Bu namunalar mashinasi (dinamometr) yordamida tekshiriladi (12-rasm).

Namunaning bir uchi uzish mashinasining ustki qisqichi (3) ga o'rnatiladi, so'ngra elastik prujina (2) yordamida indikator (1) ning strelkasi nolga keltiriladi. Shundan keyin namunaning ikkinchi uchi ostki qisqich (4) ga o'rnatilib, mashina dvigatel (7) vositasida ishga solinadi. Mashina ishga tushgach, har 5 sekunda indikatorning ko'rsatishi yozib boriladi. Ostki qisqichning har sekunda necha sm pastga tushishi avvalroq aniqlangan bo'ladi.

Har 5 sekunda indikator ko'rsatgan quvvat cho'zilishning qaysi darajasiga to'g'ri kelishini hisoblab topsa bo'ladi. Namunaning umumiy cho'zilishini lineyka (5) va disk (6) dan ko'rish mumkin.

Elastik prujina (2) kalibrlangan bo'lib, indikatorning har qaysi bo'linmasining qancha quvvatga to'g'ri kelishi o'zgarmasdir. Namuna uzilgandan so'ng mashina o'z-o'zidan to'xtaydi.



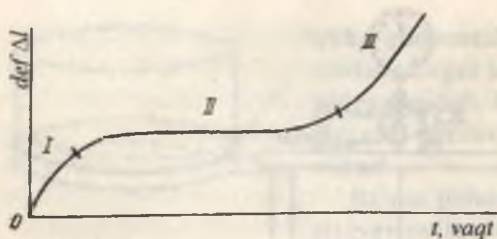
12-rasm. Dinamometr:

1 – indikator; 2 – elastik prujina; 3 va 4 – uski va ostki qisqichlar;
5 va 6 – cho‘zilishni ko‘rsatuvchi shkalalar; 7 – motor

Polimerning mexanik xossalarini o‘lchash natijalari

Tartib raqami	Namuna- ning keng- ligi, sm	Namuna- ning qalinligi, sm	Namuna- ning uzunli- gi, sm	O‘lchash vaqti, sek	Namuna- ning cho‘zi- lishi, sm	Indika- torning ko‘rsa- tishi	Quvvat, kg	Tekshi- rish harorati, °C
1	0,5	0,01	1,0	5	a	n ₁	p ₁	20°
2	0,5	0,01	1,0	1,0	v	n ₂	p ₂	20°

Olingan natijalar asosida polimerlarning cho‘zilish grafigi tuziladi. Buning uchun ordinatalar o‘qiga namunani cho‘zish uchun sarflangan quvvat, absissalar o‘qiga esa namunaning har bir quvvatiga to‘g‘ri



13-rasm. Polimerning cho'zilish grafiği

keluvchi umumiy cho'zilishi qo'yiladi. Natijada 13-rasmdagi grafik hosil bo'ladi. Kristall holatdagi polimerlarda grafikning I qismidan II qismiga o'tish keskin bo'lib, qismining balandligi rekristallanish quvvatini ko'rsatadi. Olingan natijalar va chizilgan grafiklar asosida polimerning mexanik xossalari aniqlanadi.

a) Polimerni uzish uchun sarf qilingan quvvat polimerning mustahkamligi deb ataladi va quyidagi formulaga ko'ra hisoblanadi:

$$R = \frac{r}{n \cdot d};$$

bu formulada:

R — polimerning uzilishga mustahkamligi, kg/sm² hisobida.

r — namunani uzishga sarflangan kuch kg hisobida.

n — namunaning kengligi, sm hisobida.

d — namunaning qalinligi, sm hisobida.

b) Polimer namunasi uzilgunga qadar cho'zilishining dastlabki uzunligiga nisbati polimerning nisbiy cho'zilishi deb ataladi va quyidagi formulada aniqlanadi:

$$l = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \cdot 100;$$

bu formulada:

l — polimerning nisbiy cho'zilishi, % hisobida.

l₁ — namunaning uzulish oldidagi uzunligi, sm hisobida.

l₀ — namunaning dastlabki uzunligi, sm hisobida.

v) Polimer namunasini uzilgandan keyingi cho'zilishning dastlabki uzunligiga nisbati polimerning plastik cho'zilishi deb ataladi va quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$\sigma = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100;$$

bu formulada:

Q — polimerning plastik cho'zilishi, % hisobida.

DI — namunaning dastlabki va uzilgandan keyingi uzunliklari orasidagi farq, sm hisobida.

l_0 — namunaning dastlabki uzunligi, sm hisobida.

g) Polimer namunasiga ta'sir kuchining shu kuchni berish vaqtida namunaning cho'zilishiga nisbati polimerning elastiklik moduli deb ataladi va quyidagi formuladan topiladi:

$$E = \frac{R}{l};$$

bu formulada:

E - polimerning elastiklik moduli, kg/sm^3 hisobida.

R - namunaga berilgan kuch, kg/sm^2 hisobida.

l - namunaga R kuch berilgan vaqtida nisbiy cho'zilish.

Elastiklik moduli polimerning cho'zilish grafigidagi l bo'linmada hisoblanadi, bu vaqtdagi cho'zilish Guk qonuniga bo'ysunadi.

d) Polimer namunasi uchun cho'zilish vaqtida rekristallanishi uchun sarflangan kuch polimerning rekristallanish kuchi deb ataladi va quyidagi formuladan topiladi:

$$\sigma = \frac{r}{n \cdot d};$$

bu formulada:

σ - polimerning rekristallanish kuchi, kg/sm^2 hisobida.

r - namunaning rekristallanishi uchun sarflangan kuch, kg hisobida.

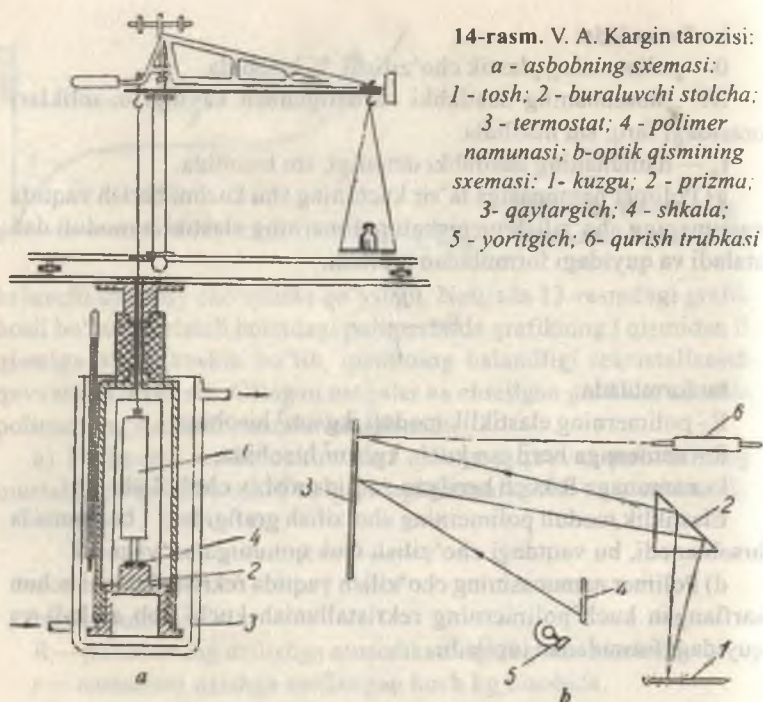
n - namunaning kengligi, sm hisobida.

d - namunaning qalinligi, sm hisobida.

POLIMERNING SHISHALANISH VA QOVUSHOQ- OQUVCHANLIK HARORATLARINI KARGIN TAROZISIDA TEKSHIRISH

Bu usul haroratning ko'tarilishi bilan polimerning deformatsiyalanish xususiyati ortishini o'rganishga asoslangan.

V.A. Kargin tarozisi yelkalarining nisbati 1:10 bo'lgan analitik tarozidir (14-rasm, a). Tarozining bir pallasi o'rniga issiqda juda kam



cho'ziladigan ingichka sim qo'yilgan bo'lib, uning uchiga tosh (1) bog'langan. Tarozinig ikkinchi pallasiga ham toshlar qo'yilib, tarozi muvozanatga keltirilgan. Polimerning tugmacha shaklida qilib olingan namunasi (4) vint bilan xarakterlanuvchi stolcha (2) ga o'rnatilib, uning ustiga tosh (1) tushiriladi. So'ngra tarozining yelkalari muvozanatga keltiriladi. Stolcha (2) namuna (4) bilan birga termostat (3) ga o'rnatiladi va termostat minutiga 1°C tezlik bilan qizdiriladi.

Namunaning qalinligi $2,8 \pm 0,02$ mm, diametri esa 10 mm bo'ladi. Namunaning deformatsiyalanish xususiyati tarozi yoniga qo'yilgan optik konstruktsiya (14-rasm, b) yordamida aniqlanadi. Konstruktsiya tarozi yelkasiga o'rnatilgan ko'zgu (1), optik prizma (2), qaytargich (3), shkala (4), yoritgich (5) va ko'rish trubasi (6) dan iborat. Deformatsiya quyidagicha o'lchanadi.

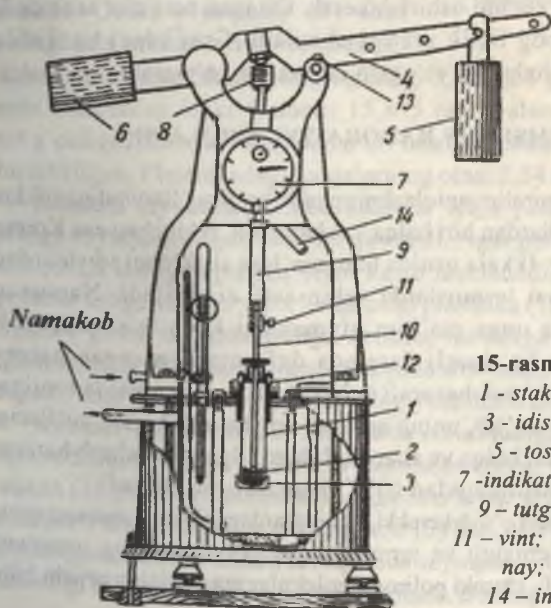
Elkalari muvozanatda turgan tarozidagi tosh (1), stolcha (2) ustiga tushiriladi va shkalaning ko'rsatishi truba orqali aniqlanadi. So'ngra tarozining ikkinchi pallasidan 5 g tosh olib qo'yiladi. Natijada — tarozi yelkasidagi ko'zgu o'z holatini ma'lum burchakka o'zgartiradi

va trubada shkalaning boshqa qismi ko'rinadi. Namuna deformatsiyasining qiymatiga qarab, trubada shkalaning surilishi har xil bo'ladi. Tosh namuna ustiga tushirilgandan 10 sek o'tgach, truba orqali shkalaning ko'rsatishi aniqlanadi. Shkalaning palladan 5 g tosh olinguncha va olingandan keyingi ko'rsatishlari farqi namunaning deformatsiyasi proportsional bo'ladi.

Harorat 2-5°C o'zgartirilib, deformatsiyani o'lchash yana takrorlanadi. Har qaysi haroratga to'g'ri kelgan deformatsiyalar hisoblanib, natijada polimerning termomexanik grafiki chiziladi. Grafik 2-rasmda ko'rsatilgan shaklda bo'ladi, bu grafikdan foydalanilib, polimerning shishalanish va qovushoq-oquvchan holatga o'tish harorati topiladi.

KONSISTOMETR YORDAMIDA TERMOMEXANIK GRAFIKNI CHIZISH

Konsistometr (15-rasm) termostatdan iborat bo'lib, uning ichida namuna (2), solinadigan stakan (1), og'ir tosh (5), posangi (6), osib qo'yiladigan dasta (4) va indikator (7) joylashgan. Indikator konsistometrning qarshisiga o'rnatilgan.



15-rasm. Konsistometr:

- 1 - stakan; 2 - namuna;
- 3 - idishcha; 4 - dasta;
- 5 - tosh; 6 - posangi;
- 7 - indikator; 8 - qalpoqcha;
- 9 - tutgich; 10 - sterjen;
- 11 - vint; 12 - yo'naltiruvchi nay;
- 13 - plyonka;
- 14 - indikator arretiri

Polimer namunasi silindr shaklida bo'lib, uning diametri 11,28 mm, balandligi esa 10 mm dir. Bu namuna yuqori temperaturada maxsus qolip yordamida presslash yoki polimer blokidan arralab olish yo'li bilan tayyorlanishi mumkin. Namuna stakan (1) ichiga o'rnatilgan maxsus idish (3) ga joylashtiriladi.

Konsistometrda hosil bo'ladigan og'irlik 0,075 dan 75 kg/sm² gacha o'zgaradi. Og'irlik namunaga qalpoqcha (8), tutqich (9) va uchi tekis yuzali sterjen (10) orqali beriladi. Ular vint (11) bilan o'zaro biriktirilgan.

Sterjen (10) stakaning o'rtasiga nay (12) vositasida to'g'rilanadi. O'lchash oldidan namuna termostatda 15 minut saqlanadi. Shundan keyin tutqich plyonka (13) surilib, dasta toshsiz qalpoqcha (8) ustiga tushiriladi. So'ngra arretir (14) ochilib, sterjen (10) namuna ustiga ohistalik bilan qo'yiladi. 10 sek o'tgach, indikator (7) dan nol nuqta (l_0) aniqlanadi. Shundan keyin dasta yordamida sterjen ko'tarib qo'yiladi va kerakli tosh osib qo'yiladi-da, yuqorida ko'rsatilgan ish takrorlanib, ikkinchi nuqta (1) aniqlanadi. Indikator ko'rsatishlarining farqi ($l-l_0$) deformatsiyani bildiradi. Termomexanik grafik chizish uchun temperatura 5°C oshirilib, o'lchash bir necha marta takrorlanadi (haroratning oshirilish tezligi minutiga 1°C bo'lishi kerak). Odatda, namunaga ta'sir etuvchi kuch 5 kg/sm² bo'ladi. Lekin polimer qattiqroq bo'lsa, kuchni oshirish kerak. Olingan natijalar asosida D1 ning haroratga bog'liqlik grafigi chiziladi. Grafikdagi burilishlar polimerning shishalanish va oqish haroratini ko'rsatadi.

YUMSHASH HARORATINI ANIQLASH

Yumshash haroratini aniqlashning juda ko'p qo'llaniladigan ikkita usuli bor. Bu usullardan biri halqa va shar usuli, ikkinchisi esa Kremer - Sarnov usulidir. Ikkala usulda ham ma'lum shakldagi idishlardagi polimer namunasi termostatda sekin-asta qizdiriladi. Namunani qizdirish vaqtida unga ma'lum qiymatdagi kuch ta'sir ettiriladi. Namuna ko'zga ko'rinarli darajada deformatsiyalangan harorat polimerning yumshash harorati deb olinadi. Lekin amalda topilgan bu harorat nisbiy bo'lib, uning qiymati tajriba olib borish yo'llariga bog'liqdir. Odatda, halqa va shar usulida topilgan yumshash harorati Kremer-Sarnov usulidagidan 10°C chamasi ortiq chiqadi.

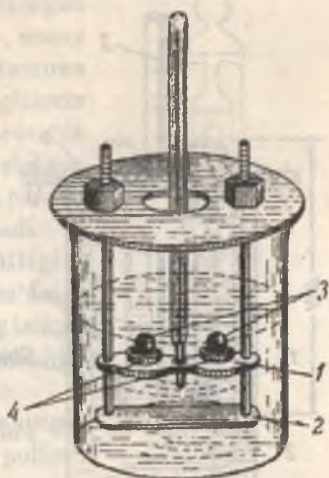
Shuni ham eslatib o'tish kerakki, bu usullarda molekular massasi uncha katta bo'lmagan chiziqli va tarmoqlangan polimerlarning yumshash harorati aniqlanadi, chunki polimer molekular massasining ortishi bilan

uning suyuq holga o'tish imkoniyati kamayadi. To'rsimon polimerlar esa suyuqlanmaydi va shuning uchun ularning yumshash haroratini bu usullarda aniqlab bo'lmaydi.

«Halqa va shar» usuli. Bu usulda ishlatiladigan asbob biri ikkinchisining ichiga tushadigan ikkita stakandan iboratdir. Tashqi stakan termostat rolini o'ynaydi. Uning balandligi 15 sm, diametri 12 sm bo'lib, ichiga 5 sm balandlikda glitserin solinadi. Ikkinchi stakaning diametri 9 sm bo'lib, ichiga latun shtativ o'rnatilgan (16-rasm). Uning osti va ustiga plastinalar yopishtirilgan. Ustki plastinka (1) da uchta teshikcha bor, bu teshikchalarning ikkitasiga halqalar (4) va bittasiga termometr o'rnatiladi. «Halqalar» ustida esa «shar» lar (3) turadi. Ostki plastinka (2) shar tushganda stakan sinib ketmasligi uchun qo'yilgan. Sharlarning og'irligi 3,45-3,55 g va diametri 9,53 mm. Halqaning ichki diametri 15,875 mm, balandligi 6,35 mm va yo'g'onligi 2,25 mm. Plastinkalar qo'ndirilgan shtativ latun qopqoqqa biriktirilgan. Plastinkadagi halqalarning orasi 2,54 sm.

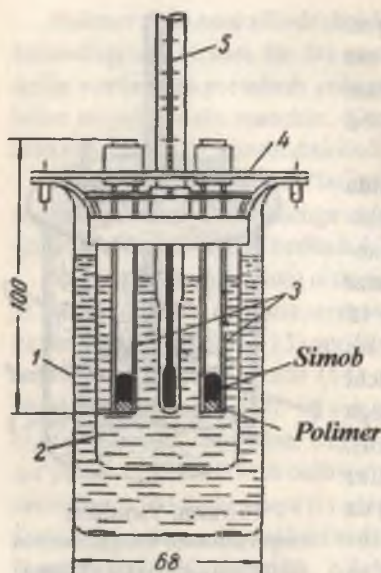
Namuna tayyorlash uchun halqalar tekis yuza ustiga qo'yilib, ichiga suyuqlantirilgan polimer quyiladi. Agar polimer toshib ketsa, ortiqchasi isitilgan pichoq bilan kesib tashlanadi. So'ngra sovigan polimer ustiga shar qo'yilib, halqa ustki plastinka (1) ga joylashtiriladi. Shtativ glitserin hammomiga solinib, minutiga 1°C tezlik bilan qizdiriladi. Polimer suyuqlangan vaqtida shar osilib, ostki plastinkaga tegadi. Ana shu harorati polimerning yumshash harorati bo'ladi.

Kremer-Sarnov usuli. Bu usulda ishlatiladigan asbob ham biri ikkinchisining ichiga tushuvchi stakandan iborat (17-rasm). Tashqi stakan (1) glitserin hammomi vazifasini o'taydi. Ichki stakanda 6 mm diametrli ikkita nay (3) va termometr (5) bor, ular metall disk (4) ga o'rnatilgan. Polimer chinni tovoqchada suyuqlantirilib, diametri 8 mm, uzunligi esa 5 mm shisha nayga quyiladi. Buning uchun nayning bir



16-rasm. Yumshash temperaturasini aniqlash uchun ishlatiladigan «halqa va shar» asbobi:

1 - ustki plastinka; 2 - ostki plastinka; 3 - sharlar;
4 - halqalar



17-rasm. Yumshash temperaturasini aniqlash uchun ishlatiladigan Kremer – Samov asbobi:
1 - tashqi stakan; 2 - ichki stakan;
3 - naylar; 4-disk; 5 - termometr.

tomoni tekis yuzaga qo'yilib, ikkinchi tomonidan suyuq polimer quyiladi. Polimer sovutilib, uzunligi 10 sm bo'lgan ikkinchi shisha nayga rezina vositasida ulanadi. So'ngra polimer ustiga 5 g simob solinib, stakandagi termometr yoniga joylashtiriladi. Asbob asbest qog'ozini ustiga qo'yilib, minutiga 1-2°C tezlik bilan qizdiriladi. Harorat ma'lum darajaga borganda, polimer yumshaydi va uning ustiga simob o'z og'irligi ta'sirida stakan tubiga tushadi. Bu harorat polimerning yumshash harorati bo'ladi.

Polimerning yumshash harorati, yuqorida aytib o'tilgan usullardan tashqari, metall qoplangan elektr plitada ham aniqlanishi mumkin. Bu usulda, maydalangan polimerdan 1 g olinib, plita ustiga qo'yiladi-da,

qizdiriladi. Plitaga maxsus teshik qilingan bo'lib, bu teshikdan termometr o'tkazib, plitaning haroratini o'lchash mumkin.

Polimer ohistalik bilan qizdirilib, shisha tayoqcha bilan aralashtirilib turiladi-da, yumshash harorati aniqlanadi. Lekin bu usulda aniqlangan yumshash harorati juda taxminiy bo'lganligi uchun bu usuldan hozir kam foydalaniladi.

Polimerning tomchilanish haroratini Ubellode usulida aniqlash. Qizdirilgan polimer namunasining o'z og'irligi ta'sirida tomchi holda tushish harorati tomchilanish harorati, deb ataladi.

Tomchilanish harorati Ubellode asbobida aniqlanadi (18-rasm). Bu asbob osti teshik shisha probirka bilan termometrdan iborat. Probirka termometrغا metall gilza vositasida birlashtirilgan. Shisha probirka (3) va termometrni kattaroq diametrli ikkinchi probirkaga joylashtirishda bu probirka tubida ozgina bo'sh joy qoldirish kerak. Ikkinchi probirka gliserin hammomida qizdiriladi.

Ish boshlashdan oldin, suyuqlantirilgan polimerni birinchi probirkaga quyib, uning ichiga termometr joylashtiriladi. Namuna qotgandan keyin asbob yig'iladi va gliserin hammomida qizdiriladi. Ma'lum haroratda polimer suyuqlanib, probirka ostidagi teshikdan tomchi holida tusha boshlaydi, ana shu harorat polimerning tomchilanish harorati bo'ladi.

Polimerning issiqqa chidamliligini aniqlash. Polimerning ma'lum kuch ta'sirida ko'rinarli darajada egilish harorati uning issiqqa chidamliligi deb ataladi. Issiqqa chidamlilik Martens asbobida aniqlanadi (19-rasm).

Stol ustiga biriktirilgan plitaga o'rnatilgan uchta qisqich (1) ga prizma shaklidagi polimer (2) qisib qo'yiladi.

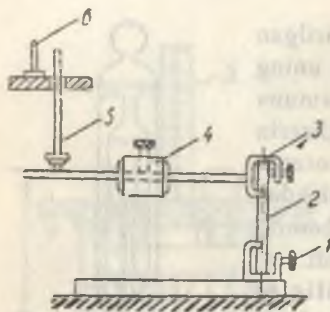
Namunaning uzunligi 120 mm, kengligi 15 mm va qalinligi 10 mm bo'lishi kerak. Ustki qisqich uzun sterjenga o'rnatilgan bo'lib, bu sterjenga suriluvchi tosh (4) kiydirilgan, shu sterjening ikkinchi uchiga yaqin joyga ko'rsatuvchi ikkinchi sterjen (5) o'rnatilgan.

Ko'rsatkich sterjen (5) ning uchi shkala bo'ylab harakatlanib, namunaning qancha bukilganini ko'rsatadi. Namunani qisqichlarga o'rnatishda ular vertikal holda, sterjen esa gorizontal holda bo'lishi zarur. Ish boshlash oldidan ko'rsatkich sterjen (5) ning uchi shkalaning boshlanish nuqtasiga keltiriladi. Asbob termostatga joylashtiriladi, bunda ko'rsatkich sterjenning uchi termostatdan chiqib, shkalaning boshlanish nuqtasida turishi kerak. Haroratni ko'rsatuvchi termometr namunadan 25 mm uzoqlikda turishi lozim.

Termostatni bir me'yorda, soatiga 60°C tezlik bilan isitish kerak. Suriluvchi toshni sterjenning shunday joyiga keltirish kerakki, bunda namuna ko'ndalang kesimining 1 sm² yuzaga 50 kg eguvchi kuch to'g'ri keladigan bo'lsin. Termostat sekin-asta qizdirilib, ko'rsatkich uchining shkalada surilishiga qarab turiladi. Ko'rsatkichning uchi shkalada 6 mm pastga tushgandagi harorat polimerning issiqqa chidamlilik harorati bo'ladi.



18-rasm. Tomchilash
temperaturasini
aniqlash asbobi:
1-probirka; 2-gilza;
3-idishcha



19-rasm. Issiqqa chidamlilikni o'lash uchun ishlatiladigan martens asbobi:

1-ostki qisqich; 2-namuna;
3-ustki qisqich; 4-suriluvchi
tosh; 5-ko'rsatkich sterjen;
6-shkala

Agar namuna 6 mm dan kam deformatsiyada sinib ketsa, issiqqa chidamlilik temperaturasi sifatida uning sinish oldidagi harorati olinadi.

Polimerning suv shimuvchanligini aniqlash. Uzunligi 120 mm, kengligi 15 mm va qalinligi 10 mm dan bo'lgan uch dona namuna olinib, bu namunalar 50°C da 1 sutka quritiladi (ba'zi polimerlar 105-110°C da quritiladi). So'ngra tarozida tortilgan namunalar 20° haroratli termostadagi distillangan suvga solinadi. Oradan 24 soat o'tgach, namunalar suvdan olinib, sirti filtr qog'oz bilan artiladi-da, yana tortib ko'riladi. Polimerning suv shimuvchanligi quyidagi tenglamadan topiladi:

$$V = \frac{R_2 - R_1}{F};$$

bu tenglamada:

V — polimerning suv shimuvchanligi, g/dm² hisobida.

R₁ — namunaning dastlabki og'irligi, g hisobida.

R₂ — namunaning 24 soat suvda turgandan keyingi og'irligi, g hisobida.

F — namunaning umumiy yuzi, dm² hisobida

Odatda uchta namuna tekshirilib, ularning o'rtacha qiymati olinadi.

POLIMERNING KIMYOVIY ANALIZ USULLARI

Polimerning sifat analizi. Kimyoviy usullardan foydalanib, polimerning tarkibi, funksional guruhi, tabiati va tarmoqlanishi aniqlanadi. Buning uchun birinchi galda, polimer tarkibidagi o'ziga xos xususiyatli atom va atomlar guruhi aniqlanadi. Polimerni kimyoviy analiz qilish uchun, dastlab, ular chet modda va qo'shimchalardan tozalanishi zarur.

POLIMERLARNING MIQDORIY ANALIZI

Polimerdagi suv miqdorini aniqlash. Ko'pgina polimerlar sintez qilish jarayonida va ochiq havoda saqlanganda suv shimib oladi. Bu suv miqdorini aniqlashning bir necha usullari bor. Ulardan eng oddiysi — polimer namunasini buksga solib, og'irligi o'zgarmay qolguncha quritishdir.

2 g polimer o'zgarmas og'irlikdagi buksga solinib, termostatga qo'yiladi va 105°C da 2 soat quritiladi. So'ngra buksning qopqog'i yopilib, eksikatora sovutiladi va analitik tarozida tortiladi. Buks yana termostatga qo'yiladi va 1 soat o'tgach yana tortiladi. Bu jarayon polimer namunasining og'irligi o'zgarmay qolguncha takrorlanadi. Polimer namunasining og'irligi o'zgarmay qolgandan so'ng, undagi suv miqdori quyidagi formulaga ko'ra hisoblanadi:

$$x = \frac{g - b}{g} \cdot 100 ;$$

bu formulada:

x — polimerdagi suv miqdori, % hisobida.

g — namunaning quritilishdan oldingi og'irligi, g hisobida.

b — namunaning quriganidan keyingi og'irligi, g hisobida.

Polimerdagi suvning miqdori organik moddalar yordamida haydash yo'li bilan ham aniqlanadi (20-rasm).

Rasmda ko'rsatilgan 500 ml hajmli kolba (1) ga maydalangan polimerdan 20 g, bir necha bo'lakcha pemza va quritilgan ksilol yoki toluoldan 100 ml solinadi. Kolbaga suv yig'gich (3), nay (2) orqali ulanib, uning ustiga qaytarma sovutgich (4) o'rnatiladi va kolba sekin-asta qizdiriladi. Kolba qizdirilayotgan vaqtida suv yig'gichga har sekunda 2-4 tomchi suyuqlik tushishi kerak. Prosess idish (3) dagi suvning miqdori o'zgarmay qolguncha va suv ustidagi organik suyuqlik tinguncha davom ettiriladi. So'ngra idishdagi suv uy haroratigacha sovutilib, uning hajmi o'lchanadi.



20-rasm. Polimerlarning namligini aniqlash asbobi

Polimerdagi suvning miqdori quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$x = \frac{u}{g} \cdot 100;$$

bu formulada:

x — polimerdagi suv miqdori, % hisobida.

g — namunaning og'irligi, g hisobida.

u — idishga yig'ilgan suvning hajmi, ml hisobida.

Polimerdagi kul miqdorini aniqlash. O'zgarmas og'irlikdagi tigela 1-2 g polimer solinib, tigel asbest qog'ozi teshigiga o'rnatiladi va sekin-asta qizdiriladi. Bu vaqtda polimer o't olib ketmasligi kerak. Tigeldan uchuvchan moddalar chiqib bo'lgach, tigel mufel pechiga qo'yilib, ichidagi kul oqarguncha quritiladi. So'ngra tigel sovutilib, tortiladi va og'irligi o'zgarmay qolguncha bir necha bor qizdirladi. Polimerdagi kulning miqdori quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$x = \frac{a_1 - a}{g} \cdot 100;$$

bu formulada:

x — polimerdagi kulning miqdori, % hisobida.

a — bo'sh tigelning og'irligi, g hisobida.

a_1 — tigelning kul bilan birgalikdagi og'irligi, g hisobida.

g — namunaning og'irligi, g hisobida.

Polimerdagi qo'sh bog'larni aniqlash. Polimer tarkibidagi qo'sh bog'larni aniqlashning kimyoviy usullari brom va yod sonlarini aniqlashdan iborat. 100 g polimerga birikkan galloidning gramm hisobidagi miqdori yod yoki brom soni deb ataladi.

Yod sonini Ganus usulida aniqlash. Bu usul polimer bilan brom yodid orasida bo'ladigan reaksiyaga asoslangan. Ganus eritmasi tayyorlash uchun hajmi 1 l bo'lgan kislotadan ozgina va 8 g brom solinib, kolbadagi belgigacha suvsiz sirka kislotaga quyilib, aralashma suyultiriladi.

Bu eritmadan tashqari, kaliy yodidning 10 % li natriy giposulfitning 0,1 n li va kraxmalning 1,0 % li eritmaları ham tayyorlanadi.

Og'zi zich bekiladigan ikkita kolbaga 0,3-0,5 g dan polimer solinib, 10 ml xloroformda eritiladi. So'ngra kolbalarining har biriga 30 ml dan Ganus eritmasi quyiladi. Uchinchi kolbaga polimer solinmay, faqat xloroform va Ganus eritmasi solinadi. Uchala kolba yaxshi chayqatilib,

15 min saqlanadi va unga kaliy yodidning 10 % li eritmasidan 20 ml va 100 ml suv solinib, yana chayqatiladi. Keyin reaksiyaga kirmay qolgan yod natriy giposulfitning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Yod soni quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$y.s. = \frac{(a - b) \cdot 0,01269 \cdot 100}{g}$$

bu formulada:

y.s. — yod soni, g hisobida.

a — 0,1 n li natriy giposulfitning kontrol tajribada titrlash uchun sarflangan miqdori, ml hisobida.

b — 0,1 n li natriy giposulfitning asosiy tajribada titrlash uchun sarflangan miqdori, ml hisobida.

0,01269 — natriy giposulfitning 0,1 n li eritmasidan 1 millilitriga ekvivalent yod miqdori.

g — namunaning og'irligi, g hisobida.

Yod sonini Viys usulida aniqlash. Viys eritmasi tayyorlash uchun 13 g yod 1 l sirka kislotada eritilib, filtrlanadi va undan ohistalik bilan xlor o'tkaziladi. Eritma to'q rangga kirishi bilan xlorlash to'xtatiladi. Og'zi zich berkiladigan va hajmi 0,5-0,8 l bo'lgan ikkita kolbaga 1 g dan polimer solinib, ularning har biri 10 ml xloroform yoki tetroxlor metandan eritiladi. So'ngra kolbalarga yuqorida tayyorlangan Viys eritmasidan 25 ml dan qo'shiladi.

Viys eritmasi barcha kolbalarga bir xil tezlikda quyilishi kerak. Shu bilan bir vaqtda polimer solinmagan uchinchi kolbada tajriba ham o'tkaziladi. Agar chayqatilganda kolbadagi suyuqlik rangsizlanmasa, u qorong'ida 10 min saqlanadi va kaliy yodidning 10 % li eritmasidan 20 ml va 300-500 ml suv qo'shiladi. Kolbalardagi aralashma kraxmal ishtirokida natriy tiosulfatning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Titrlash eritmaning rangi o'chguncha davom ettiriladi. Hisoblash yuqorida ko'rsatilgan Ganus usulida olib boriladi. Bu usul tarkibida allil guruhi bo'lgan polimerlarning qo'sh bog'ini aniqlashda yaxshi natijalar beradi.

Brom sonini Knopp usulida aniqlash. Bromid-bromat eritmasiga quyuq xlorid kislota ta'sir ettirilsa, erkin brom ajralib chiqib, qo'sh bog'lar bilan reaksiyaga kirishadi.

Knopp eritmasi tayyorlash uchun 5,568 g kaliy bromat va 40 g kaliy bromid 1 l suvda eritiladi. Bundan tashqari, xlorid kislota va

kaliy yodidning 10 % li eritmasi, natriy tiosulfatning 0,1 eritmasi ham tayyorlanadi.

Konussimon ikita kolbaga 0,1-0,2 g dan polimer solinib, uning ustiga 10 ml xloroform qo'yiladi. Polimer solinmagan uchinch kolbada kontrol tajriba o'tkaziladi. Polimer erigandan so'ng kolbaga buretka yoki pipetka vositasida Knopp eritmasidan 25 ml va xlorid kislotaning 10 % li eritmasidan 10 ml qo'shib, qorong'ida 4 soat saqlanadi. So'ngra kolbalarga kaliy yodid eritmasidan 15 ml va 150 ml suv quyib, natriy tiosulfatning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi, indikator sifatida kraxmal ishlatiladi.

Brom soni quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$b.s. = \frac{(a - b) \cdot 0,008 \cdot 100}{g};$$

bu formulada:

b.s. — brom soni, g hisobida.

a — natriy tiosulfat eritmasining kontrol tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

b — natriy tiosulfat eritmasining asosiy tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

0,008 — natriy tiosulfatning 0,1 n li eritmasidan 1 millilitriga ekvivalent brom miqdori, g hisobida.

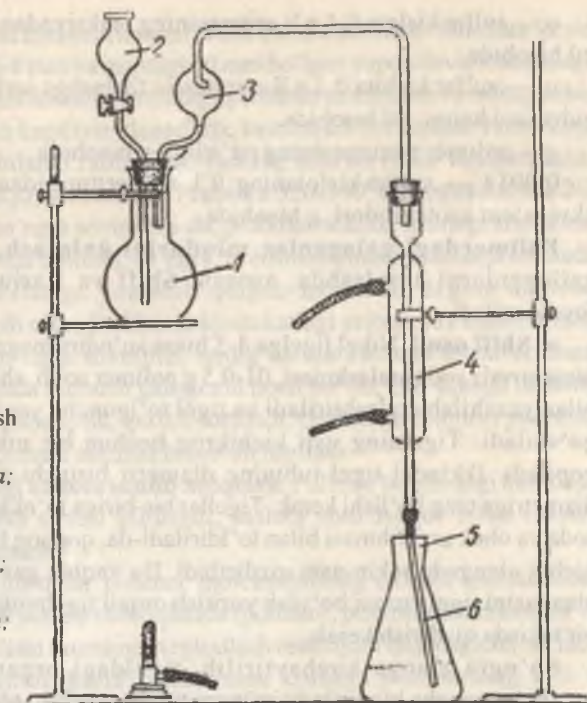
g — namunaning og'irligi, g hisobida.

Polimerdagi azot miqdorini aniqlash. Keldal kolbasiga yaxshi maydalangan polimerdan 1 g, mis sulfatdan 0,2 g, kaliy sulfatdan 5 g va sulfat kislotadan 20 ml quyiladi.

Kolbaning og'ziga voronka o'rnatilib, shtativga mahkamlanadi va oldin ohistalik bilan, so'ngra aralashmadagi organik moddalar kuyib tamom bo'lguncha ochiq alangada qizdiriladi. Eritma sovutilib, 500 ml hajmli kolba (1) ga quyiladi (21-rasm). Keldal kolbasi chayilib, chayindi ham kolba (1) dagi eritmaga quyiladi. Kolbaning og'zi ikkita teshikli qopqoq bilan mahkam berkitiladi. Teshikning biriga tomchilatma voronka (2), ikkinchisiga esa Keldal asbobi (3) o'rnatilib, bu asbobning bir uchiga sovutgich (4) ulanadi. Sovutgichning ikkinchi uchida shisha nay (6) bo'lib, bu nay konussimon kolba (5) ga tushirilgan. Konussimon kolbaga sulfat kislotaning 0,1 n li eritmasidan 30 ml quyiladi.

Tomchilatma voronka (2) vositasida kolba (1) ga ishqorning 30 % li eritmasi quyiladi. Natijada eritma ishqoriy bo'lib qoladi va och ko'k

21-rasm.
Azotning
miqdorini o'lchash
asbobi:
1-reaksion kolba;
2-tomchilatma
voronka;
3-Keldal asbobi;
4-sovutgich;
5-kislotali kolba;
6-shisha nay



tusga kiradi. Kolba (1) dagi eritma qaynatiladi. Eritmaning qaynashi natijasida kolbadagi suyuqlik bug'lanib, sulfat kislota solingan konussimon kolbaga o'ta boshlaydi. Eritmaning taxminan yarmi konussimon kolbaga o'tganda, uni qaynatish to'xtatiladi. Sovutgich (4) va shisha nay (6) suv bilan chayilib, chayindi konussimon kolbaga quyiladi. So'ngra konussimon kolbadagi sulfat kislota kaliy gidroksidning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Indikator sifatida metil qizili ishlatiladi.

Polimer tarkibidagi azotni aniqlashning bu usuli azotni ammiak holiga keltirib, kislota neytrallashga asoslangan. Polimerdagi azot miqdori quyidagi tenglamadan hisoblab topiladi:

$$x = \frac{u - u_1}{g} \cdot 0,0014 \cdot 100;$$

bu tenglamada:

x— azot miqdori, % hisobida.

u — sulfat kislota 0,1 n li eritmasining reaksiyadan oldingi hajmi, ml hisobida.

u_1 — sulfat kislota 0,1 n li eritmasini titrlashga sarf bo'lgan kaliy gidroksid hajmi, ml hisobida.

g — polimer namunasining og'irligi, g hisobida.

0,0014 — sulfat kislota 0,1 n li eritmasidan 1 millilitriga ekvivalent azot miqdori, g hisobida.

Polimerdagi galogenlar miqdorini aniqlash. Polimerdagi galogenlarni aniqlashda, asosan, Shiff va Karius usullaridan foydalaniladi.

a) Shiff usuli. Nikel tigelga 4-5 hissa so'ndirilmagan ohak bilan 1 hissa suvsiz soda aralashmasi, 0,1-0,5 g polimer solib, shisha tayyoqcha bilan yaxshilab aralashtiriladi va tigel to'lguncha yana ohak va soda qo'shiladi. Tigelning usti kichikroq boshqa bir nikel tigel bilan yopiladi. Ikkinchi tigel tubining diametri birinchi tigel og'zining diametriga teng bo'lishi kerak. Tigellar bir-biriga to'ng'itilib, ular orasi soda va ohak aralashmasi bilan to'ldiriladi-da, qopqoq bilan berkitilib, kichik alangada sekin-asta qizdiriladi. Bu vaqtda gaz g'orelkasining alangasini tigel yuzasi bo'ylab yuritish orqali tigelning hamma joyini bir tekisda qizdirish kerak.

So'ngra alanga kuchaytirilib, tigeldagi organik moddalar parchalanguncha qizdiriladi, so'ngra tigel sovutilib, aralashma suvda eritiladi. Ohakni suvda batamom eritish uchun unga ozgina nitrat kislota qo'shiladi. Galogenid kislota uchib ketmasligi uchun eritmani muz bilan sovutish kerak. Sovutilgan kislota eritma filtrlanib, cho'kma suv bilan yuviladi. Filtrat va yuvindi yig'ib olinib, unga kumush nitratning 10 % li eritmasi quyiladi. So'ngra cho'kkan kumush galogenid filtrlab olinib, quritiladi-da, tortib ko'riladi. Galogenlarning miqdorini aniqlash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$x = \frac{R \cdot A}{g (107,9 + A)} \cdot 100 ;$$

bu formulada:

x — galogenning miqdori, % hisobida.

R — cho'kmaning og'irligi, g hisobida.

g — namunaning og'irligi, g hisobida.

A — galogenning atom og'irligi.

b) Karius usuli. Uzunligi 500 mm, ichki diametri 13 mm va devorining qalinligi 2 mm bo'lgan issiqqa chidamli probirkaga 0,5 g kumush nitrat

va 20-30 tomchi konsentrlangan nitrat kislota solinadi. Shundan keyin ichki diametri 6-8 mm va uzunligi 50 mm bo'lgan yupqa devorli ampulaga 0,1-0,2 g polimer solinib, ampulaga probirka tushiriladi va uning ochiq tomoniga shisha kapillyar ulanadi-da, kavsharlab berkitiladi. Probirkaga asbest qog'oz bilan o'ralib, kapillyarning uchi bir oz ko'tarilgan holda Karius pechiga joylashtiriladi. Probirka 320-340°C temperaturada 2-3 soat ushlanib, so'ngra sovutiladi-da, probirka ochilib, ichidagi aralashma distillangan suvda eritiladi, so'ngra bu eritma chinni kosachaga solinadi. Probirka devorlariga yopishib qolgan moddalar ozgina ammiak eritmasida eritib olinadi. Chinni kosachadagi eritma suv hammomida bug'latiladi, so'ngra sovutilib, uning ustiga kumush nitrat eritmasi quyiladi. Natijada kumush galogenid hosil bo'lib, cho'kmaga tushadi. Bu tuz filtrlab olinadi-da, quritib tortiladi. Galloidlar miqdori yuqorida ko'rsatilgan formula asosida hisoblab topiladi.

Polimerdagi kislota sonini aniqlash. Polimer tarkibidagi karboksil guruhlar kislota sonini bildiradi, kislota soni ishqor bilan titrlash usulida aniqlanadi.

Karboksil guruhlar polimer molekulasining oxirida (poliamidlar, poliefirlar) yoki yonaki tarmoqlarida (poliakril, polimetakril kislotalar va boshqalar) bo'lishi mumkin. Neytrallash reaksiyasi quyidagicha bo'ladi.

250 ml hajmli ikkita konussimon kolbaga polimerning 1 % li eritmasidan 1000 ml dan olinib, kaliy gidroksidning spirtidagi 0,5 n li eritmasi bilan (fenolftalein ishtirokida) titrlanadi. Kaliy gidroksidning 1 g polimerdagi karboksil guruhni neytrallash uchun sarflangan miqdori (mg hisobida) kislota soni deb ataladi va quyidagi formuladan hisoblab chiqariladi:

$$k.s. = \frac{aT \cdot 100}{g};$$

bu formulada:

k.s.— kislota soni, mg hisobida.

a — kaliy gidroksid 0,5 n li eritmasining polimer eritmasini titrlash uchun sarflangan miqdori, ml hisobida.

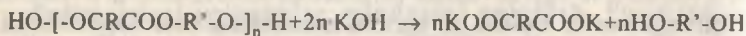
T— kaliy gidroksid 0,5 n li eritmasining titri, g/ml hisobida.

g— namunaning og'irligi.

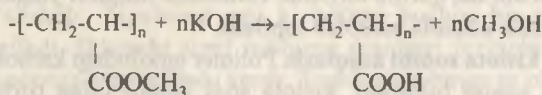
Polimerlarning gidroliz darajasi va efir sonini aniqlash. Kaliy gidroksidning 1 g polimerdagi karboksil guruhlarini neytrallashga va murakkab efir guruhlarini gidrolizlashga sarflangan miqdori gidroliz darajasi (soni) deb ataladi va mg bilan ifodalanadi.

Kaliy gidroksidning 1 g murakkab efirni gidrolizlashga sarflangan miqdori efir soni deb ataladi va mg bilan ifodalanadi. Erkin karboksil guruhi bo'lmagan efirlarda gidroliz soni efir soniga teng bo'ladi.

Efir sonining qiymati elementar bo'g'inning molekular massasiga bog'liqdir. Poliefirlarning efir sonini aniqlashda makromolekula destruktsiyalanib, ikki negizli dastlabki kislota va spirt hosil bo'ladi:



Makromolekulaning yonaki zanjiridagi murakkab efir guruh gidrolizlanganda esa polikislota tuzi va past molekular spirt hosil bo'ladi:



Efir soni quyidagicha aniqlanadi. Qaytarma sovitgich bilan jihozlangan va har birining hajmi 250 ml bo'lgan konussimon ikkita kolbaning har qaysisiga 0,5-1,0 g polimer va kaliy gidroksidning spirtidagi 0,5 n li eritmasidan 25 ml quyiladi. Polimer solinmagan boshqa bir kolbaga kaliy gidroksid eritmasidan 25 ml quyiladi (kontrol tajriba). Kolbalar suv hammomida 3 soat isitiladi. Ba'zi polimerlar ishqor eritmasida juda sekin eriganligidan bu reaksiya hatto 24 soat davom etadi. Kolbadagi issiq eritma 0,5 n li xlorid kislota bilan titrlanadi. Titrlash fenolftalein eritmasi pushti tusga kimguncha, davom ettiriladi. Efir soni quyidagi tenglamadan hisoblab topiladi:

$$e.s. = \frac{(a-b)T \cdot 100}{g};$$

bu tenglamada:

e.s. — efir soni, mg hisobida.

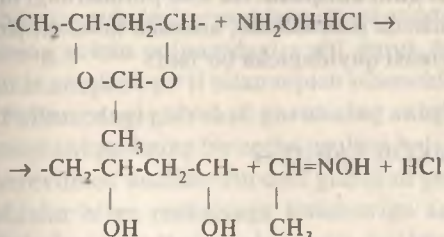
a — kontrol tajribada kaliy gidroksid eritmasini titrlashga sarflangan 0,5 n li xlorid kislota miqdori, ml hisobida.

b — asosiy tajribada kaliy gidroksid eritmasini titrlashga sarflangan 0,5 n li xlorid kislota miqdori, ml hisobida.

T — kaliy gidroksidning 1 milligramiga ekvivalent xlorid kislota titri, g/sm³ hisobida.

g — namunaning og'irligi, g hisobida.

Polimerdagi asetil guruhni aniqlash. Polivinil asetallardagi asetil guruhlarning sonini aniqlash, xlorid kislotali gidroksilaminning asetallar bilan reaksiyaga kirishiga asoslangan:



Natijada polivinil spirt, oksim va xlorid kislota hosil bo'ladi. Xlorid kislotaning miqdori titrlab aniqlanadi.

Qaytarma sovitgich bilan jihozlangan ikkita kolbaga 2 g dan polimer va 50 ml dan etil spirt solinib, namunalar erib ketguncha, qizdiriladi. So'ngra eritmalar ustiga xlorid kislotali gidroksilaminning spirtidagi 7% li eritmasidan 50 ml dan quyiladi. Aralashma 3 soat qizdiriladi va kolbaga 50 ml suv quyiladi. Polimer solinmagan uchinchi kolbada gidroksilamin eritmasi bilan kontrol tajriba o'tkaziladi. Kolbalar sovutilib, uchala eritma kaliy gidroksidning 0,5 n li eritmasi bilan titrlanadi. Indikator sifatida fenoltalein ishlatiladi. Ba'zan polimerning o'zida ham kislota xossalari bo'ladi. Shuning uchun, dastlab namunaning o'zini spirt eritmasida 0,5 n li kaliy gidroksid bilan titrlash kerak.

Quruq namunani titrlashga sarf qilingan ishqor eritmasining miqdoriga polimerda kislota xossalari borligi tufayli tuzatma kiritiladi. Asetil guruhning % hisobidagi miqdori quyidagi tenglamadan topiladi:

$$x = \frac{(b-a) k k_1}{g} \cdot 100$$

x — asetil guruh miqdori, % hisobida.

b — kaliy gidroksid 0,5 n li eritmasining kontrol tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

a — kaliy gidroksid 0,5 n li eritmasining asosiy tajribada titrlashga ketgan miqdori, ml hisobida.

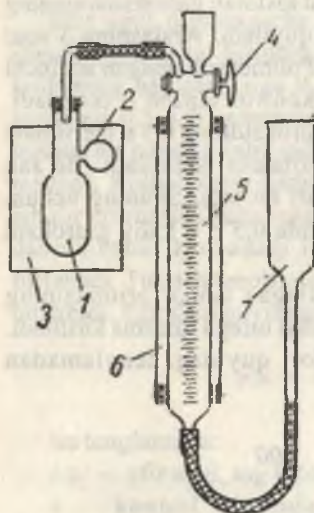
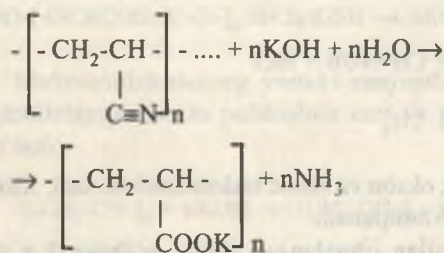
d — polimerda kislota xossalari borligi tufayli kiritilgan tuzatma;

k — ishqor eritmasining titriga kiritilgan tuzatma.

k_1 — polimerdagi asetal guruhni hisoblash uchun koeffitsient (bu son guruhdagi radikalning hajmiga bog'liq).

g — namunaning og'irligi, g hisobida.

Polimerdagi nitril guruhni aniqlash. Bu usul polimerdagi nitril guruhlarning ishqor eritmasida parchalanib, ammiak hosil qilishiga asoslangan. Reaksiya sxemasi quyidagicha bo'ladi:



22-rasm. Serevitinov asbobi:

1-reaksiya idishi; 2-shar;

3-stakan; 4-ikki yo'lli jo'mrak;

5-huretka;

6-mufta; 7-simobli
baravarlashtirgich

Har birining hajmi 250 ml bo'lgan yumaloq tubli ikkita kolbaga maydalangan polimerdan 2 g dan solinadi. Har bir kolba Keldal asbobiga (22-rasmga qarang) ulanib, uning ostidagi kolbaga (ammiakni tutib qoluvchi kolbaga) xlorid kislota eritmasining ishqorining 10 foizli eritmasidan 100 ml quyilib, 2 soat isitiladi. Bu vaqtda ajralib chiqayotgan ammiak konussimon kolbadagi xlorid kislota bilan reaksiyaga kirishadi. So'ngra kolbadagi xlorid kislota eritmasi ishqor eritmasi bilan titrlanadi. Polimerdagi nitril guruhning miqdori quyidagicha hisoblab topiladi:

$$x = \frac{(T_0 - T_1) \cdot 50 \cdot 0,075}{g} \cdot 100$$

bu formulada:

x — nitril guruhning miqdori, % hisobida.

T_0 — xlorid kislota eritmasining boshlang'ich titri g/sm³ hisobida.

T_1 — xlorid kislota eritmasining reaksiyadan keyingi titri, g/sm^3 hisobida.

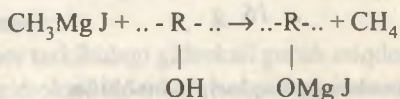
g — namunaning og'irligi, g hisobida.

0,0715 — azotni nitril guruhga aylantirish koeffitsienti.

Nitril guruhning bu usulda topilgan miqdori uncha aniq bo'lmaydi. Shuning uchun polimerdagi nitril guruh tarkibidagi azotni Keldal usulida aniqlash yo'li bilan topish ishonchliroq bo'ladi.

Polimerdagi gidroksil guruhning aniqlash. Polimerda gidroksil guruhni aniqlashning bir necha usullari bo'lib, ulardan biri Chugayev va serevitinov usulidir. Bu usul gidroksil guruhning magniy-organik moddalar bilan reaksiyaga kirishuviga asoslangan bo'lib, undan molekular og'irligi uncha katta bo'lmagan polimerlar uchun foydalaniladi. Molekular og'irligi katta bo'lgan polimerlar uchun esa gidroksil guruhlarning organik kislotalar angidrid va xlorangidridi bilan reaksiyaga kirishib, efir hosil qilishiga asoslangan usuldan foydalaniladi. Buning uchun, odatda sirka angidrid va ftal angidrid ishlatiladi. Bu usullarda polivinil spirt, polivinil asetallari, selluloza efirlari va boshqa polimerlardagi gidroksil guruhlar miqdori aniqlanadi.

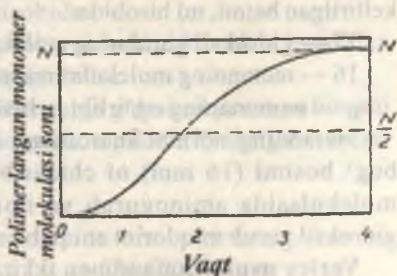
Chugayev va serevitinov usuli. Bu usul magniy yodometilning gidroksil guruh bilan quyidagi tarzda reaksiyaga kirishuvchiga asoslangan:



Hosil bo'lgan metanning hajmi o'lchanadi: shu metaning molar miqdori polimerdagi gidroksil guruhlarning molar miqdoriga teng bo'ladi.

Reaksiya uchun ishlatiladigan barcha reaktivlar suvsiz bo'lishi kerak, chunki magniy yodmetil suv ishtirokida darhol parchalanadi. Tajriba 23-rasmda tasvirlangan asbobda olib boriladi.

0,02 - 0,03 g chamasi polimer reaksion idish (1) ga solinib, 15 ml pridinida eritiladi. Idishning



23-rasm. Initsiatorsiz polimerlanishning kinetik egri chizig'i

yonidagi shisha shar (2) ga uchi qayrilgan voronka yordamida 5 ml magniy yod metil quyib, bu idish stakan (3) ga joylashtiriladi. Hozircha ikki suyuqlik bir-biri bilan aralashmasligi kerak. So'ngra idish (1) probirka bilan mahkam berkitilib, buretka (5) ga rezina nay vositasida ulanadi. Stakan (3) va buretka (5) joylashgan mufta (6) dagi suvning harorati tenglashgach, ikki yo'lli jo'mrak (4) ni bir sekund ochib, u yana yopib quyiladi. Shundan keyin voronka (7) ni ko'tarib, jo'mrak (4) ning teshigigacha simob to'ldiriladi. Natijada buretka (5) havodan tozalanadi. So'ngra voronka (1) va buretka (5) dagi simoblar tenglashtirilib, buretkadagi simob sathining balandligi aniqlanadi.

Jo'mrak (4) ochilib, reaksiyon idish (1) bilan buretka (5) o'zaro ulanadi va reaksiyon idish (1) dagi ikki suyuqlik aralashtiriladi. Stakan tashlanib, reaksiyon idish (1) qattiq chayqatiladi. Bu vaqtda buretkadagi simob pastga tusha boshlaydi, bu jarayon sekinlashganda idish (1) ni chayqatish to'xtatiladi. So'ngra idish (1) stakandagi suvda sovutiladi. Idish sovuganda buretkadagi gazning hajmi kamayadi va keyin sekin-asta osha boshlaydi. Gazning kamaygan hajmi belgilab olinadi va normal sharoitga keltirib hisoblanadi. Gidroksil guruhning miqdori quyidagicha hisoblab topiladi:

$$x = \frac{0,00719 \cdot u \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot g};$$

bu tenglamada:

x — gidroksil guruhning miqdori, % hisobida.

0,000719 - 760 mm simob ustuni bosimi va 0°C haroratda 1 ml metaning og'irligi, g hisobida.

u — metanning 760 mm simob ustuni bosimi va 0°C haroratga keltirilgan hajmi, ml hisobida.

17 — gidroksil guruhning molekular massasi.

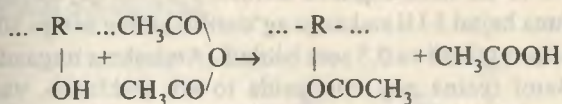
16 — metanning molekular massasi.

g — namunaning og'irligi, g hisobida.

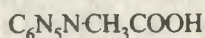
Metanning normal sharoitdagi hajmini hisoblashda pridinning bug' bosimi (16 mm) ni chiqarib tashlash kerak. Agar polimer molekulasida aminoguruh va iminoguruhlar bo'lsa, bu usulda gidroksil guruh miqdorini aniqlab bo'lmaydi.

Verley usuli. Konussimon ikkita kolbaga 0,2 dan polimer, 12 % sirka ангидрид bilan 88 % suvsiz pridin aralashmasidan 10-15 ml quyiladi. Uchinchi kolbada namunasiz nazorat tajriba o'tkaziladi.

Kolbalarining og'zi yopilib, 60°C li suv hammomida polimer erib ketguncha isitiladi. So'ngra kolbalar sovutilib, bir xil hajmda suv quyiladi va eritmalar fenoltalein ishtirokida kaliy gidroksidning 0,5 n li eritmasi bilan titrlanadi. Sirka ангидрид gidroksil guruhlar bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



Ajralib chiqqan sirka kislota esa piridin bilan reaksiyaga kirishib, tuz hosil qiladi:



Bu tuz suvsiz sharoitda juda barqaror bo'lib, suv ishqor ishtirokida parchalanadi.

Polimer tarkibidagi gidroksil guruh miqdori quyidagicha topiladi:

$$x = \frac{(a-b) \cdot 0,0085}{g} \cdot 100;$$

bu tenglamada:

x — polimer tarkibidagi gidroksil guruh miqdori, % hisobida.

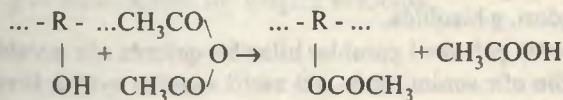
a — kaliy gidroksid 0,5 n li eritmasining nazorat tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

b — kaliy gidroksid 0,5 n li eritmasining asosiy tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

g — namunaning og'irligi, g hisobida.

0,0085 — gidroksil guruhning kaliy gidroksid 0,5 n li eritmasidan 1 millilitriga ekvivalent miqdori, g hisobida.

Asetil sonini aniqlash usuli. Bu usulda gidroksil guruh polimerni sirka ангидрид bilan asetillash vositasida topiladi. Reaksiya sxemasi quyidagicha bo'ladi:



Polimerning hosil qilingan efiri tozalanib, u qayta gidroliz qilinadi va tarkibidagi sirka kislota miqdori aniqlanadi. Polimerdagi gidroksil guruhlar miqdori undan ajrab chiqqan sirka kislota miqdoriga teng bo'ladi.

Hajmi 100 ml bo'lib, qaytarmas sovutgich bilan jihozlangan kolbaga 2-3 g polimer va 15 ml sirka ангидрид solinib, 3-5 soat qaynatiladi. So'ngra aralashma hajmi 1 l li stakanga ag'darilib, uning ustiga 500-600 ml qaynoq suv quyiladi va 0,5 soat isitiladi. Aralashma tingandan keyin suv qatlami rezina nay vositasida to'kib tashlanib, yana yuqoridagicha miqdorda suv quyiladi-da, birinchi galdagi kabi yuviladi. Suv bilan yuvish yuvindi neytral holga kelguncha davom ettiriladi. Olingan modda og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Agar polimerga aralashgan sirka kislota yuvib tozalab bo'lmasa, namunaning kislota soni va asetil soni aniqlanadi. Buning uchun, og'zi zich berkiladigan ikkita kolbaga asetillangan polimerdan ikkita namuna solinib, spirt, spirt bilan efir yoki spirt bilan benzol aralashmasida eritiladi va fenoltalein ishtirokida 0,5 n li ishqor bilan titrlanadi. So'ngra titrlangan eritmalarga kaliy gidroksidning 0,5 n li eritmasidan 25 ml quyiladi-da, suv hammomida ikki soat isitiladi. Shu bilan bir vaqtda nazorat tajriba ham o'tkaziladi. Polimerning gidrolizlanishidan qolgan ishqor miqdori 0,5 n li kislota bilan qayta titrlanadi. Shunday qilib asetil guruhni gidrolizlashga sarf bo'lgan ishqor miqdori aniqlanadi. Asetil soni (a.s.) quyidagicha topiladi:

$$a.s. = \frac{(a-b) \cdot T \cdot 0,028}{g} \cdot 100$$

bu tenglamada;

a.s.— asetil soni, % hisobida.

a — 0,5 n li miqdori kontrol tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

T — 0,5 n li kislota miqdori, g/sm³ hisobida.

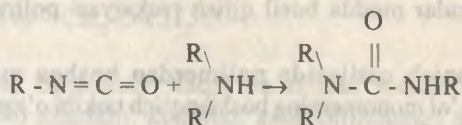
g — namunaning og'irligi, g hisobida.

0,028 — kaliy gidroksidning 0,5 n li kislota miqdori 1 millilitriga ekvivalent miqdori, g hisobida.

Agar polimerda gidroksil guruhlar bilan bir qatorda efir guruhlar ham bo'lsa, oldin efir sonini topib, uni asetil sonidan ayirish kerak. Bu usulda yumshoq va yarim suyuq polimerlarning gidroksil sonini

aniqlash yaxshi natija beradi. Polivinil spirtidagi gidroksil sonini Verley usulida aniqlash tavsiya etiladi.

Polimerdagi izosianat sonini aniqlash. Izosianat sonini aniqlash usuli izosianatning ikkilamchi aminlar bilan reaksiyaga kirishib mochevinasimon modda hosil qilishiga asoslangan. Bu reaksiyaning sxemasi quyidagicha:



Bu reaksiya izosianat tamom bo'lguncha juda tez davom etadi. Har birining hajmi 250 ml li konussimon ikkita kolbaga 1,0 g dan polimer va 100 ml dan quritilgan xlorbenzol solinadi. So'ngra har qaysi kolbadagi polimer eritmasi ustiga 20 ml dan dietilaminning suvdagi 0,2 n li eritmasi quyiladi. Kolbadagi aralashma chayqatib turiladi: 30 minutdan so'ng ikkala kolbaga 100 ml dan izopropil spirt quyiladi. Uchinchi kolbaga dietilaminning 0,2 n li eritmasidan 20 ml va izopropil spirtidan ko'k bromfenol ishlatiladi. Izosianat soni (i.s.) quyidagi tenglamadan hisoblab topiladi:

$$i.s. = \frac{(a-b) \cdot d \cdot 1000}{g};$$

bu tenglamada:

i.s. — izosianat soni, g hisobida.

a — xlorid kislota eritmasining nazorat tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

b — xlorid kislota eritmasining asosiy tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

d — izosianat guruhining xlorid kislota 0,1 n li eritmasining 1 millilitriga ekvivalent miqdori.

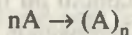
g — namunaning og'irligi, g hisobida.

II BOB

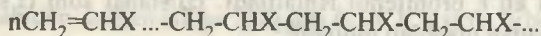
POLIMERLANISH

Bir qancha molekulalarning o'zaro kovalent bog'lar bilan birikib, yuqori molekular modda hosil qilish reaksiyasi polimerlanish deb ataladi.

Polimerlanish natijasida polimerdan boshqa modda ajralib chiqmaydi, ya'ni monomerning boshlang'ich tarkibi o'zgarmay qoladi. Polimerlanish reaksiyasini umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:

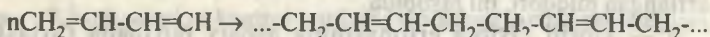


Tarkibida qo'sh bog'lari bo'lgan yoki siklik tuzilishga ega bo'lgan moddalar polimerlanish reaksiyasiga kirisha oladi va monomerlar deb ataladi. Tarkibida bitta qo'sh bog' bo'lgan olefinlarning va ular hosilalarining polimerlanishi bu reaksiyaga misol bo'la oladi:



Ikki va undan ortiq qo'sh bog'li poliyenlar, asetilen va uning vinil hosilalari ham polimerlanish reaksiyasiga kirisha oladi. Polimerlanish natijasida to'yinmagan bog'lar kamayib, ular to'yingan polimer hosil qiladi. Agar monomerda to'yinmagan ikkita qo'sh bog' bo'lsa, bunda ham qo'sh bog'lar soni kamayib boradi.

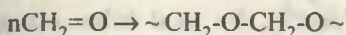
Butadiyendan olinadigan sintetik kauchuk — polibutadiyenning hosil bo'lishini ko'rib chiqaylik:



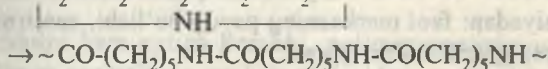
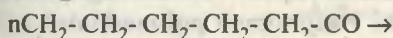
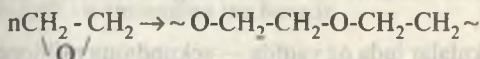
To'yinmagan uglevodorodlarni polimerlab, karbozanjirli polimerlar olinadi. Polimerlarning sanoat ahamiyatiga ega bo'lganlaridan: polietilen, polipropilen, polibutilen, polivinilxlorid, poliviniliden xlorid, polistrol, poliakrilatlar, polivinilasetat, poliizobutilen, polibutadiyen, polixloropren, poliizopren va ularning qo'shma polimerlari ko'p ishlab chiqariladi. Sintetik tola va plastmassalar ishlab chiqarishda asosan etilen va uning hosilalari polimerlaridan foydalaniladi, kauchuklar

sifatida tarkibida ikkita qo'sh bog'i bo'lgan divinil moddalar polimerlari ko'proq ishlatiladi.

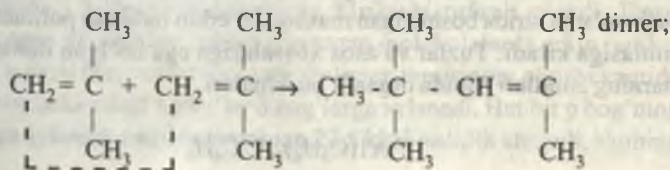
Polimerlanish reaksiyasiga karbonil, oksim va qo'sh bog'lari bo'lgan boshqa xil moddalar ham kirisha oladi va natijada, geterozanjirli polimerlar hosil bo'ladi; poliformaldegid ana shular jumlasidandir:

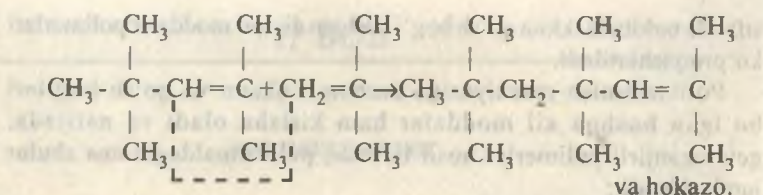


To'yingan birikmalar faqat ba'zi sikl moddalar yordamida polimerlanishi mumkin; kislorod, azot, oltingugurt atomlari orqali tutashgan sikl birikmalar geterozanjirli polimerlarga aylanadi. Etilen oksididan polietilonoksidning, kaprolaktamdan esa polikaprolaktamning hosil qilinishini ko'rib chiqaylik:



Polimerlanish reaksiyasi o'z tezligiga qarab, zanjirsimon va bosqichli bo'ladi. Bosqichli polimerlanish natijasida monomer molekulalarining o'zaro birikishi va uzayishi sekin-asta davom etadi. Bunday reaksiyani istalgan vaqtda to'xtatish va hosil bo'lgan dimer, trimer va tetromer kabi oraliq birikmalarni sof holatda ajratib olish mumkin. Boshlang'ich monomer va oraliq moddalarning reaksiyaga kirish xususiyati deyarli teng bo'lib, ularni yangi birikish reaksiyasiga kiritish uchun talaygina faollash energiyasi kerak bo'ladi. Monomer molekulalarining bir-biri va oraliq moddalar bilan birikishi biror atomning boshqa molekulaga tez ko'chib o'tishi, ya'ni migratsion harakati natijasida amalga oshadi. Polimerlanishning bu turiga izobutilen yoki stirolning sulfat kislota ta'sirida polimerlanishi misol bo'la oladi:

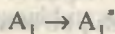




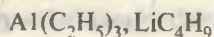
Ammo shuni ham aytish kerakki, bu usul bilan olingan polimerlarning o'rta molekular massalari qiymati ham kam bo'ladi. Demak, bosqichli yoki migratsion polimerlanishning borishi uchun monomer tarkibida yengil harakatlanuvchi vodorod atomlari bo'lishi lozim. Polimerlanishning bu turidan sanoatda kam foydalaniladi. Hozirgi vaqtda sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polimerlarning qariyb hammasi zanjirsimon polimerlanish asosida polimer molekularlari juda uzun, ularning molekular massasi bir necha ming va hatto bir necha millionga teng bo'ladi.

Bunday uzun molekular juda oz vaqtda — sekundning milliondan bir ulushlarida hosil bo'ladi. Zanjirsimon polimerlanish uchta elementar reaksiyadan: faol markazning paydo bo'lishi, zanjirning o'sishi va zanjirning uzilishidan iborat.

1. Faol markazning hosil bo'lishi anchagina energiya talab qiladi va sekin boradi. Tashqi energiya yordamida faollashtirilgan monomerlarning bir qismi o'sib, bir qismi boshlang'ich holatga qaytadi:

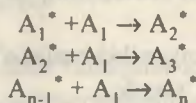


Zanjirsimon polimerlanishda faol markazni erkin radikallar yoki musbat va manfiy zaryadlangan zarrachalar — ionlar hosil qila olishi mumkin. Shuning uchun ham faol markazning kelib chiqishiga qarab, polimerlanish reaksiyalari radikalli va ionli reaksiyalarga bo'linadi. Demak, bunday reaksiyaning boshlanishi va borishi ham har xildir. Issiqlik nurlari, jumladan, yorug'lik, ultrabinafsha nurlar, rentgen nurlari va radiatsion nurlar, peroksid moddalar hamda azo-diazo birikmalar ta'sirida boshlangan reaksiyalar erkin radikalli polimerlanish jumlasiga kiradi. Tuzlar va asos xossalriga ega bo'lgan metallar va ularning amidlari hamda organik birikmalari



katalizatorligida boradigan reaksiyalar ionli polimerlanishga kiradi. Shuning uchun bunday reaksiyalar katalitik polimerlanish deb ham ataladi.

2. Polimer zanjirining o'sishi juda ham oz faollanish energiyasini talab qiladi va juda tezlik bilan boradi:



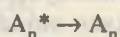
bu yerda: A_1 — monomer molekulasini.

A_1^* — monomerning faol markazi.

$A_2^*, A_3^*, \dots A_n^*$ — o'sayotgan radikallar.

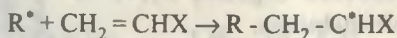
A_n^* — polimer molekulasini.

3. Polimer zanjirining uzilishi katta faollanish energiyasini talab qilmaydi va anchagina tez boradi:



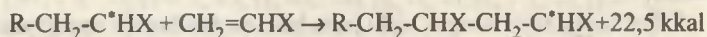
Shuni ham aytish kerakki, polimer zanjirining o'sish tezligi polimer zanjirining uzilish tezligidan qanchalik yuqori bo'lsa, vujudga kelgan polimer molekulasini ham shunchalik uzun bo'ladi. Demak, polimer molekulasining uzunligi, binobarin, molekular og'irligi ham ikkala reaksiyaning tezlik nisbatlariga chambarchas bog'liq.

Radikalli polimerlanish. Radikalli polimerlanishda faol markaz juftlanmagan bir yoki ikki elektron, ya'ni erkin radikal ta'sirida vujudga keladi. Erkin radikallar juftlanmagan elektron mavjudligi tufayli har xil monomerlar bilan shiddatli ravishda reaksiyaga kirishadi va natijada o'sa oladigan faol markaz hosil bo'ladi:



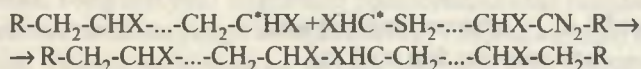
Polimer zanjiri bir qancha erkin radikalli zanjirining monomer molekularlari bilan to'qnashuvi va birikishi tufayli o'sadi. Hosil bo'layotgan va uzunligi ortib borayotgan molekularlarda erkin radikal borligi tufayli ular yana o'sa oladi. Polimer zanjirining o'sishi vaqtida monomer tarkibidagi π bog'lar δ bog'larga aylanadi. Har bir p bog'ning d bog'ga aylanish vaqtida taxminan 22,5 kkal issiqlik chiqadi, shuning

uchun ham zanjirsimon polimerlanish vaqtida doimo issiqlik energiyasi chiqib turadi:



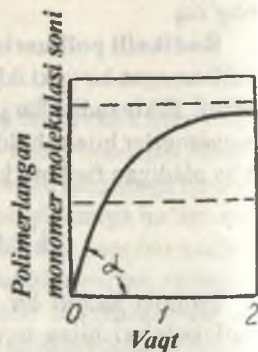
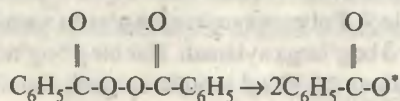
Polimer zanjiri erkin radikalning yo'qolishi oqibatida uziladi. Masalan,

polimerlarning o'sayotgan ikki zanjiri o'zidagi erkin radikallar bilan uchrashib, o'sishdan to'xtaydi:



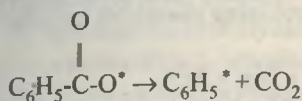
Issiqlik ta'sirida polimerlanishning boshlanishi juda sekin boradi; bu jarayon haroratga bog'liq bo'ladi. Ba'zi monomerlar, jumladan, vinilasetat, akrilonitril, vinilxlorid, vinilidenxlorid va boshqalar qattiq qizdirilganda ham polimerlanmaydi. Shuning uchun ham ko'pincha bunday monomerlar maxsus moddalar (initsiatorlar) ta'sirida polimerlanadi. Initsiatorlarning ahamiyati shundaki, ular oson parchalanib, erkin radikallar hosil qiladi. Initsiatorlarning parchalanishi energiyani kam talab etadi va polimerlanish reaksiyasining faol markazlarini hosil qilishda va tezlashtirishda muhim rol o'ynaydi (24-rasm). Initsiator moddalarning zarrachalari esa polimer molekularning tarkibidagi kimyoviy bog'lar bilan ulanib qoladi. Shunday initsiatorlar moddalarga misol qilib, benzol peroksid, vodorod peroksid, bisazo-izobutirodinitril, anorganik birikmalardan; natriy, kaliy, ammoniy, persulfatlarni ko'rsatish mumkin. Bu polimerlanishni boshlash uchun, monomer og'irligiga nisbatan olganda 0,1-1 % initsiator qo'shilishi kifoya.

Masalan, benzoil peroksid 60°C va undan yuqori haroratgacha qizdirilganda ikkita erkin radikalli benzoat guruh hosil bo'ladi:

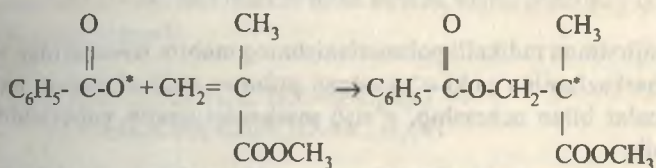


24-rasm. Initsiator ishtirokida polimerlanishning kinetik egri chiqig'i

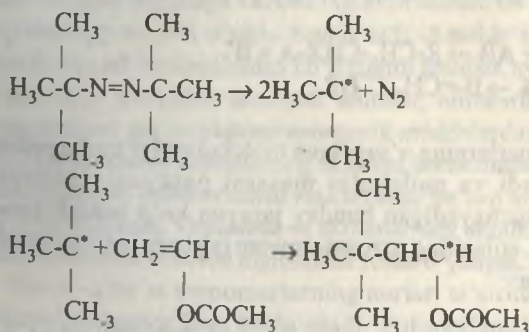
Benzoat radikallari esa parchalanishda davom etib, erkin radikalli fenil guruhlar hosil qiladi:



Bu ikkala benzoat va fenil radikallar ham ko'pchilik monomer molekulari bilan birikib, polimerlanishning faol markazlarini yarata oladi. Masalan, metilmetakrilat va stirol molekulari quyidagi faol markazlarni hosil qiladi:

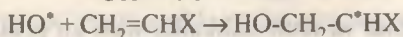
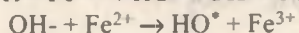
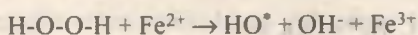


2-azo-bis-izobutirodinitril ham bir molekula azot ajratib chiqarib, ikkita erkin radikal hosil qiladi va vinil monomerlarning polimerlanish reaksiyasini boshlab beradi:

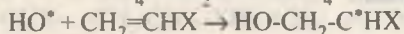
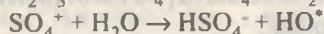
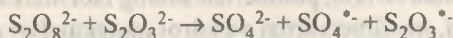


Ba'zan, polimerlanish reaksiyasi temperaturasini pasaytirishning muhim ahamiyati bor, chunki temperatura qanchalik past bo'lsa, polimer moddaning sifatini pasaytiruvchi qo'shimcha reaksiyalarga o'rin qolmaydi. Bu maqsadda oksidlanish — qaytarilish initsiatorlardan foydalaniladi, chunki ularning faollashtirish energiyasi juda kam bo'lib, 10-15 kkal/mol ga tengdir. Oksidlanish

maqsadida vodorod, peroksid va persulfatlar olinsa, qaytarish moddalari sifatida ikki valentli temir tuzlari va tiosulfatlar ishlatiladi. Bu sistemalarda reaksiyani boshlab beruvchi agent sifatida, hosil bo'layotgan erkin radikal gidroksil guruhining ahamiyati kattadir:

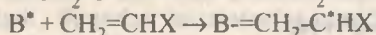
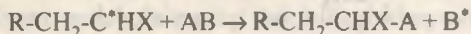


yoki

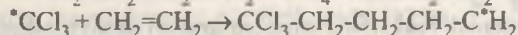
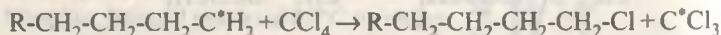


Zanjirsimon radikalli polimerlanishning muhim xossalariidan biri faol markazlarning yoki o'sayotgan polimer radikallarining ba'zi birikmalar bilan uchrashib, o'sish markazini uzatib yuborishidan iboratdir.

Agar polimer radikali to'yingan modda molekulasi (AV) bilan to'qnashsa, uni parchalab yuborishi mumkin. Natijada o'sayotgan polimer radikali to'yingan moddaning bir qismini biriktirib olib, passiv holatga o'tadi. To'yingan moddaning bir qismi esa radikal holatiga o'tib, monomerni qayta o'sish markaziga aylantiriladi:



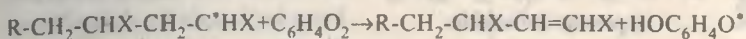
Bu holda polimerlarning o'sayotgan molekulasi bir necha polimer zanjiriga bo'linadi va molekular massasi pasayadi. Haroratga ko'tarilgan sari kuchayadigan bunday jarayon ko'p uchrab turadi. Bunga misol qilib, etilenning tetroaxlormetan ta'sirida polimerlanishni ko'rsatish mumkin:



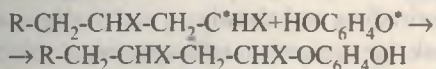
Shunday qilib, monomer va uglerod tetraxloridning o'zaro nisbatini o'zgartirish yo'li bilan polimerning molekular massasini oshirish yoki kamaytirish mumkin. Bunday moddalarda, odatda, regulyatorlar deb ham ataladi. Ba'zan to'yingan AV molekuladan hosil

bo'lgan V erkin radikal initsiator rolini bajara olmaydi, ya'ni yana o'sish markazi hosil qila olmaydi. Bu hol polimerlanishning sekinlashuviga yoki butunlay to'xtab qolishiga sabab bo'ladi.

Polimerlanish reaksiyasini butunlay to'xtatuvchi moddalar ingibitorlar deb ataladi. Masalan, bunday moddalardan biri — xinonni olaylik. Xinon o'sib borayotgan polimer zanjiridan vodorodni tortib olib, semixinonga aylanadi, zanjirda esa qo'sh bog' hosil bo'ladi:

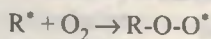


Hosil bo'lgan semixinon guruh esa o'sayotgan yana bir makroradikal yoki faol markaz bilan birikib, ularni o'stirmay qo'yadi, ya'ni zanjirni uzadi.

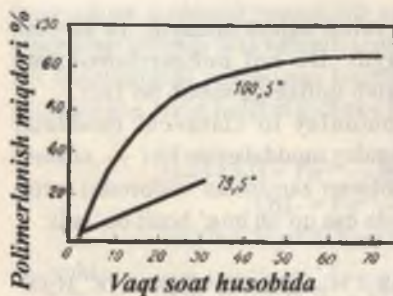


O'sayotgan zanjirlarning uzilishi reaksiyani sekinlashtiradi va molekulaning uzunligi kamaytiradi. Ba'zi ingibitorlar reaksiyaning boshlanish davrida barcha faol markazlarni passiv radikallarga aylantirishi mumkin. Bu holda polimerlanish reaksiyasi ingibitor tugaguncha boshlanmaydi. Reaksiya vaqtida ingibitor tamom bo'lgandan so'nggina zanjirlarning normal o'sishi boshlanadi. Amalda ingibitor moddalar sifatida organik birikmalardan ko'p atomli fenollar, ayniqsa, gidroksinon, pirokatexin, pirogalol, aromatik aminlar, nitrobirikmalar, jumladan, trinitrobenzol, pikrin kislota; anorganik moddalardan-oltingugurt, yod, mis, temir va xrom elementlarning oksidlari, asetat tuzlar ko'proq ishlatiladi. Havo kislorodi polimerlanish reaksiyasini ba'zan tezlashtiradi, ba'zan esa sekinlashtiradi. Vinilasetat va akrilatlarining ultrabinafsha nur ta'sirida polimerlanishda kislorod ingibitorlik rolini o'ynaydi.

Stirol va ba'zi monomerlarning nurlari ta'sirida polimerlanishda kislorod initsiator ham bo'la oladi. Polimerlanish muhitdagi erkin radikalning kislorod bilan birikib, peroksid radikallarini hosil qilishi aniqlangan:



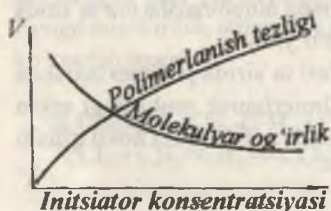
Agar bunday radikal faol bo'lsa, polimerlanish prosessida kislorod initsiator rolini o'ynaydi. Hosil bo'lgan peroksid radikal passiv bo'lsa,



25-rasm. Stiro polimerlanishining turli temperaturalardagi kinetik egri chiziqlari

ya'ni o'suvchi faol markazlar hosil qila olmasa, u holda kislorod polimerlanish jarayonida ingibitor vazifasini bajaradi. Hozirgi vaqtda monomerlarni uzoq yerlarga jo'natish va ko'p miqdorda asrash uchun ingibitorlardan keng ko'lamda foydalanilmoqda. Monomerlarni o'z-o'zicha polimerlanishdan saqlash uchun ularga 0,5-1,5% ingibitor qo'shish kifoya. Radikalli

polimerlanishning borishi haroratga bog'liqdir. Haroratning ko'tarilishi faol markazlarni ko'paytiradi va reaksiyaning o'sish tezligini oshira boradi (25-rasm). Demak, bir tomondan, reaksiyaning o'sish tezligi va molekularining uzunligi oshib borsa, ikkinchi tomondan, reaksiyaning uzilish tezligi oshib, molekularning qisqarishiga sabab bo'ladi. Shuning uchun ham yuqori haroratda olib borilgan polimerlanish jarayoni natijasida faol markazlarning ko'payishi polimer molekular massasining kamayishiga sabab bo'ladi, chunki sistemada faol markaz qanchalik ko'p bo'lsa, makromolekular uzunligi kam va aksincha, faol markazlar qanchalik kam bo'lsa, makromolekular soni shunchalik kam va ularning uzunligi ortiq bo'ladi. Ultrabinafsha va radiatsion nurlar ta'sirida boruvchi polimerlanish reaksiya tezligi haroratga uncha bog'liq emas, u asosan nurlarning intensivlik darajasiga bog'liq bo'lib, quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



26-rasm. Polimerlanish tezligining va molekular og'irlikning initsiator miqdoriga bog'liqlik grafigi

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

bu tenglamada:

u — polimerlanish tezligi.

J — nurning intensivlik darajasi.

Radikalli polimerlanishda initsiator miqdorini muhim ahamiyati bor. Initsiator miqdorini ortib borishi va uning parchalanishi natijasida faol markazlar soni ko'payib, polimerlanish

tezlashadi (26-rasm). Bunda polimerning molekular og'irligi kamayadi. Shunday qilib, polimerlanish tezligi initsiator konsentratsiyasining ildiziga to'g'ri proporsionaldir.

$$u = k \sqrt{i}$$

bu tenglikda:

u — polimerlanish tezligi.

k — konstanta.

i — initsiatorning konsentratsiyasi.

Polimerlanish darajasi esa initsiator konsentratsiyasining ildiziga teskari proporsionaldir:

$$P = k' \frac{1}{\sqrt{i}}$$

bu tenglikda:

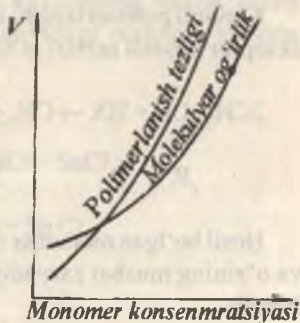
R — polimerlanish darajasi:

k' — konstanta.

Eritmada polimerlanish reaksiyasining borish tezligi monomerning konsentratsiyasiga bog'liqdir (27-rasm). Eritmada monomerning konsentratsiyasi qancha ortiq bo'lsa, polimerlanish tezligi shuncha oshiq bo'ladi, ammo ko'pchilik erituvchilar polimerlanish jarayonda zanjirni uzaytiruvchi agent sifatida ishtirok etib, bu jarayonni ancha murakkablashtiradi. Polimerlanish idishida bosimning ortishi ham polimerlanish tezligiga monomerning konsentratsiyasini oshirgani kabi ta'sir etadi, ya'ni yuqori bosimdan foydalanib, polimerlanish vaqtini qisqartirish mumkin.

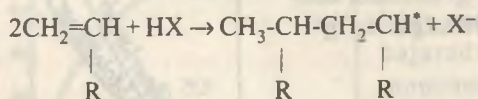
IONLI VA KATALITIK POLIMERLANISH

Ionli polimerlanish katalizatorlar ishtirokida boradi. Ionli polimerlanishda zanjir uchida kation yoki anionlar bo'lib, ular musbat yoki manfiy zaryadlarini zanjir bo'ylab uzatish orqali molekulaning o'sishiga imkoniyat tug'diradi. Demak, katalizatorlar qanday ion hosil qilishiga qarab, katalitik polimerlanish kationli va anionli polimerlanishga bo'linadi.

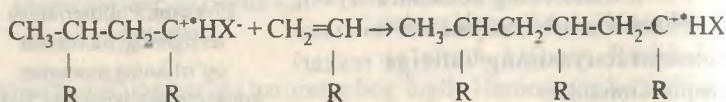


27-rasm. Polimerlanish tezligining, molekular og'irlikning monomer konsentratsiyasiga bog'liqlik grafiği

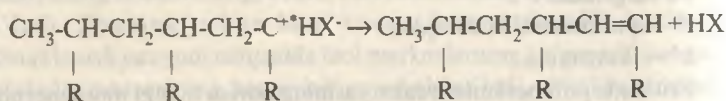
Kationli polimerlanish. Bu jarayon kislotalar va ularning elektron-akseptor xossali tuzlari ta'sirida boradi:



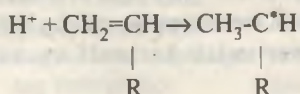
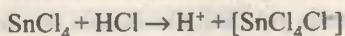
Hosil bo'lgan monomer molekulasiga bilan birikib, zanjirni uzaytiradi va o'zining musbat zaryadini keyin birikkan monomer molekulasiga beradi:



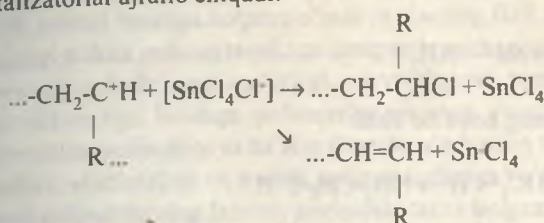
Bu reaksiyada zanjirlar katalizatorlarning ajralib chiqishi bilan uziladi:



Demak, ionli polimerlanish zanjirning uzilishi radikalli polimerlanish zanjirning uzilishiga o'xshamaydi va biror vodorod atomiga ajralishi tufayli amalga oshadi. Kationli polimerlanishni past temperaturada amalga oshirish uchun, ba'zan monomerning faollanish energiyasini kamaytiruvchi moddalar — sokatalizatorlar ishlatiladi. Sokatalizatorlar sifatida suv va mineral kislotalar ishlatilsa, yaxshi natijalar beradi. Bu holda katalizatorlar va sokatalizator o'zaro reaksiyaga kirishib, vodorod protoni ajratib chiqaradi. Vodorod protoni esa monomer molekulasiga bilan birikib, kationli polimerlanish faol markazini, ya'ni karboniy ionini hosil qiladi. Bunga quyidagini misol qilib ko'rsatish mumkin:

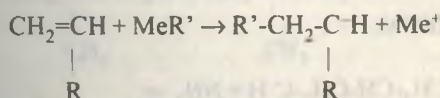


Bu holda reaksiya zanjiri undagi kationning anion bilan to'qnashuvi oqibatida uziladi, natijada quyidagi reaksiya asosida katalizatorlar ajralib chiqadi:

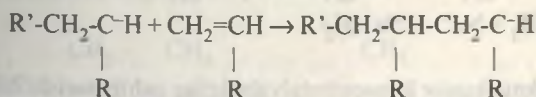


Bunday reaksiyada polimerlanish tezligi katalizator konsentratsiyasiga, polimerlanish darajasi esa monomer konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional bo'lib, katalizator miqdoriga bog'liq emas.

Anionli polimerlanish. Anionli polimerlanish katalizatorlari sifatida ishqoriy metallar va ularning amidlari, metall-organik birikmalar, ko'p valentli metall oksidlari va elektron-donor xossalriga ega bo'lgan boshqa moddalar ishlatiladi. Katalizator bilan monomer o'zaro ta'sirlashib, manfiy zaryadli anion hosil qiladi:



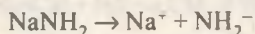
Hosil bo'lgan anion monomerning yangi molekulasiga bilan birikadi va manfiy zaryadini monomerning keyingi birikkan molekulasiga beradi:



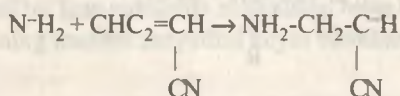
Bu reaksiyada zanjir biror vodorod atomining yutilishi tufayli uziladi. Anionli polimerlanishning xarakterli xususiyati shundaki, u past haroratda ham katta tezlik bilan davom etadi. Harorat qanchalik pasayib borsa, anionli polimerlanish reaksiyasining tezligi shunchalik ortadi. Shuning uchun ham reaksiya, ba'zan, - 50°C va 190°C da olib boriladi. Anionli polimerlanish reaksiyasining misoli tariqasida

akrilonitrilning natriy amid ta'sirida va suyuq ammiak muhitida polimerlanishini ko'rib chiqaylik:

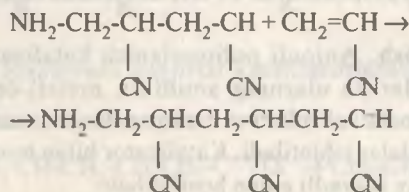
katalizator:



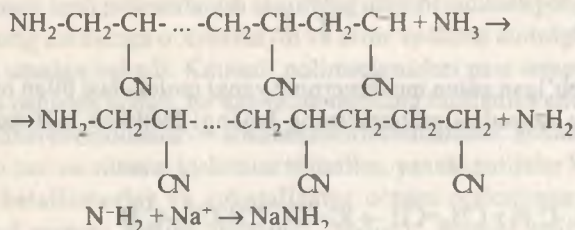
faol markazning hosil bo'lishi:



reaksiya zanjirining o'sishi:



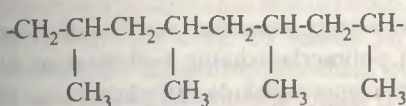
reaksiya zanjirining uzilishi:



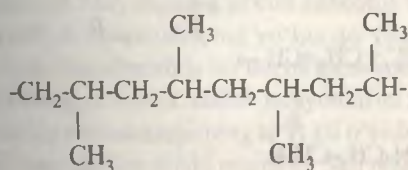
Monomer va katalizator konsentratsiyalarining oshib borishi bilan polimerlanish tezligi ham ortib boradi. So'nggi vaqtlarda katta ilmiy sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan metall — organik katalizator $\text{Al}(\text{S}_2\text{N}_5)_3$ ni nemis olimi Sigler topdi. Sigler etilennini trietilaluminium va tetraxloritan ta'sirida, odatdagi bosim va temperaturada polimerlab, yaxshi sifatli polietilen hosil qilishga muvaffaq bo'ldi. Anionli polimerlanish prosessidan, ayniqsa, italyan olimi J.Natta sigler katalizatorlarini ishlatib, izotaktik, ya'ni stereoregulyar tuzilishdagi

polimerni hosil qilgandan so'ng keng ko'lamda foydalaniladigan bo'ldi. Propilen va diolefinlardan metall-organik katalizatorlar ishtirokida sintez qilingan polimerlar to'g'ri chiziqli shakli va yuqori simmetrik tuzilishi tufayli kristall holatiga ko'proq o'tadi va ularning fizik hamda mexanik xossalari ataktik polimerlarnikiga qaraganda anchagina yaxshi bo'ladi. Ularning solishtirma og'irligi, suyuqlanish temperaturasi va mustahkamligi boshqa polimerlarnikidan yuqoriroq bo'ladi. Polipropilen, polibutilen va ba'zi polimerlar o'z fazoviy tuzilishiga qarab, izotaktik, sindiotaktik va ataktik polimer turlariga bo'linadi. Quyidagi bu uch polimerlarning fazoviy joylanishi tasvirlangan:

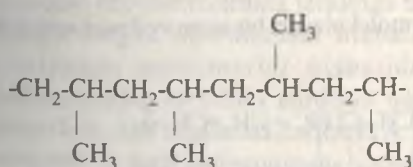
1. Izotaktik polipropilen:



2. Sindiotaktik polipropilen:

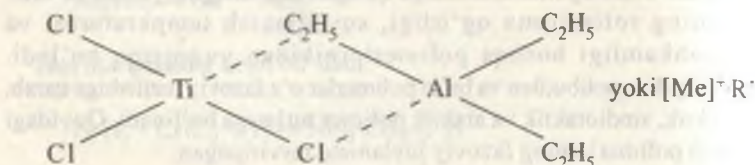


3. Ataktik polipropilen:

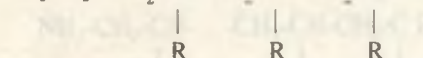
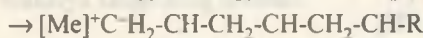
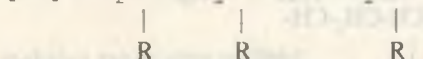
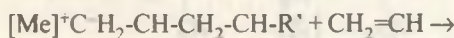
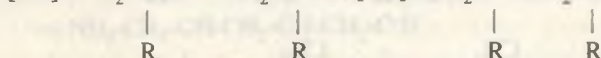
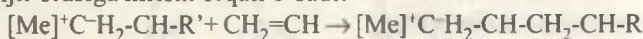


Izotaktik va sindiotaktik polimerlarda uchlamchi uglerod atomi yonidagi metil guruh hamma vaqt ma'lum masofada turadi va aniq fazoviy tuzilishda bo'ladi. Ataktik polimerda esa metil guruhlari tasodifiy, ya'ni fazoda ma'lum qoidalarga bo'ysunmagan holda joylashgan bo'ladi. Shuni ham aytish kerakki, alyuminiy-organik birikmalarining titan xloridlar bilan hosil qilgan kompleks birikmalardagina stereospetsifik

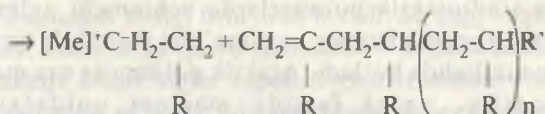
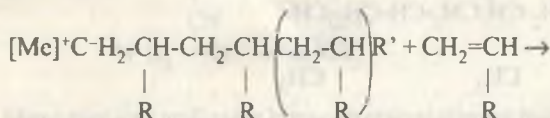
katalizatorlik xossalari bo'ladi. Hozirgi nazariyalarga ko'ra, bu kompleksning tuzilishi va barcha xossalari ma'lum emas. U quyidagicha tasavvur etiladi:



Qutblangan bu kompleks sirtiga monomer molekulari kelib joylashadi, natijada, anionli polimerlanishning faol markazi hosil bo'ladi. Polimer molekulasini monomer molekulasining katalizator bilan zanjir orasiga kirishi orqali o'sadi:



Polimer zanjiri monomer molekulasiga bir atom vodorod ioni o'tishi tufayli uziladi:



Bu holda polimerning uzilgan zanjiri uchida qo'sh bog' hosil bo'ladi. Katalizator sathida hosil bo'lgan yangi faol markaz polimer zanjirini yana o'stirib yubora oladi.

SOPOLIMERLANISH

Ikki va undan ortiq xil monomerning birgalikda polimerlanishi sopolimerlanish, hosil bo'lgan yuqori molekular modda esa sopolimer deb ataladi. Ikki xil monomerning sopolimerlanishini umumiy holda quyidagicha ifodalash mumkin:



Bu reaksiya monomer turlarini va ularning o'zaro nisbatini o'zgartirish yo'li bilan har qanday talablarga javob beradigan sopolimerlar sintez qilishga imkon beradi. Shuning uchun sopolimerlar ishlab chiqarish keng ko'lamda yo'lga qo'yilgan. Masalan, poliakrilonitril dimetilformamiddan boshqa narsada erimaydi va shuning uchun, undan sintetik tolalar tayyorlash ancha og'ir bo'ladi. Akrlonitrilning vinilxlorid bilan sopolimeri asetonda eriydi, akrilonitrilning itakon kislota bilan sopolimerida esa yaxshi bo'yalish xususiyati bor, shuning uchun sanoatda bu sopolimerlardan sintetik tola ishlab chiqarish keng yo'lga qo'yilgan.

Sopolimerlanishda bir necha monomerning ishtirok etishi polimer zanjirining o'sish va uzilish jarayonlarini murakkablashtirib yuboradi. Bu holda asosan zanjirning to'rt xil o'sish reaksiyasi va uch xil uzilish reaksiyasi davom etishi mumkin. Shu reaksiyalarning hammasi har xil tezlik bilan boradi. Natijada, reaksiya vaqtida monomerlarning konsentratsiyalari ham o'zgaradi, bu o'zgarishlar esa hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibiga ta'sir etadi, ya'ni sopolimer tarkibiga kirgan monomerlar nisbati polimerlanish oldidan tayyorlangan monomerlar nisbatidan farq qiladi. Odatda sopolimerlarning tarkibini aniqlash uchun bir necha usullardan foydalaniladi. Shu maqsadda dastlabki A va ζ monomerlar o'zaro har xil nisbatda va turli temperaturada sopolimerlarga aylantiriladi. Bu tajribalar natijasida reaksiyaning eng muhim ko'rsatkichlari r_1 va r_2 ya'ni sopolimerlanish konstantalari aniqlanadi. O'sayotgan A radikalning «o'z» monomeri A bilan birikishi «begona» monomer ζ bilan birikishiga qaraganda qanchalik sust bo'lsa, sopolimerlanish konstantasi ρ_1 ning qiymati ham shunchalik kam bo'ladi. ρ_1 va ρ_2 qiymatlarini aniqlash uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$\frac{a}{b} = \frac{[A] \cdot r_1 [A] + [B]}{[B] \cdot r_2 [B] + [A]}$$

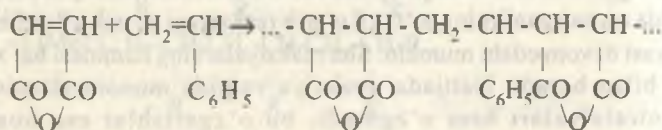
bu yerda:

A va V — monomerning dastlabki qiymatlari.

a va b monomerlarning polimer tarkibidagi qiymatlari.

r_1 va r_2 sopolimerlanish konstantalari yoki monomerlarning nisbiy faolligi.

Amalda ma'lum tarkibli sopolimerlar hosil qilish uchun monomerlarning o'zaro aniq nisbatlaridan — r_1 va r_2 koeffitsientlaridan foydalaniladi; ularning tajribada topilgan qiymatlarini hisobga olib, yuqoridagi tenglamani tadbiq etish ma'lum xossalarga ega bo'lgan sopolimerlar sintez qilish imkoniyatini beradi. Shuning uchun ham monomerlarning turini o'zgartirish yo'li bilan har qanday talabga javob bera oladigan polimer mahsulotlar hosil qilinishi mumkin. Sopolimerlanish reaksiyasining ajoyib xususiyatlaridan biri shuki, ba'zan yakka o'zi polimerlanmaydigan monomerlar ham bu reaksiyaga kirishib, yuqori molekular moddaga oson aylanadi. Malein anhidrid bilan stirolning birga polimerlanishi bunga misol bo'la oladi:



Ma'lumki, malein anhidridning tarkibida qo'sh bog' bo'lishiga qaramay, u yakka holda polimerlanmaydi. Shuni ham aytish kerakki. ko'pgina monomerlar o'zaro sopolimerlar hosil qilmay, ayrim holda polimerlanib, polimerlar aralashmasi hosil qilishi mumkin. Bunday aralash polimerlarni haqiqiy sopolimerdan farq qila bilish muhim ahamiyatga egadir. Polimerlar aralashmasini sopolimerdan farq qilish usullaridan biri, sopolimerni erituvchi moddalarda tekshirib ko'rishdan iborat. Agar sopolimer erituvchilarda polimerlarga qaraganda ko'proq erisa yoki yangi erituvchilarda erisa, demak, sopolimerlanish reaksiyasi to'g'ri amalga oshgan bo'ladi. Ammo sopolimerlanishning isbotlangan usuli sopolimerni eritmada fraksion tarzda cho'ktirishdir. Bu usulda ikki xil polimer toza holatda ajratib olinishi mumkin. Umuman sopolimerni oddiy polimerlar aralashmasidan farq qilishning yana bir

qancha usullari bor. Masalan, stirol va butadiyen sopolimerlanganda to'rsimon tuzilishdagi makromolekulalarning hosil bo'lishi sopolimer hosil bo'lganligini ko'rsatadi, chunki stirol va butadiyen ayrim-ayrim polimerlanib, to'rsimon makromolekulalar hosil qila olmaydi.

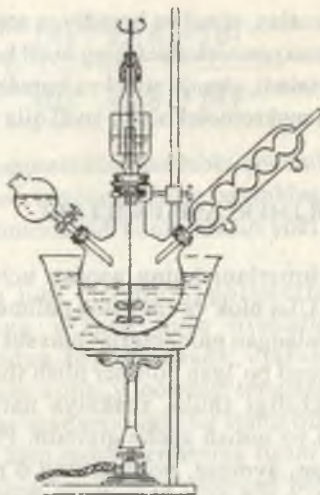
POLIMERLASH USULLARI

Hozirgi vaqtda polimerlanishning asosan uch xil texnologik usulidan foydalaniladi. Ular blok va emulsion polimerlash usullaridir. Blok polimerlashda tozalangan monomerlar maxsus idishlarda yaxlit holda polimerlanadi. Hosil bo'lgan polimer idish shakliga kiradi. Bu usulning asosiy kamchiligi shuki, reaksiya natijasida chiqqan (ekzotermik) issiqlikni yo'qotish ancha qiyindir. Polimer issiqlikni yaxshi o'tkazmasligidan, ayniqsa, polimerning o'rtasidagi issiqlik polimer zanjirini parchalab yuboradi va fizik-mexanik xossalarini pasaytiradi. Shuning uchun ham blok polimerlash usulidan stirol va metilmetakrilatdan tiniq organik shisha va ba'zi optik vositalar tayyorlashda foydalaniladi.

Lok polimerlash usuli, asosan, ikkiga bo'linadi. Ularning birida ham monomerni, ham polimerni erituvchi suyuqliklar ishlatiladi. Hosil bo'lgan polimer eritmasini lok sifatida ishlatish mumkin. Shuning uchun ham bu usul lok usuli deyiladi. Ikkinchisida muhit sifatida olingan erituvchi monomerni eritsa ham hosil bo'lgan polimerni erita olmaydi. Lok usulining asosiy kamchiligi hosil bo'lgan polimer molekular og'irligining kichikligi va ayniqsa, erituvchi moddalarning o'tga o'chligidir. Bundan tashqari, bu usul ishlab chiqarish texnologiyasini ancha qiyinlashtiradi. Lok usulidan, asosan, katalitik polimerlashda foydalaniladi. Emulsion polimerlash usuli istiqboli porloq usuldir. Bu usulda, birinchidan, reaksiya ortidagi temperaturada katta tezlik bilan boradi, ikkinchidan, hosil bo'lgan polimer yuqori sifatli bo'ladi; shu sababli, bu usul polimerlar olishning eng asosiy usulidir. Emulsion polimerlashda dispersion muhit, asosan suvdan iborat bo'lib, undan monomerning 7-50 foizgacha emulsiya tayyorlanishi mumkin. Ammo bunday emulsiyalar barqaror bo'lmaydi, emulsiyani barqaror qilish uchun esa emulgatorlar qo'shiladi. Emulgatorlar sifatida oleat, palmitat, laurat kislotalarning ishqoriy tuzlari ishlatiladi (28-rasm). Emulsion polimerlashda initsiatorlar sifatida suvda eruvchan persulfat,



28-rasm. Og'zi kavsharlanmagan ampula.



29-rasm. Qaytarma sovitgich, qorgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan kolba

perboratlar, vodorod, peroksidlar ko'p ishlatiladi. Polimerlanish jarayonining regulyatorlari sifatida, ya'ni muhitning vodorod ko'rsatkichi (rN) emulsiyaning barqarorligini oshiruvchi moddalar — bikarbonatlar, fosfatlar va asetat tuzlar ham qo'shiladi. Bunday polimerlanish natijasida polimerning suvdagi dispersiyasi, ya'ni lateks hosil bo'ladi. Emul-

sion usulining ikkinchi turi suspenszion usuli yoki «marvaridsimon» polimerlash usuli deyiladi. Bunday reaksiyalarning initsiatorlari sifatida monomerda eritilgan benzoil peroksid yoki diazobirikmalar ishlatiladi. Suspensziyaning barqarorligini oshirish uchun unga suvda eruvchi stabilizator — polivinil spirt yoki jelatina qo'shiladi. Hosil bo'lgan tomchi yoki «marvarid» larning o'lchami qorishtirgichning aylanish tezligiga bog'liqdir. Initsiator modda monomer tomchilari ichida bo'lgani uchun bunday polimerlanish deb qarash mumkin. Emulsion polimerlanishning reaksiyasi vaqtida chiqqan issiqlikni suv vositasida tortib olish mumkin. Ikkinchidan, tolqon yoki donalar tarzida hosil bo'lgan polimer sanoatda qayta ishlash uchun ko'p yengillik tug'diradi.

VAZIFALAR

1-vazifa. Metilmetakrilatning fotopolimerlanishi

Reaktiv va asboblari: haydalgan metilmetakrilat (30 g); 25 ml sig'imli ampulalar (6 dona), 150 vattli simobli elektr lampasi (1-dona).

6 ta ampulaga (29-rasm) 5 g dan metilmetakrilat solinadi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, shtativlarga o'rnatiladi va ularga

simobli lampaning nuri tushiriladi. Nurlantirish boshlangandan so'ng 2 soat o'tgach, 1-ampulaga, 4 soat o'tgach, 6-ampula ochiladi. Ampulani ochish uchun u sochiqqa o'ralib, kavsharlangan og'zi ohistalik bilan egovlanadi. Ampulalar ichidagi narsa oldin tortib qo'yilgan kosalariga solinib vakuum — quritgich shkafda 30°C da quritiladi-da, chiqqan polimer miqdori tortib ko'riladi.

1-topshiriq. Metilmetakrilat fotopolimerlanish reaksiyasining optimal vaqti aniqlansin.

2-topshiriq. Chiqqan polimer miqdori aniqlansin va polimerlanish prosessining kinetik egri chizig'i chizilsin.

2-vazifa. Polimerlarning xossalari bilan monomerlarning tuzilishi orasidagi bog'lanishni aniqlash

Reaktiv va asboblari: haydalgan metilmetakrilat (10 g), haydalgan butilmetakrilat (10 g), benzoil peroksid (0,1 g); 25 ml sig'imli ampulalar (2 dona), suv termostati (1 dona)

Ampulalarning biriga 10 g metilmetakrilat va 0,05 g benzoil peroksid, ikkinchisiga 10 g butilmetakrilat va 0,05 g benzoil peroksid solinadi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, suv termostatiga qo'yiladi-da, 80°C da 6 soat qizdiriladi. Ampulalar termostatidan vaqt-vaqti bilan olinib, reaksiyon massaning oqish nuqtasi belgilanadi-da, monomerning polimerlanish tezligi kuzatiladi.

1-topshiriq. Butilmetakrilatning va metilmetakrilatning polimerlanish tezliklari bir-biriga solishtirilsin va ular orasidagi farqning sabablari tushuntirilsin.

2-topshiriq. Polimerlanishning shishalanish yoki yumshash temperaturasi aniqlansin va ularning hosil bo'lish reaksiyalarining tenglamasi yozilsin.

3-vazifa. Polibutilmetakrilatning molekular massasini initsiator miqdoriga bog'liqligini aniqlash

Reaktiv va asboblari: haydalgan butilmetakrilat (50 g), benzoil peroksid (0,95 g); 50 ml sig'imli ampulalar (5 dona), suv hammomi (1 dona).

Beshta ampulaga 10 g butilmetakrilat solinadi va ularning ustiga har xil miqdorda (birinchi ampulaga 0,05 g, ikkinchisiga — 0,75 g, uchunchisiga — 0,125 g, to'rtinchisiga — 0,2 g, beshinchisiga — 0,5 g) benzoil peroksid qo'shiladi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, ular suv hammomiga qo'yiladi-da, 80°C da 2 soat qizdiriladi. Hosil bo'lgan polibutilmetakrilatning o'z monomeridagi eritmasi biror modda vositasida cho'ktiriladi va qancha miqdor polimer chiqishi aniqlanadi.

1-topshiriq. Polibutimetakrilatning polimerlanish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.

2-topshiriq. Barcha polimer namunalari 0,2% li eritmalarining solishtirma qovushoqligi aniqlansin va solishtirma qovushoqligi bilan initsiator miqdori orasidagi bog'lanishni ko'rsatuvchi grafik chizilsin.

4-vazifa. Stirolning initsiator ishtirokida polimerlanishini tekshirish

Reaktiv va asboblari: haydalgan stirol (30 g), benzoil peroksid (0,6 g), benzol (250 ml), benzin (250 ml), 50 ml sig'imli, yassi tubli kolba (1 dona), 25 ml sig'imli ampulalar (6 dona), termoregulyatorli suv termostati (1 dona), 100-120 ml sig'imli stakanlar (6 dona), shisha tayyoqchalar (6 dona).

50 ml sig'imli kolbaga 30 g stirol 0,6 g benzoil peroksid solinadi. Hosil bo'lgan eritma 6 ta ampulaga bab-baravar qilib solinadi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, ular 80°C gacha qizdirilgan suv termostatga qo'yiladi. Ampulalar shu temperaturada tutib turilib, 30 minut o'tgach, 1-ampula 50, 80, 100, 120 va 180 minut o'tgach, tegishli 2, 3, 4, 5 va 6-ampulalar ochiladi. Ampulalarda hosil bo'lgan polimerlar namunasi 15-30 ml benzolda eritilib, unga cho'ktiruvchi modda — benzindan 30 ml solinadi-da, polimer qayta cho'ktiriladi. Cho'ktirilgan polimer suyuqlikdan silqitib ajratilgandan so'ng, bir necha marta benzin bilan yana chayiladi va 30-40°C da vakuum — quritgich shkafda og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

1-topshiriq. Har qaysi ampuladan chiqqan polimerning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Chiqqan polimerning benzoldagi 0,2% li eritmasining solishtirma qovushoqligi va har qaysi polimerning molekular massasi aniqlansin.

3-topshiriq. Chiqqan polimerning molekular massasi va miqdori bilan polimerlanish vaqti orasidagi bog'lanishni ko'rsatuvchi grafik chizilsin.

5-vazifa. Stirolning initsiator va erituvchi ishtirokida polimerlanishini tekshirish

Reaktiv va asboblari: haydalgan stirol (30 g), benzoil peroksid (1,2 g), benzol (120 g), benzin (500 ml), 25 ml sig'imli ampulalar (6 dona), suv termostati (1 dona), 150-200 ml sig'imli stakan (6 dona), chinni kosacha (6 dona), 100 ml sig'imli yassi tubli kolba (1 dona).

Kolbaga 30 g stirol va 120 g benzol solinib, unda 1,2 g benzoil peroksid eritiladi. Hosil bo'lgan eritma 6 ta ampulaga teng qilib solinadi. Ampulalarning og'zi kavsharlanadi va 60°C gacha qizdirilgan suv termostatga qo'yiladi. Ampulalar shu temperaturada qizdirilib, 40 minut o'tgach, 1-ampulaga 60, 90, 150, 240 minut o'tgach, 2, 3, 4, 5 va 6-ampulalar ochiladi. Qulaylik uchun ampulalarning og'zi kesib ochiladi va hosil bo'lgan polimer eritmasi shisha tayyoqcha bilan qorishtirilib, 80 ml benzinli stakanga quyiladi. Bunda benzinda erimaydigan polistirol cho'kmasi hosil bo'ladi. Polimer eritmadan silqitish yo'li bilan ajratiladi-da, benzin bilan birga necha marta yuvilib, tortilgan kosachaga olinadi va 60 - 80°C da vakuum — quritgich shka'fida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

1-topshiriq. Har bir ampuladan chiqqan polimerning og'irligi aniqlansin.

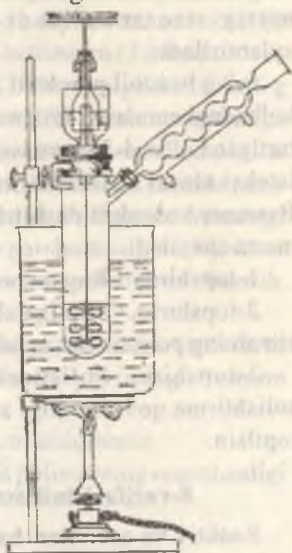
2-topshiriq. Polimer namunalarining molekular massasi osmotik usul bilan aniqlansin.

3-topshiriq. Polimerning molekular massasi va unumini polimerlanish vaqtiga bog'liqligini ko'rsatuvchi grafik chizilsin.

**6-vazifa. Akrilonitrilning
oksidlanish —
qaytarilishi polimerlanishi**

Reaktiv va asboblari: haydalgan akrilonitril (10 g), ammoniy persulfat (0,3 g), natriy — tiosulfat (0,2 g), 500 ml sig'imli, uch og'izli, qaytarma sovutgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiyon kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona), Bunzen kolbasi bor Byuxner voronkasi (1 dona).

Kolbada 40 ml suv, 0,3 g ammoniy persulfat va 0,2 g natriy tiosulfatdan iborat eritma tayyorlanadi. Eritmaga 10 g akrilonitril qo'shiladi va mexanik qorgich bilan qorishtirib turilgani holda 60°C li suv hammomida 4 soat qizdiriladi (30-rasm). Hosil bo'lgan polimer kukuni cho'ktiriladi, Byuxner voronkasida filtrlanib, sulfid ioniga nisbatan salbiy



30-rasm. Qaytarma sovutgich va qorgich bilan jihozlangan reaksiyon probirka

reaksiya berguncha iliq suv bilan chayiladi. Poliakrilonitril 60°C li quritish shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha saqlanadi.

1-topshiriq. Polimerning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Polimer tarkibidagi nitril guruhlar miqdori gidrolizlash yo'li bilan topilsin.

3- topshiriq. Ammoniy persulfat bilan natriy tiosulfat orasida bo'ladigan reaksiyalarning va polimerlanish reaksiyasining tenglamalari yozilsin.

7- vazifa. Stirolning oksidlanish — qaytarilishi polimerlanishi

Reaktiv asboblari: stirol (20 g), benzoil peroksid (0,1 g), temir ammoniyli tuz (0,1 g), glyukoza (0,1 g), natriy steafat (1 g), natriy pirofosfat (0,1 g), 500 ml sig'imli, uch og'izli, qaytarma sovutgich, qorgich tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona) suv hammomi (1 dona), 100°C li termometr (1 dona).

Reaksiya kolbaga 40-50°C gacha isitilgan suvdan 40 ml, temir-ammoniyli tuzdan 0,1 g, 0,1 g glukoza, 0,1 natriy pirofosfat va 1 g natriy stearat solinadi-da, to'la aralashtirilib, emulsiyaga aylantiriladi.

0,1 g benzoil peroksid 20 g stirolga eritilib, hosil bo'lgan eritma kolbadagi emulsiya ustiga quyiladi va 40°C da to'xtovsiz aralashtirib turilgan holda, 4-5 soat davomida polimerlanadi. Hosil bo'lgan polimer lateksi xlorid kislotasi vositasida parchalanadi, cho'kkan polimer esa Byuxner voronkasida filtrlanib, disstillangan suv bilan birga necha marta chayiladi.

1-topshiriq. Chiqqan polimerning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Oksidlanish — qaytarilish polimerlanishi jarayonida stirolning polistirolga aylanish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.

3-topshiriq. Polistirolning benzoldagi 0,5% li eritmasining solishtirma qovushoqligi aniqlansin va molekular massasi hisoblab topilsin.

8-vazifa. Vinilasetatning emulsion polimerlanishi

Reaktiv va asboblari: haydalgan vinilasetat (10 g), natriy oleinat (1,5 g), kaliy persulfat (0,2 g), natriy metabisulfat 0,06 g, distillangan suv (60 ml); 250 ml sig'imli, uch og'izli, qaytarma sovutgich, qorgich, tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona).

Reaksiyon kolbaga distillangan suvdan 60 ml, 1,5 g natriy oleinat solinib, obdon aralashtiriladi va unga 0,2 g kaliy persulfat, 0,06 g natriy metabisulfat qo'shib, suv hammomida 60-65°C gacha istiladi. Shundan so'ng, reaksiyon kolbaga haydalgan vinilasetatdan tomchilatma voronka vositasida 10 g tushiriladi va reaksiya yana 4-5 soat davom ettiriladi. Reaksiya oxirida kolbaga natriy xlorid eritmasi solinadi va uning yordami bilan emulsiya parchalanib, hosil bo'lgan polivinilasetat ajratib olinadi. Bu polimer issiq suv bilan uch-to'rt marta chayiladi va 50°C li quritgich shkafda 4-5 soat davomida quritiladi.

1- topshiriq. Vinilasetatning polimerlanib, polivinilasetatga aylanish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.

2- topshiriq. Polimerning asetondagi 0,5 % li eritmasining solishtirma qovushoqligi va molekular massasi topilsin.

9- vazifa. Metilmetakrilatning suspenszion polimerlanishi

Reaktiv va asboblari: haydalgan metilmetakrilat (10 g), ammoniy persulfat (1 g), distillangan suv (100 ml); 200 ml sig'imli, uch og'izli, qaytarma sovutgich, qorgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiyon kolba (1 dona), Bunzen kolbasi va Byuxner voronkasi (1 donadan), 100°C li termometr (1 dona), suv hammomi (1 dona).

Reaksiyon kolbaga distillangan suvdan 100 ml quyilib, unda 1 g ammoniy persulfat eritiladi. Reaksiyon kolba 80°C li suv termostatiga joylashtirilgach, unga tomchilatma voronkadan 10 g metilmetakrilat tomiziladi-da, qizdirish 5-6 soat davom ettiriladi. Kolba ichida hosil bo'lgan polimer-polimetakrilat emulsiya holidagi bo'lgani uchun unga natriy xloridning 10% li eritmasidan solib parchalanadi va Byuxner voronkasida filtrlanadi, distillangan suv bilan bir necha marta chayilib, so'ngra 40-60°C da quritiladi.

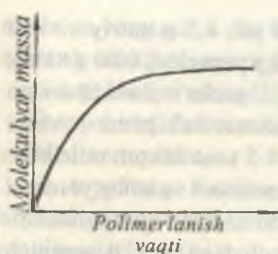
1-topshiriq. Ammoniy persulfatning ahamiyati tushuntirilsin va metilmetakrilatning polimerlanish reaksiyasining hamma bosqichlaridagi tenglamalari yozilsin.

2-topshiriq. Chiqqan polimerning miqdori aniqlansin.

3-topshiriq. Har xil organik erituvchilarda polimerning eruvchanligi aniqlansin.

10 - vazifa. Butilmetakrilatning munchoqsimon polimerlanishi

Reaktiv asboblari: haydalgan butilmetakrilat (10 g), benzoil peroksid (0,2 g), polivinil spirt (0,2 g), distillangan suv (60 ml); ikki



31-rasm. Polimer molekular ogirligining polimerlanish vaqtiga bog'liqlik grafifi

og'izli, uzunligi 300 mm, diametri esa 40 mm bo'lgan qorgich va qaytarma sovutgich bilan jihozlangan reaksiy probirka (1 dona), suv hammomi (1 dona).

Reaksiy probirkaga 10 g butilmeta-krilat, 0,2 g benzoil peroksid, 0,2 g polivinil spirt va 60 ml distillangan suv solinib, ular aralashtira boshlanadi (31-rasm). Qorgich parragi monomer tomchilari butun suyuqlik hajmiga bir tekis taqsimlanadigan darajada tezlik bilan aylantiriladi. Reaksiy probirkadagi moddalar suv hammomida 80°C da 4 soat qizdiriladi. Hosil

bo'layotgan polimerning solishtirma og'irligi suvning solishtirma og'irligidan ko'proq bo'lgani uchun, polimer probirka tubida, munchoqlar tarzida yig'iladi, ana shundan so'ng reaksiya tugagan bo'ladi; qorgich ham to'xtatiladi. Biroq reaksiya davomida qorgichni ko'p vaqt to'xtatib qo'yish yaramaydi, aks holda, munchoqsimon polimer bo'laklari qorgichga yopishib qolishi mumkin. Reaksiya davomida qorgichni bir me'yordagi tezlik bilan aylantirish katta ahamiyatga ega.

Qorgichning tezligi pasaysa, polimer bo'lakchalari yiriklashadi va aksincha, qorgichning tezligi ortsa, polimer bo'lakchalari maydalashadi. Olingan munchoqsimon polibutimetakrilat Byuxner voronkasida filtrlanadi, sovuq suv bilan yuviladi va havoda quritiladi.

1- topshiriq. Reaksiy aralashmaning hamma komponentlarining formulalari yozilsin.

2- topshiriq. Chiqqan polimerning miqdori aniqlansin.

3- topshiriq. Polimerning bir necha moddalarda eruvchanligi o'rganilsin.

11- vazifa. Butadiyenning natriy metali ishtirokida polimerlanishi

Reaktiv va asboblari: butadiyen (ballon), natriy metali (sim), etil spirt (100 ml); 100 ml sig'imli ampula (1 dona), chinni kosacha (1 dona), suv termostati (1 dona), Dyuar idishi (1 dona).

Quruq muz bilan asetona aralashmasi to'ldirilgan Dyuar idishida 100 ml sig'imli ampula — 20°C gacha sovutilib, butadiyenni kondensatlash reaksiyasi amalga oshiriladi, so'ngra ampulaga 3-4 sm

uzunlikdagi yupqa metall — natriy simi tushiriladi-da, ampulaning og'zi kavsharlab qo'yiladi. Og'zi kavsharlangan ampula suv termostatiga joylashtirilib, 40°C da 10 soat qizdiriladi. Ampula sindirilib, hosil bo'lgan polibutadiyen olinadi va natriy metalidan tozalash uchun etil spirt bilan bir necha marta yuviladi.

1-topshiriq. Butadiyenning polimerlanish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.

2-topshiriq. Polimerning benzoldagi 2% li eritmasiga etil yoki metil spirt qo'shib, polimer cho'ktirilsin va 50°C da vakuum — quritgich shkafda quritilib, undagi qo'sh bog'lar soni aniqlansin.

12- vazifa. Akrilonitrilning natriyamid ishtirokida polimerlanishi

Reaktiv va asboblari: haydalgan akrilonitril (5 g), suyuq ammiak (ballonda), natriy (0,03 g), ammoniy xlorid (0,5 g), ikki og'izli, uzunligi 33 mm, diametri esa 40 mm bo'lgan qorgich va qaytarma sovutgich bilan jihozlangan reaksion probirka (1 dona), Bunzen kolbasi va Byuxner voronkasi (1 dona), chinni kosacha (1 dona).

Reaksion probirka quruq muz bilan aseton aralashmasida - 70°C gacha sovutilgan Dyuar idishiga tushiriladi va unga ballondan 40-45 ml ammiak quyiladi. Qorgich aylanib turgani holda, probirka ichiga yangi qirqilgan natriydan 0,03 g tashlanadi va natriyamid hosil bo'lguncha, qorgich to'xtatilmaydi. Oradan 20-25 minut o'tgach, reaksion probirkaga yangi haydalgan akrilonitrildan 5 g quyiladi va polimerlanish reaksiyasining tugallanishi 30 minut davomida kuzatib boriladi. Reaksion probirkada hosil bo'lgan poliakrilonitrilni ajratib olish uchun, suyuq ammiak bug'latiladi. Probirkadagi ammiak kamaygan sari, eritma holatidagi polimer cho'ka boshlaydi. Shundan so'ng polimerga ammoniy xloridning eritmasidan 0,5 g solinib, natriyamid parchalanadi va polimer distillangan suv bilan bir necha marta yuvilgandan so'ng, Byuxner voronkasida filtrlanib, chinni kosachaga solinadi-da, 40-50°C li shkafda quritiladi.

1- topshiriq. Poliakrilonitrilning dimetilformamiddagi 0,5% li eritmasining solishtirma qovushoqligi aniqlansin va uning molekular massasi hisoblab topilsin.

2- topshiriq. Chiqqan polimerning miqdori topilsin va anionli polimerlanishda sodir bo'lgan hamma reaksiyalarning tenglamalari yozilsin.

13-vazifa. Butadiyenning akrilonitril bilan emulsion sopolimerlanishi

Reaktiv va asboblari: butadiyen (ballonda) (15 g), haydalgan akrilonitril (15 g), polivinil spirt (1 g), natriy asetat (1 g), ammoniy persulfat (0,5 g), natriy metabisulfat (0,2 g), distillangan suv (120 ml); uch og'izli, 300 ml sig'imli, qaytarma sovutgich, qorgich va termometr bilan jihozlangan reaksion kolba (1 dona), Bunzen kolbasi va Byuxner voronkasi (1 donadan).

Reaksion kolbaga 120 ml suv, 1 g polivinil spirt, 1 g natriy asetat, 0,5 g ammoniy persulfat va 0,2 g natriy metabisulfat solinib, to'liq aralashtiriladi-da, emulsiyaga aylantiriladi. Aralashma suv va muz bilan sovutilgandan so'ng, kolbaga 15 g akrilonitril va 15 g butadiyen solinib, kolba berkitiladi va 50°C li suv hammomida isitiladi. Bunday reaksiyaning tezligi qorgich harakatiga bog'liq bo'lib, 10-11 soat davom etadi. Polimerizatsiya tamom bo'lgandan so'ng, kolba sovutilishi va so'ngra ochilishi lozim. Ochiq kolba asta-sekin isitilib, reaksiyaga kirishmagan butadiyen uchirib yuboriladi va hosil bo'lgan sopolimer lateksi 10-15 ml sirka kislota quyib cho'ktiriladi, so'ngra Byuxner voronkasida filtrlanadi, distillangan suv bilan bir necha marta yuviladi-da, 50°C li vakuum — quritgich shkafda quritiladi.

1- topshiriq. Hosil bo'lgan sopolimerning miqdori aniqlansin.

2- topshiriq. Sopolimerdagi azot miqdori Keldal usulida aniqlanib, sopolimerlangan monomerlar miqdori topilsin.

3- topshiriq. Sopolimerning organik eritmalarda eruvchanligi tekshirilsin va polibutadiyen hamda poliakrilonitrilning eruvchanliklari bilan taqqoslansin.

14- vazifa. Metilmetakrilatning stirol bilan sopolimerlanishi

Reaktiv va asboblari: haydalgan metilmetakrilat (5 g), haydalgan stirol (20 g), ammoniy persulfat (0,75 g), distillangan suv (100 ml), polivinil spirt (1 g), natriy xloriding 10% li eritmasi (50 ml); uch og'izli, 300 ml sig'imli, qorgich, qaytarma sovutgich, tomchilatma voronka bilan jihozlangan kolba (1 dona) 100°C li termometr (1 dona), suv hammomi (1 dona), Byuxner voronkasi va Bunzen kolbasi (1 dona).

Kolbaga 1 g polivinil spirt bilan 100 ml distillangan suv solib aralashtiriladi. Hosil bo'lgan eritmaga 0,75 g ammoniy persulfat qo'shib, 80°C gacha qizdiriladi va kolbaga tomchilatma voronkada tayyorlangan 5 g metilmetakrilat bilan 20 g stirol aralashmasi asta-sekin quyiladi. Boshlangan reaksiya 5 soat davom ettiriladi va hosil bo'lgan emulsiya sopolimer to'la cho'kkuncha natriy xloridning 10% li eritmasi bilan

parchalanadi. Sopolimer Byuxner voronkasida filtrlanib, distillangan suv bilan bir necha marta yuviladi va 40-50°C shkafda quritiladi.

1-topshiriq. Sopolimer benzolda eritilib, metil spirt bilan fraksion cho'ktirilsin. Fraksiyalarning tarkibidagi murakkab efir guruhlari gidrolizlash yo'li bilan aniqlansin.

2-topshiriq. Tekshirish natijalari asosida polimerning egri chizig'i chizilsin (ordinatalar o'qiga cho'ktiruvchi moddaning ml hisobidagi miqdori, absissalar o'qida esa cho'kkan polimerning foiz hisobidagi miqdori qo'yiladi).

15-vazifa. Kaprolaktamning tuz ishtirokida polimerlanishi

Reaktiv va asboblari: kaprolaktam (25 g), tuz (geksametilendiaminadipat) (0,5 g), inert gaz (azot yoki karbonat anhidrid) (ballonda); uch og'izli, 100 ml hajmli termometr, qorgich, qaytarma sovgich bilan jihozlangan kolba (1 dona), chinni idish (1 dona).

Kolbaga 25 g e-kaprolaktam, 0,5 AG tuzi va 2,5 ml distillangan suv solinadi. Qorgich vaqti-vaqti bilan ishga solinib, reaksiya massa 100-110°C li qum yoki moy hammomida isitiladi. Reaksiya boshlangandan 1,5 soat o'tgach, taxminan 2 g namuna olinadi. So'ngra harorat 2 soat davomida 260°C gacha ko'tariladi va har 0,5 soatda namuna (taxminan 2 g dan) olib turiladi, olingan namunalardan krezolda 0,5% li eritmalar tayyorlanib, ularning qovushoqligi aniqlanadi. Bu reaksiyada yuqori haroratda oksidlanuvchi moddalar ishtirok etganligidan, reaksiya kolbaga inert gaz, ya'ni azot yoki karbonat anhidrid yuborib turilishi lozim.

1-topshiriq. Kaprolaktamning AG tuzi ishtirokida polimerlanish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.

2-topshiriq. Namuna uchun olingan polimerlarning krezoldagi 0,5% li eritmalarining solishtirma qovushoqligi aniqlansin va ularning vaqtga qarab o'zgarishi grafik tarzda ifodalansin.

16-vazifa. Alifatik poliuretanlar sintezi

Reaktiv va asboblari: haydalgan geksametilendiizotsianat (20 g), dietilenglikol (11 g), xlorbenzol (240 g); uch og'izli, 500 ml sig'imli, qorgich va qaytarma sovgich bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), suv bug'i vositasida haydash uchun kolba (1 dona), kondensatni yig'ish uchun kolba (1 dona), bug' hosil qilish kolbasi (1 dona), chinni idish (1 dona).

Qorgich ishlab turgan reaksiya kolbaga 20 g geksametilendiizotsianat, 240 g xlorbenzol va 11 g dietilenglikol solinib, 6 soat to'xtovsiz

qaynatiladi. So'ngra reaksiya massa bug' vositasida haydash idishiga solinib, ortiqcha xlorbenzol haydaladi. Hosil bo'lgan poliuretan chinni idishga solinib, suvdan dekantatsiya yo'li bilan ajratiladi va 80°C li vakuum — quritgich shkafda quritiladi.

1- topshiriq. Poliuretan hosil bo'lish reaksiyasining tenglamalari yozilsin va uning miqdori aniqlansin.

2- topshiriq. Polimerning shishalanish va oquvchanlik haroratlari konsistometr yordami bilan aniqlansin.

3- topshiriq. Poliuretanning bir necha erituvchilarda eruvchanligi o'rganilsin.

3-jadval

**Polimerlanuvchi ba'zi monomerlarning
fizik-kimyoviy xossalari**

Nomi	Formulasi	Molekular massasi	Solish-tirma og'irligi, g/sm ³	Suyuqlanish harorati, T _c , °C	Qaynash harorati, T _c	Sindirish ko'rsatkichi, n _D ²⁰	Suvda eruvchanligi
1	2	3	4	5	6	7	8
Akril kislota	$\text{CH}=\text{CH}_2$ COOH	72,06	1,0487	13	141	1,4210	er
Akrilonitril	$\text{CH}=\text{CH}_2$ CN	53,06	0,8060	-84	77,3	1,3911	ke
Butadien-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-$ $-\text{CH}=\text{CH}_2$	54,09	0,6274 ¹⁵	-108,9	-4,41	1,4293 ²⁵	em
n-Butilmetakrilat	COOC_4H_9 $\text{C}=\text{CH}_2$ CH_3	142,19	0,894	-76	163	1,421	em
Vinilasetat	$\text{CH}=\text{CH}_2$ OCOCH_3	86,05	0,9342	-100,2	72,32	1,3953	ke
Vinilbutil efir	$\text{CH}=\text{CH}_2$ OC_4H_9	100,10	0,7795	-92	93,8	1,4022	ke
Vinilidenxlorid	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	96,95	1,2129	-122,5	31,8	1,4246	em
Vinilidenftorid	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	64,04	1,030 ²⁶	-117	84		em
Vinilxlorid	$\text{CH}=\text{CH}_2$ Cl	62,50	0,908	-160,5	13,8	1,380 ⁽¹⁵⁾	ke

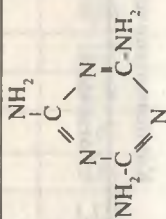
1	2	3	4	5	6	7	8
Vinil- florid	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	46,04			-72,2		em
Vinil- etil efir	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	72,10	0,7533	-115	35,72	1,3768	ke
Izopren	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	69,11	0,6805	-146,7	32,6	1,4216	cm
Metak- ril kislota	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	86,09	1,0153	16	161,0	1,4314	er
Metil- akrilat	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	86,09	0,9735°		80,2	1,4117	em
Metilme- takrilat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	100,11	0,945	-48	101	1,4162	ke
α-Metil- stirol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	118,17	0,908	-22	162	1,5330	em
Etilen oksidi	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	44,05	0,887 ⁽⁷⁾	-111,3	13,5 ⁽⁷⁴⁷⁾	1,3596	er
Propilen	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	42,04	0,610 ⁽⁴⁷⁾		-47,7	1,3623	ke
Stirol	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	104,14	0,9060	-30,63	145,2	1,5469	em
Tetra- floretilen	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	100,02	1,519 ⁷⁶	-142,5	-76,3	-	er
Xloro- pren	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}- \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	88,54	0,9583		59,4	1,4583	em
Etilen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28,05	0,5699 103,9	-169,4	103,7	1,363 ¹⁰⁰	ke
Etil- metakril- at	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	114,14	0,9106	-75	118,2= 118,9	1,4147	em

Ba'zi monomerlarning sopolimerlanish konstantalari

Birinchi monomer	Ikkinchi monomer	r_1	r_2
Akrilonitril	Butadiyen	0,25	0,33
Akrilonitril	Vinilidenxlorid	0,91	0,37
Akrilonitril	Vinilxlorid	3,28	0,02
Akrilonitril	Metilakrilat	0,67	1,26
Akrilonitril	Metilmetakrilat	0,15	1,20
Vinilasetat	Akrilonitril	0,061	4,05
Vinilasetat	Vinilbromid	0,35	4,5
Vinilasetat	Vinilxlorid	0,23	1,68
Vinilasetat	Vinilidenxlorid	0,0	3,6
Vinilasetat	Metilakrilat	0,1	9
Vinilasetat	Metilmetakrilat	0,015	20
Vinilxlorid	Vinilidenxlorid	0,31	3
Metilmetakrilat	Akrilonitril	1,2	0,15
Metilmetakrilat	Butadiyen	0,25	0,75
Metilmetakrilat	Vinilidenxlorid	1	1
Metilmetakrilat	Metakrilonitril	0,67	0,65
Metilmetakrilat	Stirol	0,46	0,52
Stirol	Akrilonitril	0,40	0,04
Stirol	Akril kislota	0,15	0,25
Stirol	Butadiyen	0,78	1,39
Stirol	Vinilxlorid	17	0,02
Stirol	Vinilidenxlorid	2,00	0,14
Stirol	Vinilpiridin	0,55	1,135
Stirol	Metakrilonitril	0,30	0,16
Stirol	Metilakrilat	0,747	0,182
Stirol	Metilmetakrilat	0,520	0,460
Stirol	Metakril kislota	0,15	0,7

Kondensatlanuvchi ba'zi monomerlarning fizik-kimyoviy xossalari

Nomi	Formulasi	Molekular og'irligi	Qolish-tirma og'irligi, g/sm ³	Suyuqlanish harorati, T _s °C	Qaynash harorati, T _b °C	Sindirish ko'rsatkichi	Suvda eruvchanligi
1	2	3	4	5	6	7	8
Glutar kislota	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	132	-	97,5	302	-	er
Adipin kislota	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	146	-	153	256/100 mm	-	em
Pimelin kislota	HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	160	-	15,5	212/10 mm	-	ke
Probka kislota	HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	174	-	140	-	-	em
Azelain kislota	HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH	188	-	106,5	287/100 mm	-	em
Sebatsin kislota	HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	202	-	134,5	294/100 mm	-	em
Ftal kislota	HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	166,4	-	191	-	-	em
Izofthal kislota	HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	166,14	-	348,5	-	-	ke
Terftal kislota	HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	166,14	-	-	-	-	em
Ftal anhidrid	O-CO-C ₆ H ₄ -CO	148	-	130,8	284,5	-	ke
Etilenglikol	HOCH ₂ CH ₂ OH	62,07	1,1088	-12,3	197,2	1,4318	er
Trimetilenglikol	HO(CH ₂) ₃ OH	76,09	1,052	-	214	1,4377	er
Tetrametilenglikol	HO(CH ₂) ₄ OH	90,12	1,020	16	235	1,4398	er
Geksametilenglikol	HO(CH ₂) ₆ OH	118,16	0,967	42	250	-	er
Glycerin	HO-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OH	92,09	1,2600	18,6	290	1,4729	er

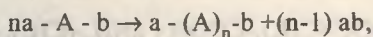
1	2	3	4	5	6	7	8
Diethylglitol	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O})$	106,12	1,1177	-6,5	244,5	1,4472	er
Pentayeritrit	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	136,15	-	253	726/30 mm	-	ke
Etilendiamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	60,11	0,962	8,5	116,5	1,4473	er
Trimetilendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	74,13	0,884	-23,5	135/738 mm	-	-
Tetrametilendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	88,15	0,877 ⁽²⁵⁾	-	160	1,4499	er
Pentametilendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	102,18	0,916 ⁽⁶⁾	27	179	-	-
Geksametilendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	116,20	-	9	204	-	er
Aminokapron kislota	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	131	-	202	laktam	-	er
Kaprolaktam	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CO}$	113	-	68	139/12 mm	-	er
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94	1,071 ⁽²⁵⁾	42	181	1,5425	ke
o-Krezol	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	108	1,0415 ⁽²⁵⁾	30,8	191	1,5443	em
m-Krezol	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	108	1,0341	11,9	202,2	1,5432 ⁽²⁵⁾	em
p-Krezol	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	108	1,034 ⁽¹⁵⁾	34,8	202,1	1,536 ⁽¹⁷⁾	em
Mochevina	$\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$	60	1,335	132,7	-	-	er
Tiomochovina	$\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$	76	1,405	180	-	-	er
Melamin	NH_2 	126	1,573	250	-	-	em

III BOB

POLIKONDENSATLANISH

Bir necha molekulaning suv, spirt, ammiak, xlorid kislota va shunga o'xshash moddalar ajralib chiqishi tufayli birikib, yuqori molekular birikmalar hosil qilish reaksiyasi polikondensatlanish, deb ataladi.

Polikondensatlanish natijasida olingan polimerlarning elementar tarkibi (past molekular moddalar ajralib chiqqanidan) reaksiya uchun olingan monomerlar tarkibidan farq qiladi. Bunday reaksiyaga kirisha oladigan monomerlar tarkibidagi ikki xil funksional guruhlar o'zaro reaksiyaga kirishadi va molekula qoldiqlarini bir-biriga ulaydi. Polikondensatlanish reaksiyasi tarkibida ikki xil funksional guruh bo'lgan moddalar yoki ikkita funksional guruhli bir necha moddalar kira olishi mumkin. Agar bir moddaning ikki xil funksional guruhi o'zaro reaksiyaga kirishib, polimer hosil qilsa, bunday reaksiya gomopolikondensatlanish deyiladi. Bu jarayon quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalanishi mumkin:



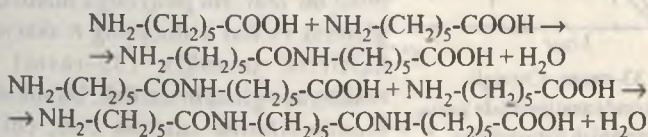
bu tenglamada:

A — monomer modda.

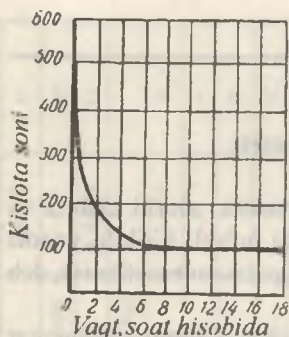
a va b — monomer moddaning funksional guruhlari.

ab — hosil bo'lgan kondensat.

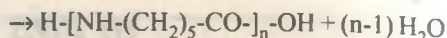
Bunday reaksiyaga aminokislotalar, aminospiirtlar, oksikislotalarning polikondensatlanishi misol bo'la oladi. Masalan, aminokapron kislotadan polikaprolaktamning hosil bo'lishini ko'rib chiqaylik:



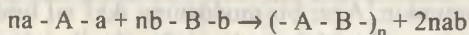
Bu umumiy tarzda quyidagicha yoziladi:



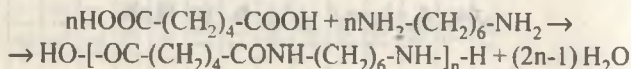
32-rasm. Glitserin bilan ftal angidridning polikondensatlanish kintik egri chizig'i



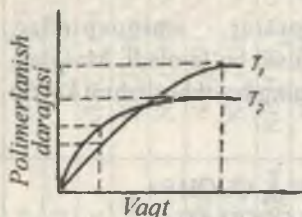
Har qaysi elementlar reaksiya natijasida ikki xil funksional guruh barqaror oraliq moddalar hosil qiladi. Bu oraliq moddalarni reaksiya sferasidan ajratib olish mumkin. Polimer molekulasining o'sishi esa, yuqorida ko'rsatilganidek, faqat yangi molekularlar biriktirilishi natijasidagina sodir bo'lib qolmay, balki trimer, tetromer va polimer molekularining birikishi natijasida ham sodir bo'lishi mumkin (32-rasm). Agar reaksiyada bifunksional guruhli ikkita modda ishtirok etsa, bu reaksiya getero-polikondensatlanish deyiladi:



Geksametilendiamin va adipin kislotadan poligeksametilena-dipamid hosil qilish bunday reaksiyaga misol bo'la oladi:

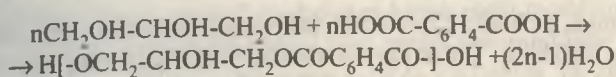


Bifunksional birikmalarning polikondensatlanishi natijasida faqat chiziqli polimerlar hosil bo'ladi. Reaksiyaga kirishayotgan monomer-

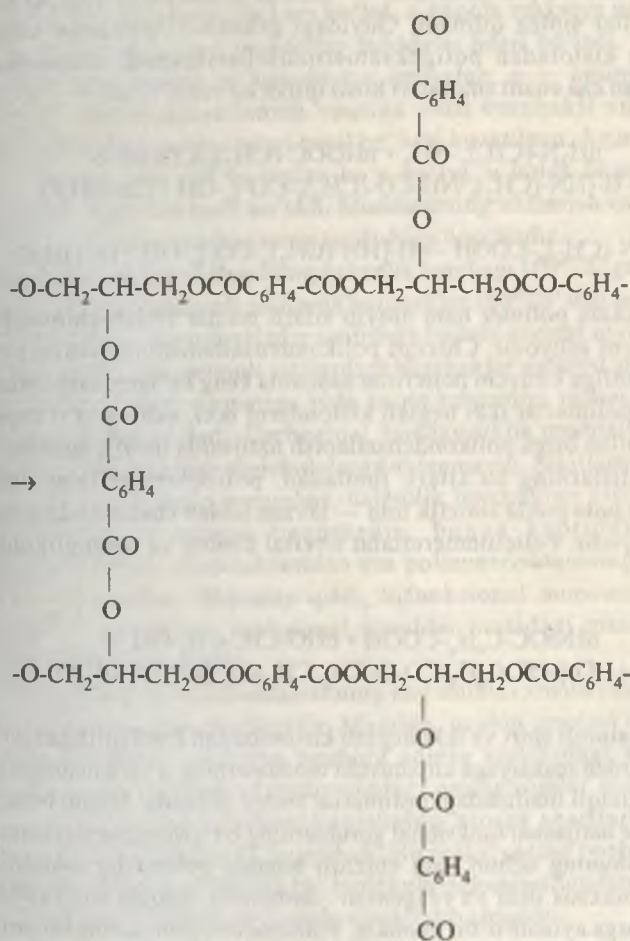
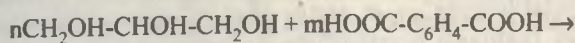


33-rasm. Chiziqli polikondensatlanishda polimerlanish darajasining temperaturaga bog'liqlik grafigi ($T_1 > T_2$)

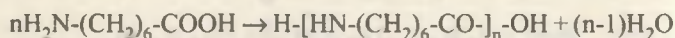
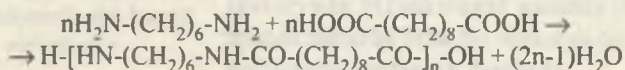
larning birida uch va undan ortiq funksional guruh bo'lishi polikondensatlanish reaksiyasini murakkablashtiradi va oqibatda, to'rsimon hamda fazoviy tuzilishdagi polimerlar hosil bo'ladi. Bu jarayonga misol qilib, gliserin va ftal kislotaning reaksiyasini keltirish mumkin (33-rasm). Bu reaksiyada gliserin dastlab, bifunksional modda sifatida ishtirok etib, chiziqli tuzilishdagi polimergliftal smolalarini hosil qiladi:



Pirovardida yuqoriroq haroratda, gliserinning uchinchi gidroksil guruhi ham reaksiyaga kirishib, fazoviy tuzilishdagi polimerni hosil qiladi:

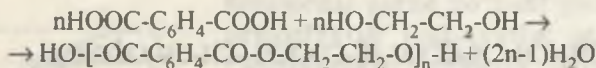


Demak, bu holda gliserin uch funksionalli monomer sifatida reaksiyaga kirishadi. Polikondensatlanish reaksiyasining sanoatdagi ahamiyati tobora oshib, a'lo sifatli bir necha xil polimerni sintez qilishga imkon berdi. Hozirgi vaqtda polimer mahsulotlarining ko'pi polikondensatlanish usuli bilan olinmoqda. Jumladan, poliamidlar, poliefirlar, mochevina, formaldegid, fenol-formaldegid smolalar faqat polikondensatlanish yo'li bilan hosil qilinishi mumkin. Masalan, alifatik va aromatik diaminlar ikki negizli kislotalar bilan polikondensatlanib, sintetik tola va plastmassalar — muhim ahamiyatga ega bo'lgan poliamidlar sintez qilinadi. Quyidagi geksamctilendiamin hamda sebatsin kislotalardan poligeksamctilensebatsinamid, aminoenant kislotalardan esa enant smolalari hosil qilish ko'rib o'tiladi:



Bu ikkala polimer ham ajoyib sifatli tolalar ishlab chiqarishda asosiy xom ashyodir. Chiziqli polikondensatlanishning ikkinchi va muhim sinfiga kiruvchi poliefirlar sanoatda keng ko'lamda ishlatiladi. Bunday polimerlar ikki negizli kislotalarni ikki, uch va to'rt atomli spirtlar bilan birga polikondensatlanish natijasida hosil qilinadi.

Poliefirlarning ba'zilar, jumladan, polietilentereftalat junga o'xshash juda puxta sintetik tola — lavsan ishlab chiqarishda asosiy xom ashyodir. Polietilentereftalat tereftal kislota va etilenglikoldan olinadi:



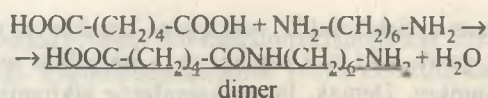
Ko'p atomli spirt va ikki negizli kislotalardan hosil qilingan ba'zi poliefirlardan reaksiyaga kirishuvchi moddalarning o'zaro nisbatlariga qarab, chiziqli tuzilishdagi polimerlar sintez qilinadi. Ammo bunday jarayonlar natijasida funksional guruhlarning bir qismigina sarflanmay qoladi. Shuning uchun ham chiziqli bunday polimerlar ishlatilish davrida maxsus usul va reagentlar yordamida fazoviy tuzilishdagi polimerlarga aylantirilishi mumkin. Polikondensatlanishning bu turiga yuqorida keltirilgan gliserin — ftal polimerlari misol bo'la oladi.

Shuni ham aytish kerakki, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tuzilishiga qarab, sikl tuzilishdagi past molekular moddalar hosil bo'lishi mumkin. Demak, bu reaksiyalarda sikllanish va chiziqli polimerlar hosil qilish bir vaqtda davom eta oladi. Ko'p funktsionalli moddalarda bu ikki reaksiyaning o'zaro tezligi asosan, monomerning tuzilishiga ularning konsentratsiyasi va haroratiga bog'liqdir.

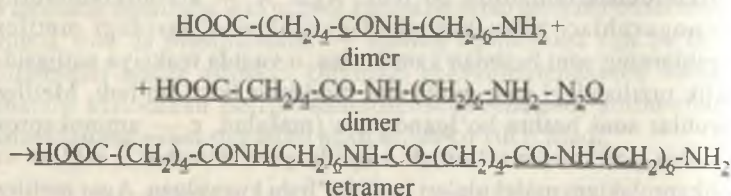
Sikllanish reaksiyasi aminokislotalar va oksikislotalarning polikondensatlanishida bo'ladi. Agar w — aminokislotalarning aminoguruhlar bilan karboksil guruhlar o'rtasidagi metilen guruhlar soni beshdan kam bo'lsa, u vaqtda reaksiya natijasida siklik tuzilishdagi past molekular moddalar hosil bo'ladi. Metilen guruhlar soni beshta bo'lganda esa (masalan, e — aminokapron kislota) polikondensatlanish vaqtida yetti burchakli sikllar va polikaprolaktam molekullari hosil bo'lishi kuzatilgan. Agar metilen guruhlar soni olti va undan ko'p bo'lsa, u holda faqat yuqori molekular moddalar hosil bo'ladi. Moddalarning sikllanish xususiyati, ulardagi valentlik burchagining tuzilishiga bog'liqdir.

Ma'lumki uglerod atomining valentlik burchagi $109^{\circ}28'$ ga tengdir. Ammo uch, to'rt tomonli sikllarda burchaklar $109^{\circ}28'$ dan anchagina kam bo'ladi va shu tufayli ular uzilishga hamda normal qiymatlarga intiladi. Besh, olti tomonli sikllardagi burchaklar uglerod atomining valentlik burchagi qiymatiga juda yaqin turganligi uchun, bunday sikllar barqaror bo'ladi. Darhaqiqat, bunday siklik moddalar yuqori haroratda ham chiziqli molekullarga aylanmaydi. Sikllarning yetti, sakkiz va undan ko'p tomonlari, valentlik burchaklari $109^{\circ}28'$ dan ortiq bo'lgani uchun beqarordir: bunga kaprolaktamdan polikaprolaktam, enantlaktamdan esa polienantlaktamning olinishi misol bo'la oladi. Shunday qilib, bifunksional monomerlarning sikllanish xususiyati, funksional guruhlar orasidagi masofaga va kuchlanishga bog'liqdir.

Chiziqli polikondensatlanishning eng muhim xususiyatidan biri, uning muvozanatda ekanligidir. Masalan, naylon smolasi olinishini ko'rib chiqaylik: reaksiya boshida adipin kislotaldagi karboksil guruhlar soni geksametilendiamiddagi aminoguruhlar soniga teng bo'ladi, ya'ni polikondensatlanishning asosiy shartlaridan biri bo'lgan ekvimolekularlik bajariladi. Bu reaksiyaning boshlanishida bir molekula adipin kislota bir molekula geksametilendiamin bilan birikadi va natijada dimer hamda suv ajralib chiqadi:

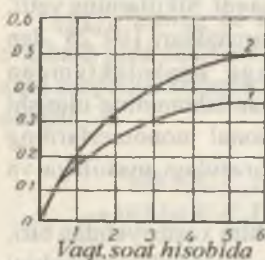


Hosil bo'lgan dimerda ham ikkita funksional guruh bor, ular o'zaro reaksiyaga kirishib, tetramerga aylanadi:



Hosil bo'lgan tetramerda ham ikkita funksional guruh bor, u o'ziga o'xshash molekula bilan birikib, oktamerga aylana oladi. Oktamer ham shu yo'sinda o'sib, molekular og'irligini oshira oladi. Agar reaksiya shu tariqa boraversa, polikondensatlanishning oxirida faqat bitta gigant makromolekula hosil bo'lib, unda ham ikkita funksional guruh bo'ladi. Biroq polikondensatlanish reaksiyasi natijasida bunday gigant molekularlar hosil bo'lmaydi; ularning molekular og'irligi 30000-50000 atrofida bo'ladi, chunki bunday reaksiyada o'sish bilan bir qatorda uzilish ham bo'lib turadi. O'sish va uzilish reaksiyalarining tezliklari qiymati bir-biriga yaqin bo'lib, tezda muvozanat qaror topadi.

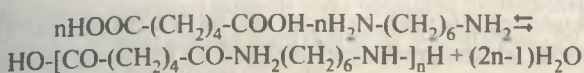
Uzilish reaksiyasi, ko'pincha, suv yoki ajralib chiquvchi boshqa modda ta'sirida kechadi va makromolekulalarni kichiklashtiradi. Polikondensatlanish jarayoni haroratga bog'liq bo'ladi va muvozanat holatida polimerning molekular og'irligi deyarli o'zgarmaydi (34-rasm), chunki ma'lum vaqt ichida kechgan o'sish reaksiyasining tezligi o'sha vaqt ichida borayotgan uzilish reaksiyasining tezligiga teng bo'ladi. Shuning uchun ham muvozanat reaksiyalari qarama-qarshi tomonga qaratilgan strelkalar bilan ko'rsatiladi:



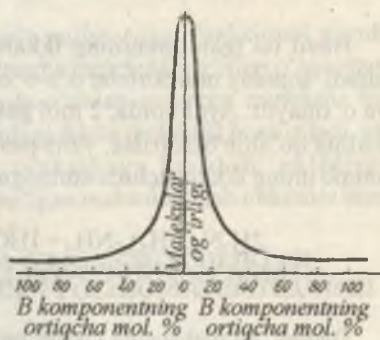
34-rasm.

Geksametilendiamin bilan adipinkislotaning polikondensatlanish kinetik egri chizig'i:

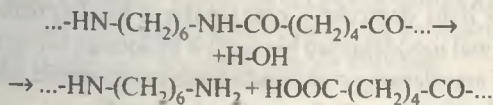
1-ajralib chiqqan suv, haydalmagan; 2-ajralib chiqqan suv, haydalgan



Demak, polikondensatlanish natijasida molekular og'irligi uncha yuqori bo'lmagan polimerlarning hosil bo'lishi reaksiyaning muvozanatiga bog'liqdir. Umuman, polikondensatlanish — ko'p bosqichli reaksiya bo'lib, har qaysi bosqichda hosil bo'lgan moddani sof holda ajratib olish mumkin; bu reaksiyalarning borishi muvozanat konstantasining o'zgarishiga bog'liq. Muvozanat konstantasi yuqoridagi reaksiyada haroratning ko'tarilishi bilan o'ng tomonga, haroratning pasayishi bilan esa chap tomonga suriladi. Muvozanat konstantasini o'ng tomonga surish uchun harorat ko'proq oshiriladi, shuning uchun ham ko'pchilik polikondensatlanish reaksiyalari polimerlanishga qaraganda yuqoriroq haroratda olib boriladi. Masalan, poliamidlar 260-275°C da, poliefirlar esa 180-240°C da sintez qilinadi, chunki shunday sharoitdagina yuqori molekular moddalar hosil qilinishi mumkin. Kimyoviy muvozanat holatida ajralib chiquvchi suv yoki ko'p molekularli boshqa moddaning miqdori o'zgarmay qoladi. Amalda reaksiya muhitidan suvni tortib olish va buning natijasida polimerning molekular og'irligini oshirish usulidan ko'p foydalaniladi (35 - rasm). Bu maqsadda polikondensatlanishning so'nggi bosqichi 1-5 mm simob ustuniga teng bosimda olib boriladi, ya'ni oz miqdordagi suv bug'i ham reaksiyadan tortib olinadi, natijada, muvozanat konstantasi o'ngga suriladi. Aks holda, polikondensatlanish vaqti- da ajralib chiqqan suv gidrolizlanish reaksiyasiga kirishib, polimer molekulasini kichiklashtirib, og'irligini kamaytiradi:



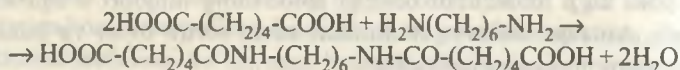
35-rasm. Biror komponentning ekvimolar miqdordan ortiqligining polimer molekular og'irligiga ta'siri



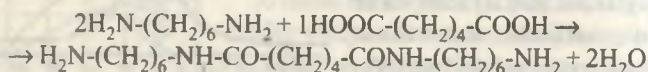
Polikondensatlanish jarayonida haroratni ko'tarish yoki katalizatorlar ishlatish reaksiyani tezlatadi va kimyoviy muvozanatga tezroq keltiradi. Katalizatorlar sifatida mineral kislotalar, tuzlar, metall oksidlari, aromatik sulfokislotalar ishlatiladi. Fenol va formaldegid, mochevina va formaldegidning polikondensatlanishida ishqor va kislotalar katalizatorlik vazifasini o'taydi.

POLIKONDENSATLANISH REAKSIYASIDA DESTRUKTIV JARAYONLAR

Polikondensatlanishning asosiy sharti shuki, bunda reaksiyaga kirishuvchi funksional guruhlarining ekvimolekular miqdorlari teng bo'lishi kerak. Bunda reaksiyaga kirishuvchi moddalarning molekular polimerlar hosil bo'lmaydi, chunki sistemada biror funksional guruh ikkinchisiga qaraganda ko'plik qilib, reaksiyani erta to'xtatib qo'yadi. Masalan, 2 mol adipin kislota 1 mol geksametilendiamin bilan reaksiyaga kirishdi, deylik:



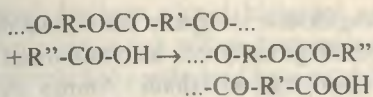
Hosil bo'lgan dimerning ikkala uchida ham karboksil guruhlar turadi. Bunday molekularlar o'z-o'zi bilan reaksiyaga kirisha olmaydi va o'smaydi. Ayni holda, 2 mol geksametilendiaminga 1 mol adipin kislota qo'shib qizdirilsa, yana past molekular modda hosil bo'ladi, ammo uning ikkala uchida aminoguruhlar turadi:



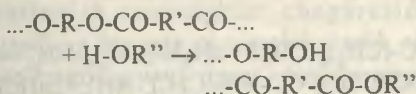
Demak, bu reaksiyada yuqori molekular polimerning hosil bo'lishi uchun ekvimolekularlik qoidasi bajarilishi kerak. Polikondensatlanishda biror komponentning ekvimolekular qiymatidan ortiq yoki kam bo'lishi destruktiv protsesslarni amalda ko'rsatdi.

Sistemada bifunksional monomerlar bilan birga monofunksional moddalar bo'lishi destruktiv reaksiyalarni kuchaytirib yuboradi. Monofunksional moddalardan bir negizli kislotalar, bir atomli spirtlar va bir negizli aminlarning reaksiyada hatto oz miqdorda ishtirok etishi ham polimerlarni sintez qilishga imkon bermaydi.

Masalan, o'sayotgan poliefir yoki poliamid molekulasiga kislota ta'sir ettirilsa, u makromolekulani ikkiga bo'lib yuboradi; bu destruktiv jarayon asedoliz reaksiyasi deyiladi:



Poliefir makromolekulasiga spirt ta'sir ettirilsa, u makromolekulani ikkiga bo'ladi, bunday jarayon alkogoliz reaksiyasi deb ataladi:

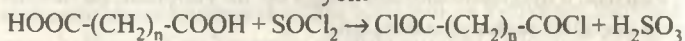
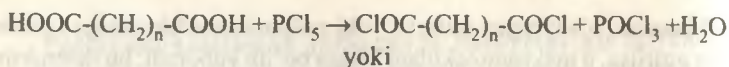


Bunday reaksiyalar natijasida polimerning molekular og'irligi kamayadi. Ammo shuni ham aytish kerakki, destruktiv reaksiyalar faqat polimer molekulari va past molekular modda orasidagina emas, polimer molekulari orasida ham borishi mumkin; bunday reaksiyalarning turiga qarab, qayta aminlanish va qayta efirlanish jarayoni deb ataladi.

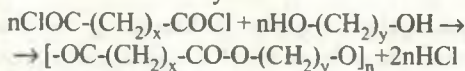
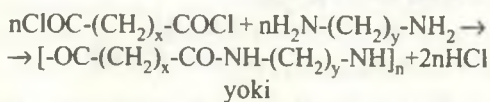
Bunday reaksiyalar natijasida polimerdagi funksional guruhlar soni kamayadi va polimerning o'rtacha molekular og'irligi o'zgarmaydi. Ammo eng uzun makromolekula o'zidan qisqaroq molekula bilan reaksiyaga kirishib, teng uzunlikdagi ikkita molekula hosil qiladi, ya'ni uzun va qisqa molekular reaksiyaga kirishib, polidispers (polimolekular) xossalarga ega bo'lgan mahsulot olish imkonini beradi.

O'ZARO ARALASHMAYDIGAN SUYUQLIKLAR CHEGARASIDA BORADIGAN POLIKONDENSATLANISHI

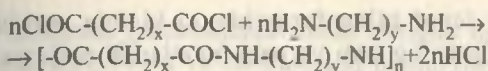
Yaqinda, poliamidlar, poliefirlar va boshqa polikondensatsion polimerlar sintez qilishning yangi va muhim usuli, ya'ni o'zaro aralashmaydigan suyuqliklar chegarasida polikondensatlash usuli topildi. Bu usulga ko'ra, poliamid yoki poliefirlar sintez qilish uchun zarur bo'lgan kislotalar dastavval dixlorangidridga aylantiriladi. Ikki negizli organik kislotalarni dixlorangidridga aylantirish uchun ularga besh xlorli fosfor yoki tionilxlorid ta'sir ettiriladi:



Hosil bo'lgan xlorangidridlar shu qadar faolki; ular diamin va ikki atomli spirtlar bilan odatdagi haroratda hamda normal bosimdayoq shiddatli ravishda reaksiyaga kirishadi. Ammo bu holda ham polikondensatlanishning asosiy qonunlaridan bo'lgan ekvimolarlik qonuni muhim rol o'ynaydi; reaksiyada ajralib chiqqan xlorid kislotasi makromolekulalarni parchalab yuboradi. Polikondensatlanish reaksiyasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



Bunday reaksiya o'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasida olib borilsa, yuqoridagidek kamchiliklarga barham berilgan bo'ladi. Buning uchun ikki negizli kislotalarning dixlorangidridi suv bilan aralashmaydigan suyuqliklarda, ya'ni benzol toluol va shunga o'xshash moddalarda eritiladi. Polikondensatlanishning ikkinchi komponenti, ya'ni diamin va ko'p atomli spirtlar suvda eritiladi. Bu ikki eritma asta-sekin bir-biriga quyilganda, o'zaro aralashmaydigan ikkita qatlam hosil bo'ladi. Bu ikki qatlam chegarasida dixlorangidrid bilan diamin molekulari uchrashib, polikondensatlanish reaksiyasiga kirishadi va xlorid kislotani ajratib chiqaradi. Natijada, o'zaro aralashmaydigan suyuqliklar chegarasida poliamid pardasi hosil bo'ladi va muvozanatli reaksiya boshlanadi. Agar chegaradagi poliamid parda reaksiya muhitidan chiqarib yuborilsa, bu parda o'rnida yangidan yangi pardalar hosil bo'lib, reaksiyaning muvozanati o'ngga suriladi. Demak, suyuqliklar chegarasida hosil bo'lgan polimer pardasini to'xtovsiz ravishda olib turish qayta-qayta reaksiya bo'lishiga imkoniyat tug'diradi va reaksiya biror komponent tamom bo'lguncha davom etadi. Misol uchun geksametilendiamin va adipin kislotaning dixlorangidrididan naylon smolasi olinishini ko'rsatib o'tish mumkin:

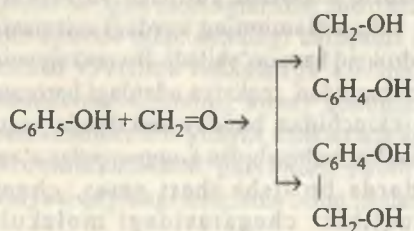


Amalda hosil bo'lgan xlorid kislotani yuttirish va reaksiya muvozanatini o'ngga surish uchun diaminning suvdagi eritmasiga natriy gidroksid yoki kaliy gidroksid ham qo'shiladi. Bu reaksiyaning ajoyib xususiyati shundaki, birinchidan, reaksiya odatdagi haroratda va normal bosimda kechadi, ikkinchidan, bunday reaksiyada yuqori molekular polimerlar olish mumkin, uchinchidan komponentlar o'zaro aniq ekvimolekular miqdorda bo'lishi shart emas, chunki polikondensatlanish suyuqliklar chegarasidagi molekular sathdagina boradi va bu sath ekvimolekularlik shartini saqlaydi. Shuning uchun ham bu usul ilgari olinishi qiyin yoki mumkin bo'lmagan bir qancha yangi polimerlarni sintez qilishda juda muhim ahamiyatga egadir.

FAZOVIIY POLIKONDENSATLANISH

Polikondensatlanish reaksiyasida uch va undan ko'p funksional moddalarning ishtirok etishi natijasida fazoviy polimerlar hosil bo'ladi, bunday reaksiyalar fazoviy polikondensatlanish deb ham ataladi. Bu holda chiziqli molekulalarni bir-biriga ko'ndalang bo'g'inlar bilan bog'lovchi bog'lar paydo bo'ladi ya'ni makromolekula uch o'lcham bilan ifodalanadi. Uch o'lchamli polimerning chiziqsimon polimerlardan asosiy farq shuki, ular yuqori haroratda yumshamaydi va suyuqliklarda erimaydi. Uch o'lchamli polimerlarda erimaslik va issiqdan yumshamaslik xossalari bor. Shuning uchun ham bu polimerlarni tekshirishda katta qiyinchiliklar tug'iladi, ba'zan ularni tekshirish mutlaqo mumkin bo'lmaydi. Ammo bu polimerlar sanoatda muhim rol o'ynaydi va ko'p ishlab chiqariladi. Ulardan fenol-formaldegid, anilin-formaldegid, melamin-formaldegid va gliftal smolalari xo'jalikning hamma tarmoqlarida ko'pdan beri ishlatilib kelinmoqda. Bu polimerlarda ikkita komponentdan biri uch yoki to'rt funksiyalidir; chunonchi, fenol anilin, gliserin uch funksiyali, mochevina esa to'rt funksiyali moddalardir. Uch o'chlamchi polikondensatlanishga fenol va aldegidlar reaksiyasi misol bo'la oladi. O'rin olish reaksiyalarida fenolning gidroksil guruhida yangi guruhlarni orto va para holatlarga keltirish xususiyati bor. Ekvimolar

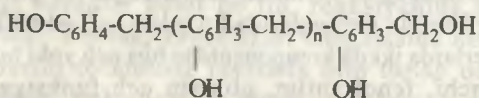
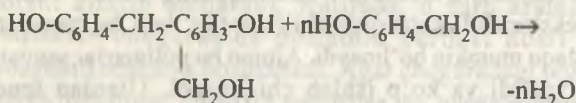
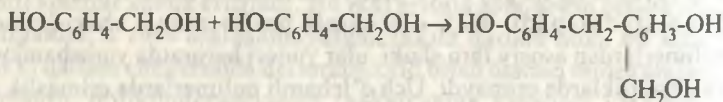
miqdordagi fenol bilan formaldegid kislota muhitida o'zaro ta'sirlanganda uning orto va para holatlarida reaksiya yuz berib, oksibenzil spirtlar hosil bo'ladi:



Ishqoriy muhitda oksibenzil spirtlar bilan bir qatorda, dioksibenzil spirtlar ham hosil bo'ladi. Reaksiyaga kirishadigan formaldegid miqdorini oshirish yo'li bilan fenolning dimetilol va trimetilol hosilalarini olish qiyin emas:



Hosil bo'lgan oksibenzil spirtlar va dimetilol hamda trimetilol hosilalar barqaror bo'lib, kislotali va neytral muhitlarda polikondensatlanish reaksiyasiga oson kirisha oladi va suv molekulalarini ajratib chiqaradi:

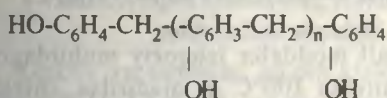


Bunday reaksiyaning har qanday bosqichida molekula tarkibiga gidroksil guruh kiradi va shuning uchun ham qayta-qayta reaksiyaga kirishib, oxirida polimerga aylanadi. Reaksiya jarayonidagi haroratning

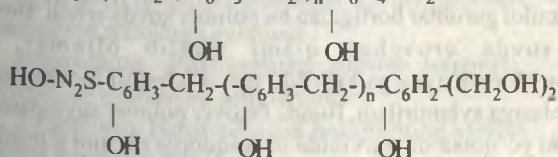
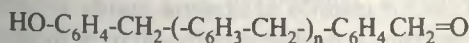
o'zgartirish natijasida polikondensatlanish tezligini oshirish yoki pasaytirish mumkin. Fenol va formaldegid polimerlari, dastlabki moddalarning nisbiy miqdoriga qarab, rezol va novolak smolalarga bo'linadi. Agar formaldegidning ekvimolar miqdori fenolnikiga qaraganda ortiq bo'lsa, u holda, rezol smolasi hosil bo'ladi, uning molekular og'irligi 700-1000 atrofidadir; rezol smolasi qattiq va mo'rt shishasimon modda bo'lib, 60-90°C larda oquvchanlik holatiga o'ta oladi, spirt, aseton va benzolda eriydi. Bunday polimerlar, asosan, pressporoshoklar, yelim va loklar tayyorlashda ishlatiladi.

Rezol smolalarining asosiy xususiyatlaridan eng muhimi shuki, ulardan yelim, lok va har xil buyumlar tayyorlab bo'lingandan keyin, ular yuqori haroratda yana qizdiriladi. Bu holda polimer tarkibidagi metilol guruhlar yana polikondensatlanishni boshlab yuboradi va erimaydigan hamda bo'kmaydigan uch o'lchamli, ya'ni fazoviy polimerlarga aylanadi. Natijada, polimer 250-280°C haroratda ham o'z mustahkamligini saqlaydi va suyuqlanmaslik xossasiga ega bo'ladi; bu polimer rezit deb ataladi.

Agar polikondensatlanishda fenolning ekvimolar miqdori formaldegidnikiga qaraganda ortiq bo'lsa, u holda, past molekular polimerlar yoki novolak smolalari hosil bo'ladi:

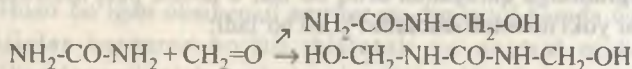


Novolak smolalarining rezollardan asosiy farqi shundaki, ularda barcha metilol guruhlar batamom reaksiyaga kirishgan va shuning uchun ham bunday smolalar qayta qizdirilganda uch o'lchamli holatga o'ta olmaydi. Ammo shuni ham aytib o'tish kerakki, novolak smolalariga formaldegid qo'shilib, qayta qizdirilsa, ular rezol va so'ngra rezit holatlariga o'ta oladi:

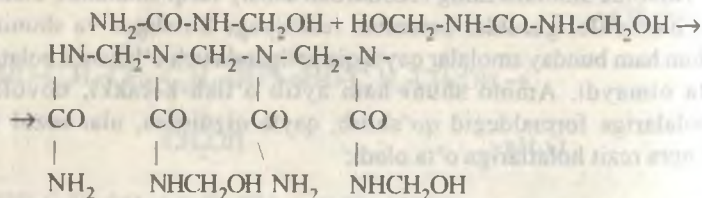


Amalda, novolak geksametilentetramin (urotropin) va paraform qo'shish yo'li bilan rezol va rezit holatiga o'tkaziladi. Fenol - aldegid smolalarining tarkibini o'zgartirish, ularga fenillarning gomologlarini ishlatish tufayli, xilma-xil xossalarga ega bo'lgan polimerlarning sintez qilish mumkin. Jumladan, krezollar, rezorsin, piragallol, pirokatexin, gidroksinon, naftol va aldegidlardan furfulol va boshqalarni polikondensatslash orqali ko'pincha ikki xil fenol va ikki xil aldegid ishlatib, sanoatning ko'pgina tarmoqlarida qo'llaniladigan polimerlar hosil qilish mumkin.

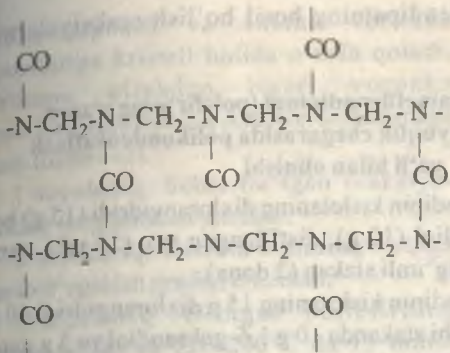
Uch o'lchamli kondensatlanishga misol qilib, mochevina, tiomochevina, melamin va anilinning formaldegid bilan bo'ladigan reaksiyasini ko'rsatish mumkin. Bu moddalarga formaldegidning suvdagi eritmasi ta'sir ettirilsa, haroratga, ularning miqdori, nisbatlari va muhitning vodorod ko'rsatkichi (rN) ga qarab, amorf va smolasimon birikmalar hosil bo'lishi aniqlangan, chunki bu moddalarning hammasi ko'p funksional birikmalar qatoriga kiradi. Neytral va ishqoriy muhitda 40°C da formaldegid va mochevina monometilolmochevina hamda dimetilolmochevinaga aylanadi:



Suvda eriydigan bu kristall moddalar ishqoriy muhitdagina barqarordir. Ular kislota muhitidan 100°C da qizdirilsa, chiziqli mochevina-formaldegid, ya'ni karbamid polimeri hosil bo'ladi:



Polimerda metilol guruhlar borligidan bu polimer suvda eriydi. Biroq polimerning suvda eruvchan qismi ajratib olinmay, u polikondensatlanish reaksiyasiga kiritilib, uch o'lchamli mochevina-formaldegid smolasiga aylantiriladi. Bunda fazoviy polimer suyuqlanish va erish xossasini yo'qotsa-da, tarkibida oz miqdorda metilol guruhlar borligidan unda suvni tortish va yutish xossasi bo'ladi:



Karbamid polimerlari, fenol-formaldegid smolalari bilan bir qatorda, elektrotexnika sanoatida va sanoatning boshqa tarmoqlarida ko'p ishlatiladi. Ularga qipiq, qog'oz, asbest va boshqalar shimdirilib, so'ngra yuqori bosimda presslansa, juda mustahkam konstruksion plastmassalar hosil bo'ladi.

VAZIFALAR

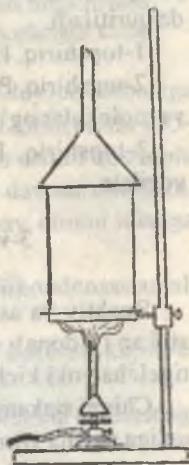
1-vazifa. Adipin kislota bilan etilenglikol bilan polikondensatlanishi

Reaktiv va asboblari: adipin kislota (26,2 g), etilenglikol (12,4 g); uch og'izli, 150 ml sig'imli Din va Stark tutgichi, qaytarma sovutgich va termometr bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), chinni kosacha (1 dona).

Reaksiya kolbaga 26,2 g adipin kislota va 12,4 g etilen-glikol solinib, gurelka alangasida 175-185°C gacha qizdiriladi (36-rasm). Oradan 4 soat o'tgach, kolbada hosil bo'lgan qiyomsimon suyuqlik chinni kosachaga olinishi lozim. Hosil qilingan poliefir-polietilenadipat sovutilgani sariq mumsimon moddaga aylanadi.

1-topshiriq. Polimerning tomish harorati. Ubbellode usuli bilan aniqlansin.

2-topshiriq. Hosil qilingan polimerning kislota va efir sonlari topilsin.



36-rasm. Fitl «shgidrid bilan gliserinni polikondensatlash asbobi

3-topshiriq. Polietilendipatning hosil bo'lish reaksiyalarning tenglamalari yozilsin.

2-vazifa. Poligeksametenadipinat (polefir)ning o'zaro aralashmas ikki suyuqlik chegarasida polikondensatlash yo'li bilan olinishi

Reaktiv va asboblari: adipin kislotaning dixlorangidridi (15 g) ben-zol (40 ml), 1,6-geksandiol (10 g), distillangan suv (50 ml), natriy gidroksid (5 g); 150 ml sig'imli stakan (2 dona).

Stakanlarning birida adipin kislotaning 15 g dixlorangidridi 40 ml benzolda eritiladi. Ikkinchi stakanda 10 g 1,6-geksandiol va 5 g natriy gidroksidning 50 ml suvdagi eritmasi tayyorlanadi. Ikkala stakandagi eritmalarning harorati 20°C ga tushirilgandan so'ng, birinchi stakandagi eritma ikkinchi stakandagi eritma ustiga, ikkala suyuqlik aralashib ketmaydigan qilib qo'yiladi. Natijada ikkinchi stakanda aralashmas suyuqliklar chegarasi vujudga kelib, bu chegarada poliefir pardasi hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan polimer pardasini sim ilgak vositasida to'xtovsiz ravishda tortib olish yo'li bilan stakandagi polikondensatlanish oxirigacha yetkaziladi. Ajratib olingan poliefir poligeksametenadipat yuvilgandan so'ng, vakuum-shkafda 50-60°C da quritiladi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan polimerning miqdori topilsin.

2-topshiriq. Poligeksametenadipatning solishtirma qovushoqligi va molekular og'irligi aniqlansin.

3-topshiriq. Polimerning hosil bo'lishi reaksiyasi tenglamalari yozilsin.

3-vazifa. Ftal angidridning gliserin bilan polikondensatlanishi

Reaktiv va asboblari: ftal angidrid (33 g), gliserin (20 g); chinni stakan (1 dona), shisha voronka (1 dona), yog' hammomi (1 dona), tigelcha yoki kichkina chinni idish (7 dona).

Chinni stakanga 33,0 g ftal angidrid va 20 g glitserin solinib, uning ustiga shisha voronka to'nkariladi (37-rasm). Aralashma 180°C da 2 soat qizdirilgandan so'ng, reaksiya massa 200-220°C da shishasimon gliftal smolasi hosil bo'lguncha qizdiriladi. Kislotasi sonini aniqlash uchun reaksiya aralashmadan namuna olib turiladi. Birinchi namuna ftal angidridning erishi bilan olinadi, qolgan namunalar har 15, 30, 45 min, 1, 2, 3, 4, 5 soatda olinadi. Ftal angidrid qizdirish natijasida

sublimatlanadi va shisha voronka devorlariga kristall holdida o'tirib qoladi. Namuna olishdan ilgari voronka devorlaridagi kristallar reaksiyon aralashmaga qirib tushiriladi.

1-topshiriq. Sodir bo'lgan reaksiyalarning tenglamalari yozilsin.

2-topshiriq. Kislota sonining vaqtga qarab o'zgarish grafigi chizilsin.

3-topshiriq. Olingan poliefirning eruvchanligi va 220-240°C da 15 minut qizdirishning poliefir eruvchanligiga ta'siri aniqlansin.

4-vazifa. ϵ – Aminokapron kislotaning polikondensatlanishi

Reaktiv va asboblari: ϵ — aminokapron kislota (20 g), inert gaz (azot yoki karbonat angidrid); 125 ml li Klayzen kolbasi (1 dona), chinni idish (1 dona), Vud qotishmasi hammomi (1 dona), 360°C li termometr (1 dona).

Normal sharoitda Vud qotishmasi hammomida, Kleyzen kolbasiga 20 g ϵ -aminokapron kislota solinib, inert gaz-azot ishtirokida 225-230°C da 30 minut qizdiriladi. So'ngra 2 mm simob ustuni bosimida (ya'ni vakuumda) 225-230°C da qizdirish 5 soat davom ettiriladi. Reaksiya tugagach, hosil bo'lgan polimer sovutilmay, chinni idishga solinadi.

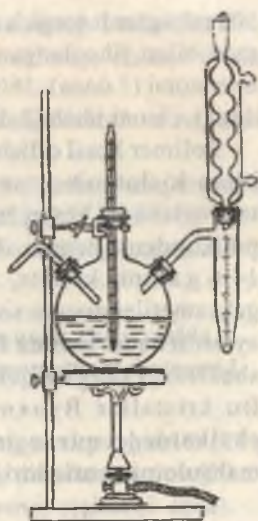
1-topshiriq. ϵ — aminokapron kislotaning polikondensatlanish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.

2-topshiriq. Polikaprolaktamning suyuqlanish harorati kapilyar usuli bilan topilsin.

3-topshiriq. Polimerning molekular og'irligi molekula uchlaridagi funksional guruhlar orqali aniqlansin.

5-vazifa. ϵ — Geksametilendiaminning adipin kislota bilan polikondensatlanishi

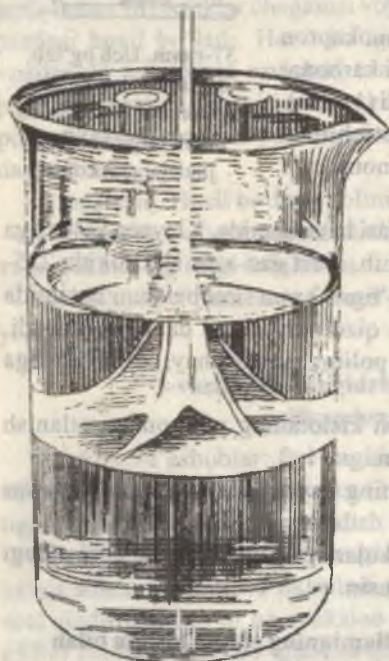
Reaktiv va asboblari: haydalgan geksametilendiamin (12 g), adipin kislota (14,6 g), inert gaz (azot yoki karbonat angidrid); uch og'izli,



37-rasm. Uch og'izli, qaytarma sovutgich, termometr, nay, Din va Stark tutgichi bilan jihozlangan kolba

500 ml sig'imli qorgich sovutgich, Din va Stark tutgichi va azot kiritish nayi bilan jihozlangan reaksiyon kolba (1 dona), Vud qotishmasi hammomi (1 dona), 360°C li termometr (1 dona), Libix sovutgichi (1 dona), chinni idish (8 dona).

Polimer hosil qilish jarayon 2 bosqichdan iborat: Avval diamin bilan kislotalaning tuzi — geksametilendiaminadipat AG tuzi tayyorlanadi, keyin tuz eritilgan holda yoki erituvchi muhitda polikondensatlanadi. AG tuzi hosil qilish uchun reaksiyon kolbaga 14,6 g adipin kislota, 120 ml 95 % li etil spirt, 15 ml suv va 12 g geksametilendiamin solib aralashtiriladi va ozroq isitilib, eritmaga aylantiriladi. Eritma filtrlanib, asta-sekin sovutilganda, prizma shaklidagi rangsiz geksametilendiaminadipat tuzi kristallanadi. Bu kristallar Byuxner voronkasi yordamida filtrlanadi va eksikatorida quruq ishqor ustida quritiladi. Hosil qilingan mahsulotning miqdori, 10 % li eritmasining vodorod ko'rsatkichi



38-rasm. O'zaro aralashmas ikki suyuqlik chegarasida polikondensatlash

(rN) va erish harorati aniqlanadi. Olingan AG tuzining polimerini hosil qilish uchun 26 g geksametilendiaminadipat reaksiyon kolbaga solinadi (38-rasm). Reaksiyon massa inert gaz ishtirokida, Vud qotishmasi hammomida 220°C gacha qizdiriladi. Polikondensatlanish natijasida ajralib chiqayotgan suv tutgichda yig'iladi. Analiz uchun har 30 minutda namuna olib turiladi. Reaksiyon massa 2 soat qizdirilgandan so'ng temperatura 250-260°C ga ko'tariladi va ajralib chiqayotgan suvni to'la haydash uchun, qaytarma sovutgich to'g'ri sovutgich bilan aralashtiriladi. Reaksiyon kolba normal bosimda va 250-260°C haroratda 4 soat qizdiriladi. Shu vaqt ichida 4 ta namuna

olinadi. So'ngra kolba vakuumda (2-3 mm simob ustunida) 1 soat qizdiriladi. Hosil qilingan polimer sovutilmay, chinni idishga quyilishi lozim.

1-topshiriq. Polimerning har xil organik moddalarda eruvchanligi aniqlansin.

2-topshiriq. Polimerning kislota va amin sonlari aniqlansin. Bu sonlarning vaqtga qarab o'zgarish grafigi chizilsin.

3-topshiriq. Polimerning suyuqlanish harorati kapilyar usuli bilan aniqlansin.

6- vazifa. O'zaro aralashmas ikki suyuqlik chegarasida polikonden satlanish yo'li bilan poligeksametilensebatsamid hosil qilish

Reaktiv va asboblari: sebatsin kislota dioxlorangidridi (20 g), benzol (50 ml), geksametilendiamin (10 g), distillangan suv (50 ml), natriy gidroksid (5 g); 150 ml sig'imli kimyoviy stakan (2 dona).

Stakanlarning birida sebatsin kislota dioxlorangidrididan 20 grami 50 ml benzolda eritiladi. Ikkinchi stakanda esa 10 g geksametilendiamin va 5 g natriy gidroksidning 50 ml suvdagi eritmasi tayyorlanadi. Ikkala stakandagi eritmalar harorati 20°C ga tushirilgandan so'ng, birinchi stakandagi eritma ikkinchi stakandagi eritma ustiga ikkala suyuqlik aralashib ketmaydigan qilib qo'yiladi. Ikkinchi stakanda o'zaro aralashmas suyuqliklarning chegarasi vujudga kelib, bu chegarada poliamid pardasi hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan polimer pardasini sim ilgak vositasida to'xtovsiz ravishda tortib olishi yo'li bilan polikondensatlanish reaksiyasi oxirigacha yetkaziladi. Ajratib olingan poligeksametilensebatsamid ilitilgan suv bilan bir necha marta yuvilgandan so'ng, 50-60°C da vakuum — shkafda quritiladi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan polimerning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Poligeksametilensebatsamidning krezoldagi 0,5% li eritmasining qovushoqligi va uning molekular og'irligi aniqlansin.

3- topshiriq. Polimer hosil bo'lish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.

7-vazifa. Metatoluilendiaminning adipin kislota bilan polikondensatlanishi

Reaktiv va asboblari: haydalgan m-toluilendiamin (13,5 g), adipin kislota (14,6 g), inert gaz (azot yoki karbonat anhidrid); to'rt og'izli

Din va Stark tutgichi, azot kiritish nayi, qaytarma sovutgich va qorgich bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), Vud qotishmasi hammomi (1 dona), 360° li termometr, (1 dona) Libix sovutgichi (1 dona).

13,5 m-toluilendiamin va 14,6 g adipin kislota reaksiya kolbaga solinib, ichidagi havo inert gaz azoti yordamida siqib chiqariladi va 240°C da 5 soat qizdiriladi. Azot o'tkazish to'xtatilmay, tekshirish uchun har 30 minutda namunalar olinishi lozim. Polimer namunalari issiq aseton bilan ikki marta chayiladi va og'irligi o'zgarmay qolguncha vakuum — eksikatorida quritiladi.

1-topshiriq. Polimer namunalarining kislota va amin sonlari aniqlansin. Reaksiya davom etish vaqtining molekular og'irlikka ta'sir etish grafigi chizilsin.

2-topshiriq. Bu reaksiyada ishtirok etgan monomerlarning polikondensatlanish reaksiyasining tenglamalari yozilsin.

8-vazifa. Fenolning formaldegid bilan polikondensatlanishi (novolak hosil bo'lishi)

Reaktiv va asboblari: fenol (37,6 g), formalin (40% li) (15 ml), xlorid kislota (solishtirma og'irligi 1,19 g/sm³) (0,5 g), 500 ml sig'imli, yumaloq tubli kolba (1 dona), qaytarma sovutgich (1 dona), suv hammomi (1 dona), 250°C li termometr (1 dona), probirkalar (2 dona), chinni idish (1 dona).

37,6 g fenol va 15 g formalin eritmasi kolbaga solinib, 5-10 minut chayqatiladi. So'ngra unga 0,5 g konsentrlangan xlorid kislota qo'shib, kolbaga qaytarma sovutgich ulanadi va suv hammomida 90-100°C da qizdiriladi. Qizdirish bir-biriga aralashmaydigan smola bilan suv qatlamlari hosil bo'lguncha davom ettiriladi. Kolbadagi modda chinni idishga solib sovutiladi va suv qatlamidan ajratiladi. Qolgan smola distillangan suv bilan neytrallanguncha yuviladi va 150-160°C gacha qizdirilgan shkafda quritiladi. Hosil bo'lgan chiziqli tuzilishdagi polimetilen-fenolga ma'lum ximiyaviy agentlar qo'shish yo'li bilan uch o'Ichamli, ya'ni fazoviy tuzilishdagi fenol-formaldegid smollariga aylantiriladi. Bunday moddalar sifatida formaldegid polimerlari geksametilen tetraminlar ishlatiladi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan polimerlarning eruvchanligi va yumshash temperaturasi Kremer-Sarnov usuli bilan aniqlansin. Buning uchun probirkadagi polimerga 10-15 % parafor yoki geksametilen titramin solinib, 160°C da maxsus plitada qotguncha qizdiriladi.

2-topshiriq. Polikondensatlanishning birinchi va ikkinchi bosqichlarda sodir bo'lgan reaksiyalarning tenglamalari yozilsin.

3-topshiriq. Olingan polimerning geksametilentetramin qo'shguncha va qo'shgandan keyingi eruvchanligi va yumshash harorati aniqlansin.

9-vazifa. Fenolning formaldegid bilan polikondensatlanishi (rezit hosil bo'lishi)

Reaktiv va asboblari: fenol (17,5 g), formalin (40 % li), (17,75 g), ammiak (25 % li), (1,5 g); 300 ml sig'imli, qaytarma sovutgichli, yumaloq tubli kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona), 250°C li termometr (1 dona).

Fenol bilan formaldegidning kondensatlanishi natijasida, qizdirilganda suyuqlanmaydigan va erimaydigan polimer hosil qilish jarayoni ikki bosqichdan iborat bo'ladi. Avval chiziqli tuzilishdagi polimetilenfenol olinadi, so'ngra u qotiriladi. Yumaloq tubli kolbaga 17,5 g fenol, 17,75 g 40 % li formalin va 1,5 g 25 % li ammiak solinadi. Aralashma suv hammomida 90°C da qizdiriladi. Taxminan 30 minutdan keyin aralashma ikki qatlamga ajraladi: yuqoridagi qatlam suv, pastdagisi esa smola bo'ladi. Hosil bo'lgan modda (chiziqli polimetilfenol) suvda neytral holga kelguncha yuviladi-da, 50-65°C da vakuum — quritgichda quritiladi. Polimerning chiziqli tuzilishini aniqlash uchun uning spirt, aseton, spirt va benzol aralashmasida eruvchanligi tekshiriladi. Quritilgan polimer (rezol) probirkaga solinib, termostatda 60° dan 120°C gacha qizdiriladi va erimaydigan hamda suyuqlanmaydigan uch o'lchamli holatga — rezitga aylantiriladi.

1-topshiriq. Polikondensatlanishning birinchi va ikkinchi bosqichlaridagi reaksiyalarning tenglamalari yozilsin.

2-topshiriq. Hosil qilingan polimerning miqdori va organik birikmalarida eruvchanligi aniqlansin.

10- vazifa. Mochevinaning formaldegid bilan polikondensatlanishi

Reaktiv va asboblari: mochevina (15 g), formalin (40 % li) (53 g), ammiak (25 %)(1,3 g), etil spirt (96 % li) (10 ml); 300 ml sig'imli, qaytarma sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tubli kolba (1 dona), chinni idish (1 dona), chinni tigeli (1 dona), termostat (1 dona), suv hammomi (1 dona), vodorod ionlari konsentratsiyasini aniqlash uchun potentsiometr yoki Mixayelis asbobi (1 dona), 100°C li termometr (1 dona).

Kolbaga formalining 40 % li eritmasidan 53 g va ammiakning 25% li eritmasidan 1,3 g solinib, suv hammomida 0,5 soat qizdiriladi. Issiq eritma filtrdan o'tkazilib, vodorod ionlarining vodorod ko'rsatkichi (rN) o'lchanadi, agar rN 7,6 -7,8 dan kam bo'lsa, unga yana ammiak qo'shiladi. Filtrga 7,5 g mochevina qo'shib, 0,5 soat qizdiriladi. So'ngra kolbaga yana 10 ml spirt va 7,5 g mochevina qo'shib, aralashma 80°C da vodorod ionlari ko'rsatkichi 5,0-4,6 yetguncha 2-3 soat qizdiriladi. Kondensatlanish mahsuloti — tiniq suyuqlik chinni idishga quyiladi-da, vakuum — quritgich shkafda 70-80°C atrofida quritiladi. Oradan 2-3 soat o'tgach, polimer 40°C li shkafga solinib, qattiq shishasimon holatga kelguncha saqlanadi.

1-topshiriq. Olingan smolaning suyuqlanish harorati va organik moddalarda eruvchanligi aniqlansin.

2-topshiriq. Mochevinaning formaldegid bilan polikondensatlanish reaksiyasining tenglamalari yozilsin.

11-vazifa. Melaminning formaldegid bilan polikondensatlanishi

Reaktiv va asboblari: melamin (25 g), formalin (37 % li) (48 g), natriy gidroksid (1 g), distillangan suv (10 ml): uch og'izli, 250 ml sig'imli, qaytarma sovutgich, qorgich va termometr bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), chinni kosacha (1 dona).

Reaksiya kolbaga 25 g melamin va formaldegidning 37 % li eritmasidan 48 g solinib, suv hammomida 60-70°C da qizdiriladi. Oradan 5-10 minut o'tgach, kolbaga natriy gidroksidning 10 % li eritmasidan 10 g qo'shiladi va 70°C da yana 20-25 minut qizdiriladi. Reaksiya tugagach, kolbada hosil bo'lgan qovushoq rangsiz va qotadigan polimer-melamin formaldegid smolasi chinni kosachaga olinadi-da, quritiladi.

1-topshiriq. Melaminning formaldegid bilan polikondensatlanish reaksiyasining tenglamalari yozilsin.

2- topshiriq. Hosil bo'lgan polimerning organik eritmalarda eruvchanligi aniqlansin.

3- topshiriq. Polimerning yuqori haroratda va formaldegid ishtirokida qotish reaksiyalari o'tkazilsin.

VI BOB

POLIMERLARDA BO'LADIGAN KIMYOVIY O'ZGARISHLAR

Barcha past molekular moddalar kabi, tabiiy va sintetik polimerlar ham o'z tarkibidagi funksional guruhlar hisobiga xilma-xil reaksiyalarga kirisha oladi, ya'ni ular past molekular moddalar bilan birikib, yangi hosilalar beradi.

Ko'pchilik tabiiy polimerlar (selluloza, kraxmal) va ba'zi sintetik polimerlar (polivinil spirt va boshqalar) elementar bo'g'inlari tarkibidagi gidroksil guruhlar hisobiga past molekular moddalar bilan reaksiyaga kirishadi. Natijada bu polimerlarning oddiy va murakkab efirlar bo'g'inidagi faol vodorod atomlari ham formaldegid va etilen oksidlari bilan oson birikib, poliamidning yangi xossalarini beradi.

Kauchuklar tarkibidagi qo'sh bog'lar oltingugurt bilan birikib, boshlang'ich kauchukdan butunlay farq qiluvchi to'rsimon molekulali rezina, ebonit kabi yangi polimerlar hosil qiladi. Keltirilgan misollar — organik kimyo reaksiyalaridan foydalanib, tabiiy va sintetik polimerlarning tarkib va xossalarini kerakli tomonga o'zgartirish mumkinligini ko'rsatadi. Tayyor — yuqori molekular moddalardan foydalanib, yangi hosilalar olish usullari selluloza, tabiiy kauchuk oqsil kabi tabiiy polimerlarga nisbatan ilgaridan tatbiq qilinib kelinadi.

Masalan, selluloza va sirka angidrididan foydalanib, sun'iy tola, plastmassa va ashtillyuloza hosil qilish, selluloza va nitrat kislotadan esa nitratselluloza hosilalari olish usullari anchadan beri ma'lumdir. Tabiiy terini oshlash, tabiiy kauchukni vulkanlash natijasida makromolekulalarni to'rsimon shaklga keltirish usuli ham ko'pdan beri qo'llanilib kelinmoqda.

Kimyo fani va sanoatining taraqqiy etishi natijasida asrimizning 30-yillariga kelib, bir qator sintetik polimerlar olina boshlandi. Bu bilan bir qatorda, sintetik polimer makromolekularidagi kimyoviy o'zgarishlarga ham katta ahamiyat berilib, ularning yangi hosilalari olina boshladi. Masalan, kauchuklarni xlorlab: xlorolefinlar, polivinilxloridni xlorlab: perxlorvinil, polivinilasetatni gidrolizlab: polivinil spirt va boshqa polimerlar olish yo'lga qo'yiladi.

Keyinchalik esa makromolekula tarkibiga fluor atomlari, nitril, amin, karboksil, sulfat guruhlari kiritish usullari ham topildi.

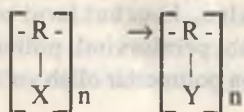
Hozirgi vaqtda bunday reaksiyalarning soni tobora ko'payib bormoqda. Ayniqsa, payvand va blok sopolimerlar olish usullarining topilishi polimerlardagi kimyoviy o'zgarish — reaksiyalarning ahamiyatini yanada oshirib yubordi.

Polimerning kimyoviy o'zgarish reaksiyalari orasida polimerlarni kerakli darajada parchalash — destruksiya reaksiyasi alohida o'rin tutadi.

Kimyoviy o'zgarishning bu xillari polimerlardan har xil buyumlar tayyorlashda muhim rol o'ynaydi, chunki polimer molekulari haddan tashqari katta bo'lsa, ularning qovushoqligi va suyuqlanish harorati juda yuqori bo'ladi, bu esa polimerdan buyumlar tayyorlash imkoniyatining yo'qolishiga sabab bo'ladi. Bunday hollada har xil usullar (plastikatsiyalash, maydalash, qisman gidrolizlash va boshqalar) vositada polimerning molekular og'irligi ma'lum darajada kamaytiriladi va undan kerakli buyumlar tayyorlanadi. Polimerlarni destruktiviyalash vositasida ularning monomerlarini ham olish mumkin. Masalan, polistirolni yuqori haroratda destruktiviyalab, stirol polimellitmetakrilatdan esa metilmetakrilat; poliamidlarni gidrolizlab, diamin, amino kislota va ikki negizli kislotalar: poliozlardan esa monozlar olish usullari hammaga ma'lum. Bu usullardan texnikada va laboratoriya ishlarida ko'p foydalaniladi. Yuqorida keltirilgan misollardan ko'rinib turibdiki, barcha tabiiy va sintetik polimerlar ham past molekular moddalar kabi, organik kimyoda ishtirok eta oladi. Polimer makromolekularidagi barcha kimyoviy o'zgarishlarni asosan ikkita katta guruhga bo'lish mumkin:

1. Polimerlar elementar bo'g'inlarining reaksiyalari yoki polimeranologik o'zgarishlar. Bunday reaksiyalar natijasida polimerning kimyoviy tarkibi o'zgarib, polimerlanish darajasi o'zgarmaydi. Bu reaksiyalar makromolekuladagi funksional guruhlar va past molekular moddalar orasidagi birikish, o'rin olish va parchalanish reaksiyalaridir.

Umuman olganda, bu guruhga kirgan reaksiyalarni sxematik ravishda mana bunday tasvirlash mumkin:



bu formulada:

R — makromolekulaning elementar bo'g'ini:

n — polimerlanish darajasi.

X — boshlang'ich polimerning funksional guruhi.

U — kimyoviy o'zgarishdan keyin hosil bo'lgan funksional guruh.

2. Makromolekular reaksiyalar, ya'ni yiriklashish reaksiyalari.

Bu ikki guruh reaksiyalari o'zaro katta farq qilganligidan ularni alohida-alohida ko'rib chiqamiz.

POLIMERANALOGIK O'ZGARISHLAR

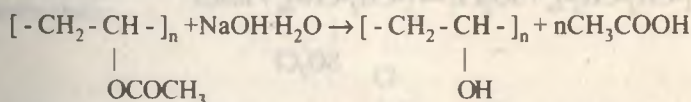
Polimer makromolekulalaridagi funksional guruhlar bilan past molekular moddalar orasida bo'ladigan reaksiyalar polimeranalogik o'zgarishlar deyiladi.

Polimerlardagi funksional guruhlar past molekular moddalarga qaraganda ancha sust reaksiyaga kirishadi, chunki polimerlarda sodir bo'ladigan reaksiya juda murakkab bo'lib, uning tezligiga makromolekulalarning o'zaro ta'sir kuchlari harakatchanligi, shakli, qovushoqligi kabi omillar ta'sir etadi.

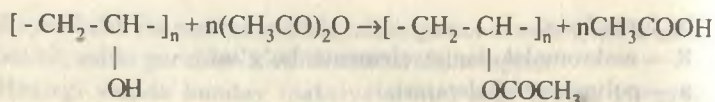
Polimeranalogik reaksiyalardan eng asosiysi, makromolekuladagi funksional guruhlarining gidrolizlanish reaksiyasidir.

Polivinil spirt, ikkilamchi asetilselyuloza kabi muhim polimerlar polivinilasetat va triasetatsellulozani gidrolizlash yo'li bilan olinadi.

Polivinilasetatning polivinil spirtga aylanish reaksiyasi:



Ishqoriy eritma ta'sirida makromolekula elementar bo'g'inlaridan sirka kislota qoldig'i ajralib chiqadi va polivinilasetat polivinil spirtga aylanadi. Xuddi shunga o'xshash, polivinil spirtni polivinilasetatga aylantirish ham mumkin — polivinil spirt katalizator ishtirokida sirka angidrid bilan reaksiyaga kirishsa, polivinilasetat hosil bo'ladi. Polivinilasetatning polimerlanish darajasi boshlang'ich polivinil spirtlarnikidan farq qilmaydi. Bu reaksiyani quyidagicha ifodalash mumkin:

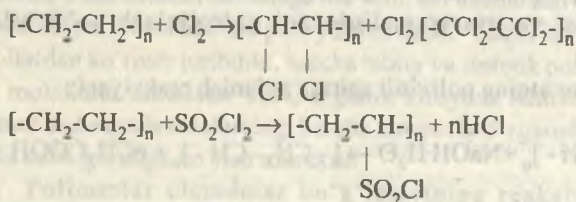


Polivinil spirtidan polivinilasetat hosil qilish va uni gidrolizlab, qaytadan polivinil spirt hosil qilish polimernalogik o'zgarishlarning yaqqol misolidir. Sellulozadan asetilselluloza, nitroselluloza olish va ularni gidrolizlash ham ana shunday reaksiyalardandir.

Quyidagi karbozanjirli va geterozanjirli polimerlardagi ba'zi polimernalogik o'zgarishlarni ko'rib chiqamiz.

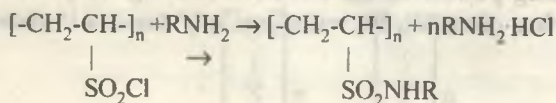
Karbozanjirli polimerlar. Karbozanjirli polimerlar qo'sh bog'li monomerlarni polimerlash yo'li bilan hosil qilinadi. Kauchuklar poliolefinlar, poliakril smolalari, polivinilxlorid va boshqalar karbozanjirli yuqori molekular moddalar qatoriga kiradi. Ularni polimeranalogik tarzda o'zgartirib, yangi xil polimerlar hosil qilish mumkin.

Polietilen. Polietilen makromolekulasining tarkibi jihatidan parafinga o'xshaydi. Hozirgi vaqtda polietilendagi vodorod atomlarini golloidlar xlorosulfokislota qoldiqlari kabi guruhlariga almashtirish usullari topilgan. Polietilenning polimernalogik reaksiyalarini mana bunday tasvirlash mumkin:



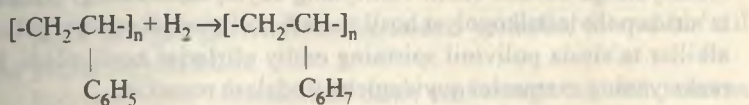
Bunday polietilendagi 45 ta elementar bo'g'inning birida sulfoxlor guruh 4 ta elementar bo'g'inning birida xlor atomlari bo'ladi, bu polietilen odatdagi sharoitda toluolda yaxshi eriydi.

Sulfoxlorlangan polietilenning toluoldagi eritmasi alkilaminlar bilan reaksiyaga kiritilsa, polietilenning sulfamid guruhli hosilasi olinadi. Reaksiya sxemasi quyidagicha ifodalanadi:

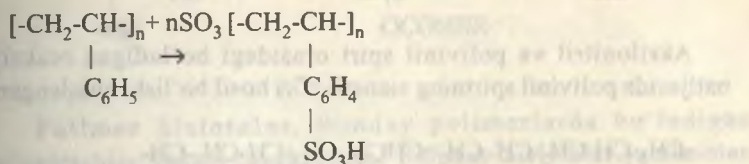


bu formulada : R — etil, butil va boshqa radikallar.

Polistirol. Polistirol ham to'yingan polimerlar jumlasidandir. Aromatik birikmalarga xos barcha kimyoviy reaksiyalar polistirolning benzol yadrosida ham kechishi mumkin. Polistirol nikel katalizatori ishtirokida 200°C va 140 atm bosimida gidrogenlanib, yana vodorodga to'yingan polimerga aylanadi:

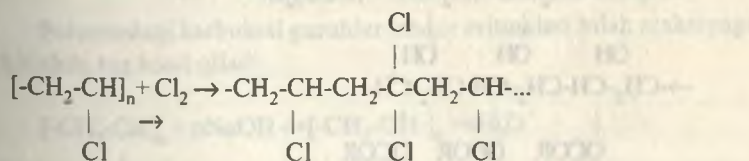


Polistirol sulfoguruhni oson biriktirib olib, sulfopolistirol hosil qiladi:

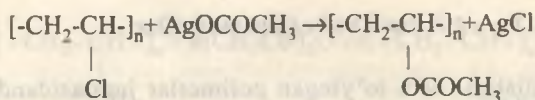


Polisulfostirol suvda eriydi va turli jarayonlarda emulgator sifatida ishlatiladi.

Polivinilxlorid. Bu polimerlarda juda ko'p polimeranalogik o'zgarishlar qilish mumkin. Ulardan eng ahamiyatlisi, polivinilxloridni xlorlash va hosil bo'lgan perxlorvinil smolasini sintetik tola — xloringa aylantirishdir:

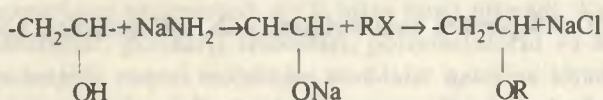


Natijada polimer tarkibidagi xlorning miqdori 62-65 % ga yetadi, ya'ni polivinilxloridning har uch elementar bo'g'iniga yana bir xlor atomi qo'shiladi. Polivinilxloriddan kumush asetat ta'sirida polivinil asetat hosil qilish usuli diqqatga sazovordir:

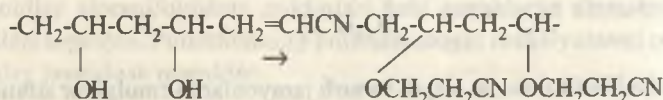


Agar olingan polivinilasetat gidrolizlansa, polivinil spirt hosil bo'ladi.

Polivinil spirt past molekular spirtlarga xos barcha kimyoviy reaksiyalarga kirisha oladi. Natriyning suyuq ammiakdagi eritmasi ta'sirida polivinilalkogolyat hosil bo'ladi. Polivinilalkogolyat galloid alkillar ta'sirida polivinil spirtning oddiy efirlarini hosil qiladi. Bu reaksiyaning sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:

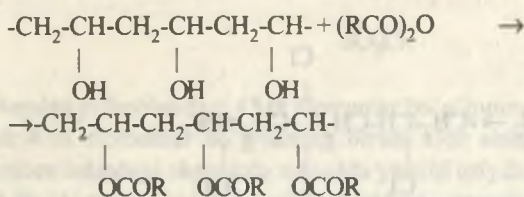


Akrilonitril va polivinil spirt orasidagi bo'ladigan reaksiya natijasida polivinil spirtning sianetil efiri hosil bo'lishi aniqlangan:



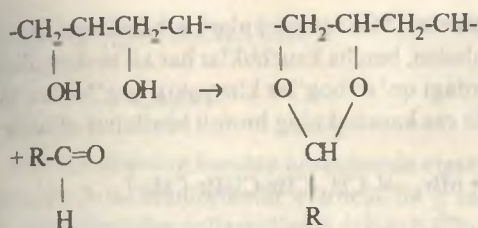
Polivinil spirt kislota angidridlari ta'sirida murakkab efirlar hosil qiladi. Shu usulda polivinil spirtning formiati hosil qilingan.

Bu reaksiyalar umumiy tarzda quyidagicha yoziladi:



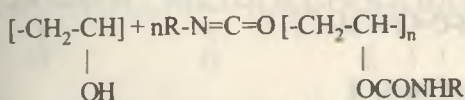
bu tenglamada : R — kislota tarkibidagi radikal.

Polivinil spirt gidroksil guruhlari bilan alifatik va aromatik aldegidlar orasidagi reaksiya natijasida asetallar hosil bo'ladi:

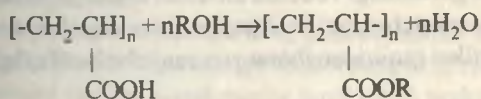


Hosil bo'lgan polivinilasetatallardan yelimlar, lok va har xil bo'yoqlar tayyorlanadi.

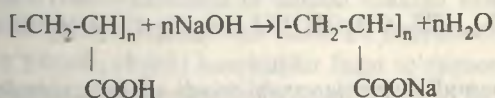
Polivinil spirt izotsianitlar bilan reaksiyaga kirishib, uretan hosilalarini beradi:



Polimer kislotalar. Bunday polimerlarda bo'ladigan o'zgarishlar yaxshi tekshirilgan. Polimer kislotalar jumlasidan bo'lgan poliakril kislotaning polimeranalogik o'zgarishlarini ko'rib chiqamiz. Poliakril kislota spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, murakkab efirlar hosil qiladi:



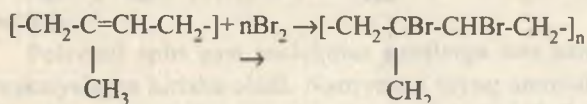
Polimerdagi karboksil guruhlar ishqor eritmalari bilan reaksiyaga kirishib, tuz hosil qiladi:



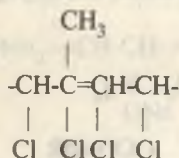
Poliakrilonitril tarkibidagi nitril guruhlar hisobiga ham reaksiyalar yuzaga keltirish mumkin.

Agar polimerning gidrolizlanish reaksiyasi oxirigacha olib borilsa, poliakril kislota hosil bo'ladi.

To'yinmagan polimerlar. Makromolekulari tarkibida qo'sh bog' bo'lgan polimerlar, jumladan, barcha kauchuklar har xil reaksiyalarga oson kirishadi. Polimerdagi qo'sh bog'lar kimyoviy bog'lardan farq qilmaydi. Brom ta'sirida esa kauchukning bromli hosilalari olinadi:

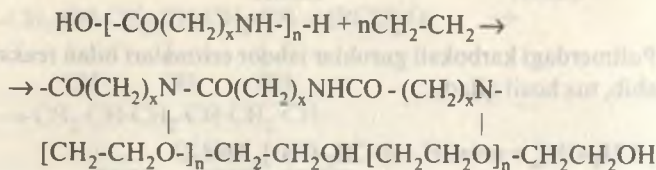


Poliiizopren xlorlansa, politetroxlorizopren (xlorkauchuk) hosil bo'ladi:



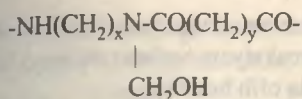
XLorkauchuk kislota ishqor va tuzlar ta'siriga chidamli bo'lgani uchun undan loklar va bo'yoqlar tayyorlanadi.

Geterozanjirli polimerlar. Geterozanjirli polimerlar orasida poliamidlar poliuretanlar va polimochevinalarning polimeranalogik reaksiyalariga to'xtalib o'tamiz. Bu tipdagi polimerlar qatoriga barcha poliozlar, shu jumladan, selluloza va oqsillar ham kiradi. Poliamidlarda reaksiyalar asosan amid guruhidagi vodorod atomlari hisobiga boradi. Bu vodorod atomlari harakatchan bo'lib, kimyoviy reaksiyalarga tez kirishadi. Poliamidlar etilen zanjiridan iborat yon zanjirlar hosil qiladi:



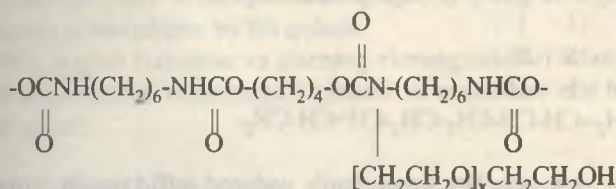
Oksetillangan poliamidlar spirtda yaxshi eriydi, ular o'z xossalari jihatidan kauchuklarga o'xshaydi.

Poliamidlar bilan formaldegid orasidagi reaksiya natijasida spirtlarda eriydigan N — metilol hosilalari olish mumkin:



Poliamidlarning bunday hosilalarida elastiklik va gigroskopiklik xossalari bor. Poliuretanlar element bo'g'inlarining reaksiyalarga moyilligi jihatidan poliamidlarga o'xshab ketadi.

Etilen oksid bilan poliuretaning reaksiyaga kirishuvidan polioksietilen zanjirlari hosil bo'ladi:



Bunday poliuretanlarda kauchuk xossalari bo'ladi.

MAKROMOLEKULAR REAKSIYALAR

Polimerlarda bo'ladigan bu xil o'zgarishlar quyidagi reaksiyalarni o'z ichiga oladi:

a) makromolekulalarning polimerlanish darajasini oshiruvchi o'zgarishlar; bular jumlasiga: molekulalarni to'rsimon shaklga keltirish, payvand va blok sopolimerlar hosil qilish reaksiyalari kiradi;

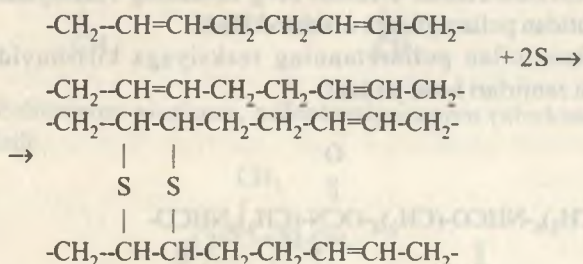
b) makromolekulalarning polimerlanish darajasini kamaytiruvchi o'zgarishlar; bu o'zgarishlar, asosan, polimerning parchalanish destruktiv reaksiyalaridir.

Makromolekulalarni to'rsimon shaklga keltirish reaksiyalarini kauchuklar misolida ko'rib o'tamiz. Bu jarayon rezina sanoatida muhim rol o'ynaydi, chunki kauchuklar faqat to'rsimon shaklga o'tgandan keyingina kerakli mexanik xossalarga ega bo'ladi.

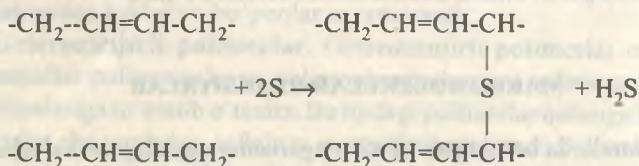
Kauchuk makromolekulalari tarkibida to'yinmagan bog'lar bo'lgandan, ularni ikki yoki undan ortiq funksional guruhli moddalar vositasida to'rsimon holatga keltirish mumkin. Bu maqsad uchun odatda makromolekulalar o'rtasida ko'ndalang sulfid bog'lari hosil

qiluvchi oltingugurt ishlatiladi. Bu jarayon sanoatda vulkanlash deb ataladi va yuqori haroratda faol hamda reaksiyani tezlatuvchi moddalar (merkaptanlar va boshqalar) ishtirokida olib boriladi.

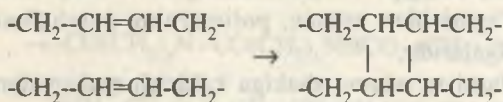
Kauchuk makromolekulalarini to'rsimon holatga keltirish reaksiyasining sxemasi quyidagicha ifodalanadi:



yoki, to'yinmagan bog'lar saqlanib, vodorod sulfid ajralib chiqishi natijasida ham molekulalar to'rsimon holatga kelishi mumkin:



Bundan tashqari, makromolekulalar ikki yoki undan ortiq molekulalarning o'zaro kimyoviy reaksiyasi hisobiga ham to'rsimon holatga kelishi mumkin:



Hozirgi vaqtda kauchuk bilan oltingugurt reaksiyasi natijasida makromolekulalar orasida asosan sulfid shaklidagi ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishi aniqlangan. Kauchukni to'rsimon shaklga keltirish uchun uning tarkibida 0,16% oltingugurt kiritish kifoya.

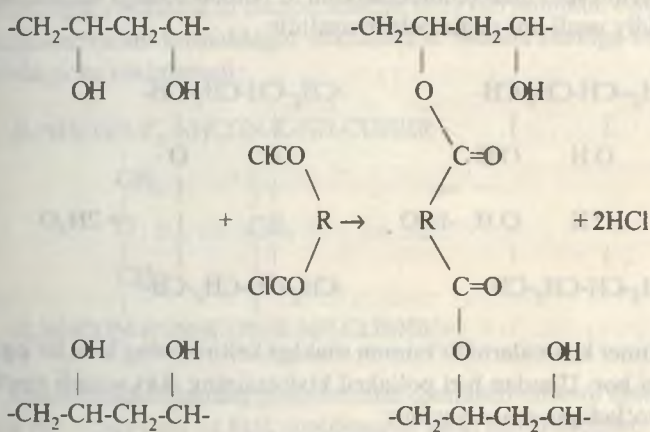
Agar kauchuk tarkibida oltingugurt miqdori ko'paysa, polimerning qattiqligi va solishtirma og'irligi ortib, elastikligi va cho'ziluvchanligi kamayadi.

Kauchuk tarkibiga hammasi bo'lib 32% kimyoviy bog'langan oltingugurt kiritish mumkin. Bunda kauchuk qattiq material — ebonitga aylanadi.

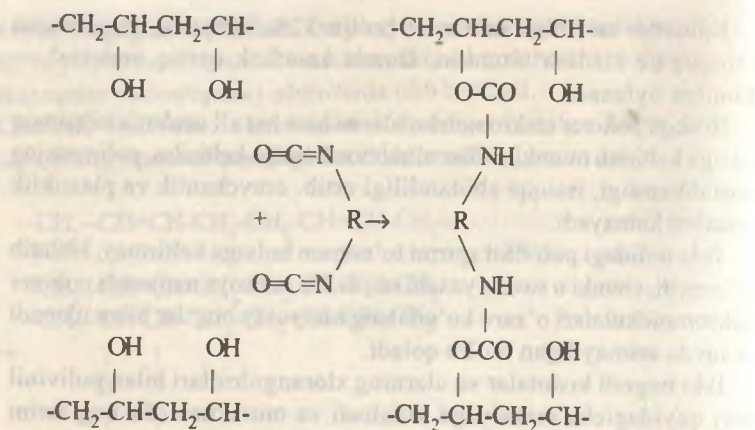
Boshqa polimer makromolekularini ham har xil usularda to'rsimon holatga keltirish mumkin. Ular to'rsimon holatga keltirilsa, polimerning mustahkamligi, issiqqa chidamliligi ortib, eruvchanlik va plastiklik xossalari kamayadi.

Tola holidagi polivinil spirtni to'rsimon holatga keltirmay, ishlatib bo'lmaydi, chunki u suvd a yaxshi eriydi. Bu reaksiya natijasida polimer makromolekulari o'zaro ko'ndalang kimyoviy bog'lar bilan ulanadi va suvda erimaydigan bo'lib qoladi.

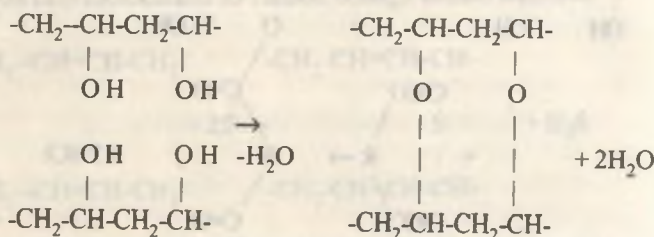
Ikki negizli kislotalar va ularning xlorangidridlari bilan polivinil spirt quyidagicha reaksiyaga kirishadi va murakkab efir bog'larini hosil qiladi:



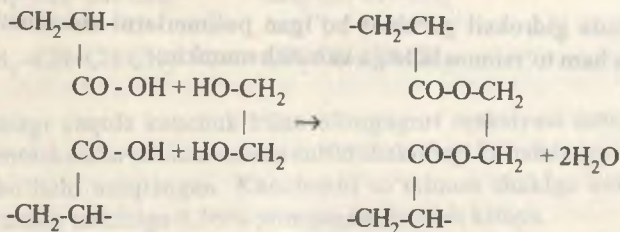
Tarkibida gidroksil guruhlar bo'lgan polimerlarni izosianatlar vositasida ham to'rsimon holatga keltirish mumkin:



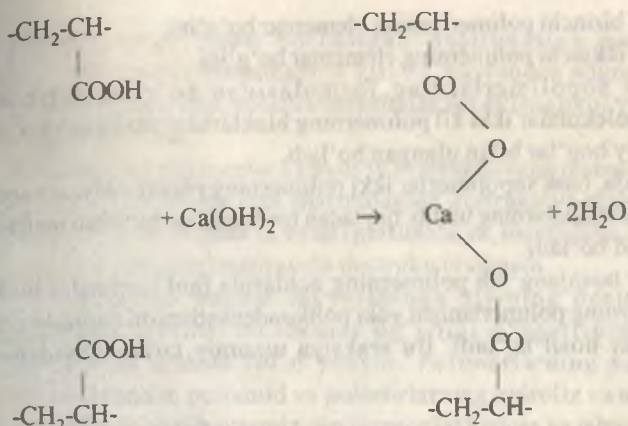
Polivinil spirt makromolekularini to'rsimon holatga keltirishning eng oddiy usuli uni degidratlash usulidir:



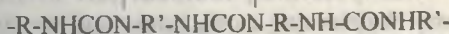
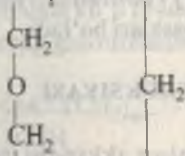
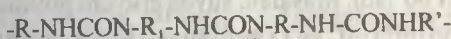
Polimer kislotalarni to'rsimon shaklga keltirishning ham ko'pgina usullari bor. Ulardan biri poliakril kislotasining ikki atomli spirtlar bilan bo'ladigan reaksiyasidir:



Bunday polimerlarga ko'p valentlik metallarning tuzlari bilan ishlov berilib, ularni to'rsimon shaklga keltirish mumkin:



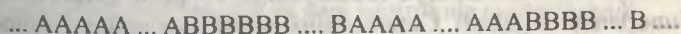
Polivinil spirt poliuretan va polimochevina molekularini formaldegid vositasida to'rsimon shaklga keltirishi mumkin. Jumladan, polimochevinani formaldegid vositasida to'rsimon shaklga keltirish quyidagicha ifodalanadi:



Makromolekulalarning polimerlanish darajasini oshirish usullaridan yana bir — payvand va blok sopolimerlar hosil qilish usulidir.

Bundan tashqari, polimer va monomer aralashmasi g — nurlar bilan yoritilgan ham payvand sopolimerlar hosil bo'ladi.

Blok sopolimerlar hosil qilish usullari ham xuddi payvand sopolimerlar hosil qilish usuli kabi. Lekin bu tip reaksiyalarda faol nuqtalar makromolekulalarning boshi va oxirida bo'lishi kerak. Blok sopolimerlari formulasini mana shunday ifodalash mumkin:



Payvand sopolimerlardagi kabi bu yerda ham:

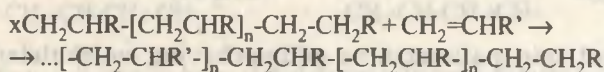
A — birinchi polimerlarning elementar bo'g'ini;

B — ikkinchi polimerning elementar bo'g'ini.

Blok sopolimerlarning formulasidan ko'rinib turibdiki, makromolekulalar ikki xil polimerning bloklaridan tuzilgan va o'zaro kimyoviy bog'lar bilan ulangan bo'ladi.

Odatda, blok sopolimerlar ikki polimerning plastikatsiyasi vaqtida makromolekulalarning uzilib, qaytadan bir-biri bilan birikishi natijasida ham hosil bo'ladi.

Agar boshlang'ich polimerning uchlarida faol markazlar bo'lsa, monomerning polimerlanishi yoki polikondensatlanishi natijasida blok sopolimer hosil bo'ladi. Bu reaksiya umumiy tarzda quyidagicha yoziladi:



Payvand va blok sopolimerlar o'z xossalari jihatidan ularni tashkil qiluvchi polimerlarning birortasiga ham o'xshamaydi, ularning tamomila yangi xossalari bo'ladi. Masalan, suvda eruvchi polimerga suvda erimaydigan polimerlar payvandlansa, hosil qilingan sopolimerlarda yaxshi emulgatorlik xossalari bo'ladi.

POLIMERLAR DESTRUKSIYASI

Makromolekulalar reaksiyalarning ikkinchi turi ularning destruksiyasidir. Makromolekulalarning asosiy zanjiridagi kimyoviy bog'larning uzilish reaksiyasi polimerning destruksiyasi deb ataladi. Bu holda polimerlarning kimyoviy tarkibi o'zgarmaydi, faqat polimerlanish darajasigina kamayadi.

Polimerlarni qayta va ulardan foydalanish vaqtidagi destruksiya reaksiyalarini o'rganishning ahamiyati katta. Destruksiya kimyoviy moddalar (suv, kislotalar, ishqorlar, tuzlar, spirtlar, kislorod va boshqalar) ishtirokida yoki fizik ta'sirlar (issiqlik, quyosh nuri, yadro nurlari, mexanik energiya, ultratovush va boshqalar) natijasida sodir bo'lishi mumkin.

Kimyoviy destruksiya reaksiyasiga ko'proq geterozanjirli polimerlanish kirishadi. Geterozanjirli polimerlar uglerod atomi va geteroatom bog'i hisobiga parchalanadi. Agar destruksiya oxirigacha borsa, boshlang'ich monomer moddalar hosil bo'ladi.

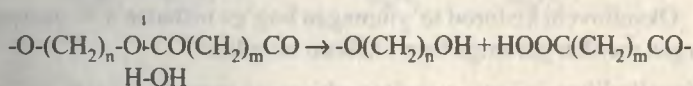
Masalan, suv bilan bo'ladigan destruksiya natijasida polikaprolaktamdan aminokapron kislota, naylondan adipin kislota va geksametilendiamin, polietilentereftalatdan etilenglikol va tereftal kislota hosil bo'ladi.

Karbozanjirli polimerlar kimyoviy destruksiyaga nisbatan ancha chidamli bo'ladi va ma'lum sharoitdagina destruksiya reaksiyasiga kirishadi. Ular har xil fizik ta'sirlar (plastikatsiya, maydalash, qizdirish yoritish va boshqalar) natijasida destruksiyalanadi.

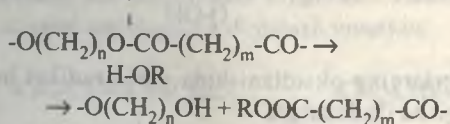
Polimerlardan buyum tayyorlashda ularning destruksiya reaksiyasiga kirishi, molekular og'irligi o'zgarishini bilish texnologiyada muhim rol o'ynaydi. Polimerlarning kimyoviy destruksiyalaridan poliamid va poliefirlarning gidroliz va alkogoliz jarayonlariga to'xtalib o'tamiz. Bu jarayonlar kislota va ishqorlarning suvdagi va spirtidagi eritmalarida sodir bo'ladi. Natijada polimerlarning molekularlari kichiklashib, kislota va amin sonlari ko'payadi. Bu kislota va amin sonlarini aniqlab, polimerning destruksiyalanish darajasi topiladi.

Bu usuldan juda murakkab oqsillarning sintetik poliamid va poliefirlarning tarkibini o'rganishda va sanoat chiqindilaridan monomerlar olishda ko'p foydalaniladi.

Poliefirlarning gidrolizlanish sxemasi quyidagicha yoziladi:



Poliefirlarning alkogoliz jarayoni ham shu sxema bilan ifodalanadi:

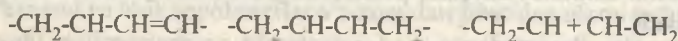
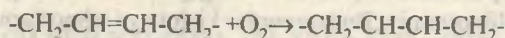


Kimyoviy parchalanishning bu turi — polimerlarning oksidlanish destruksiyasidir. Bu xildagi destruksiya, odatda, polimerdan texnika va foydalanish jarayonida sodir bo'ladi va polimerlarni eskitib, fizik-mexanik xossalarini pasaytirib yuboradi. Jarayon havo kislorodi ta'sirida boradi, nur, issiqlik va nam ishtirokida esa tezlashadi.

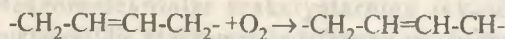
Polimer erkin radikallar mexanizmi asosida oksidlanadi, ya'ni u — bir-biriga uzviy bog'langan zanjirdir. Osonlik bilan radikal hosil qiluvchi moddalar hamda valentligi o'zgaruvchi metallar ishtirokida

oksidlanish tezligi ortadi. Oksidlanish destruktiviyasini to'xtatish yoki sekinlashtirish uchun ingibitor moddalar ishlatiladi. Ingibitorlar polimerlarda hosil bo'lgan radikallar bilan birikib, zanjir reaksiyani to'xtatadi. Bunday moddalar kauchuklar uchun ko'p ishlatiladi. Oksidlanish destruktiviyasi erkin radikalli uch bosqichdan: faol markazlar hosil bo'lishi, zanjirning o'sishi va zanjirning uzilishidan iborat. Oksidlanish vaqtida molekulada peroksid guruhlar hosil bo'ladi.

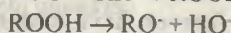
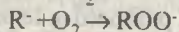
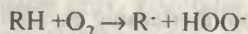
Quyida to'yinmagan ba'zi polimerlardagi oksidlanish destruktiviyasining sxemasi ko'rsatilgan. Agar kislorod polimerning to'yinmagan bog'iga biriksa, gidroperoksid hosil bo'ladi:



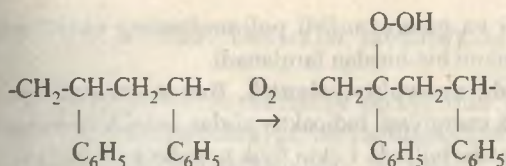
Oksidlovchi kislorod to'yinmagan bog'ga nisbatan a — vaziyatda turgan metilen guruhiga ham birikishi mumkin:



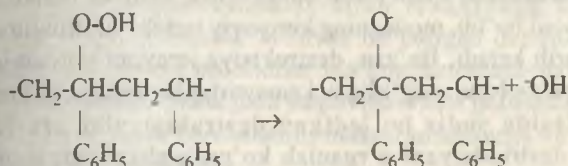
To'yinmagan polimerlarning oksidlanishida erkin radikal hosil bo'lish sxemasi quyidagicha ifodalanadi:



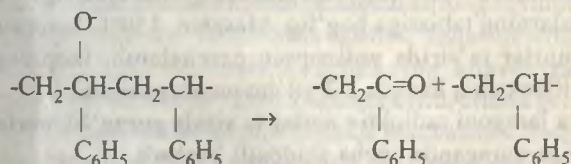
Agar polimer tarkibida harakatchan atomlar bo'lsa, peroksid guruhlar tez hosil bo'ladi. Masalan, polistirolida oksidlanishning birinchi bosqichidayoq gidroperoksid guruhlar vujudga keladi:



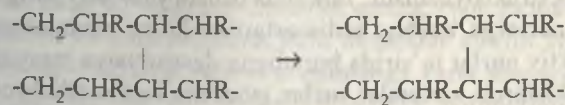
Gidroperoksid esa parchalanib, radikallar hosil qiladi:



Bunday parchalanish natijasida makromolekula destruksiyanishi mumkin:



Oksidlanish destruksiyasida reaksiya zanjiri radikallarning rekombinatsiyasi natijasida uziladi, bunda makromolekula boshlang'ich strukturasi o'zgaradi. Radikallar rekombinatsiyasi sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Oksidlanish destruksiyasi vaqtida polimerning molekular og'irligi kamayishi bilan bir qatorda, kimyoviy tarkibi ham o'zgaradi, chunki uning tarkibida peroksid, karboksil, karbonil va boshqa funksional guruhlar paydo bo'ladi.

Yuqorida keltirilgan misollardan ko'rinib turibdiki, polimerlarning oksidlanish destruksiyasi juda murakkab jarayondir. Shuning uchun

har xil karbozanjirli va geterozanjirli polimerlarning oksidlanish destruktsiyasi mexanizmi bir-biridan farqlanadi.

Fizik ta'sir ostida destruktsiyalanish. Bunda destruktsiyalar polimerlarga yorug'lik energiyasi, radioaktiv nurlar, issiqlik va mexanik energiyalar ta'sirida sodir bo'ladi. Lekin fizik ta'sirlar natijasida sodir bo'ladigan destruktsiyaning mexanizmi juda murakkab bo'lib, haligacha yaxshi o'rganilgan emas, chunki makromolekulalar o'zaro yoki boshqa molekulalar bilan tezda birika oladi, natijada moddada yangi bog'lar hosil bo'lib, moddaning kimyoviy tarkibi va strukturasi butunlay o'zgarib ketadi. Ba'zan, destruktsiya jarayoni yordamida polimerning faqat molekular og'irligini kamaytirish ham mumkin. Fizik ta'sirlar natijasida sodir bo'ladigan destruktsiyalar orasida fotokimyoviy destruktsiyani o'rganish ko'proq ahamiyatga ega, chunki polimerlar ishlatish vaqtida doimo destruktsiyalanib, ularda eskirish jarayoni boradi.

Fotokimyoviy destruktsiya polimerga ta'sir etuvchi nurning to'liq uzunligi, initsiator va ingibitorlarning mavjudligi va makromolekulalarning tabiatiga bog'liq. Masalan, 150°C haroratda ultrabinafsha nurlar ta'sirida polizopren parchalanib, izoprenga aylanadi. Polietilen ochiq havoda 2-3 yil davomida eskiradi.

Destruktsiya jarayoni radiaktiv nurlar ta'sirida yorug'lik nurlari ta'sir etgandagiga qaraganda ancha shiddatli kechadi.

Radiaktiv nurlar ta'sirida ba'zi polimerlar to'rsimon holatga o'tsa, ba'zilari destruktsiyalanadi. Bu hodisa polimerning tabiatiga bog'liqdir. Masalan, polietilen polipropilen, polistirol, poliakrilatlar, polivinilxlorid, polivinil spirt, kauchuklar, poliamidlar, polisiloksan kabi polimerlar radiaktiv nurlar ta'sirida to'rsimon holatga o'tadi. Poliizobutilen, polimetakrilat, polivinilidenxlorid va selluloza kabi polimerlar esa destruktsiyalanadi. Tarkibida benzol yadrolari bo'lgan polimerlar — nurlarga boshqa polimerlardan ko'ra chidamliroq bo'ladi. Radiaktiv nurlar ta'sirida boradigan destruktsiya jarayoni havodagi nam, kislorod, kislotalar, tuzlar, ishqorlar kabi radikal yoki ionlarga parchalanuvchi past molekular moddalar ta'sirida tezlashadi. So'nggi vaqtlarda atom energiyasidan tinchlik maqsadida foydalanish sohasida ishlar olib borilmoqda. Shu maqsadda stirol va uning sopolimerlari radiaktiv nurlardan himoya qiluvchi har xil qurilmalarda ishlatilmoqda. Sanoatda polimerlardan har xil buyumlar tayyorlash va ularni ishlatishda mexanik-kimyoviy jarayonlar ham muhim rol o'ynaydi. Polimerlarni plastifikatsiyalash, maydalash, tez

aralashtirish kabi hodisalar mexanik-kimyoviy jarayonlar jumlasidandir.

Polimerlardan foydalanish jarayonida ular ko'pgina qayta deformatsiyalarga uchraydi, bu vaqtdagi destruksiya hodisasi ham mexanik-kimyoviy jarayonning bir turidir. Mexanik kuch ta'siri makromolekulalar parchalanib, radikallar hosil bo'ladi. Bunday makroradikallar zanjir reaksiyaning boshlanishiga sabab bo'ladi, ular boshqa makromolekulalar bilan reaksiyaga kirishadi. Endi polimerlarning issiqlik ta'sirida bo'ladigan destruksiyasini ko'rib chiqamiz. Barcha polimerlar ma'lum haroratgacha o'z xossalarini o'zgartirmaydi. Lekin juda yuqori haroratda polimerlar barqarorligini yo'qotadi, ya'ni parchalanib, makroradikallarga va past molekular moddalarga aylanadi.

Polimerlarning issiqlik ta'sirida destruksiyalanish jarayoni ham erkin radikal mexanizm asosida boradi va zanjir reaksiyalar turiga kiradi. Masalan, azo va diazobirikmalar kauchuklarning issiqlik ta'sirida destruksiyalanishni tezlatadi. Kauchuklarning suyultirilgan eritmaları bunday moddalar ishtirokida isitilsa, faqat destruksiya hodisasi bo'ladi. Agar eritmada kauchukning konsentratsiyasi oshsa, makromolekulalar to'rsimon holatga kelib, eritma gel holatiga o'tadi.

Ba'zi polimerlar issiqlik ta'sirida parchalanib, boshlang'ich monomer moddalarga aylanadi. Polimerlarning bu xossasi makromolekulaning strukturasi va tabiatiga bog'liqdir.

Masalan, polistirol 300°C gacha qizdirilsa, undan 65 % stirol, polimetilmetakrilatdan esa 95 % metilmetakrilat olish mumkin. Geterozanjirli polimerlar qizdirilganda juda murakkab destruksiya jarayonlari sodir bo'lishi mumkin.

Masalan, naylon 300°C dan yuqori haroratgacha qizdirilsa, uning molekular og'irligi tez kamayib, metan, etan, propan, butan, etilen, butilen va siklopentanon kabi moddalar ajralib chiqadi. Hozirda bunday destruksiyalarni o'rganishga katta ahamiyat berilmoqda, chunki ularning mexanizmini o'rganish, polimerlardan sanoatda va turmushda foydalanish jarayonida ularning eskirishini oldini olish mumkin.

POLIELEKTROLITLAR

Qutblangan muhitda elektr zaryadlari tashish xossasi bo'lgan polimerlar polielektrolitlar deyiladi. Ulardagi elektr zaryadi

makromolekula tarkibidagi funksional guruhlarining elektrolitik dissosiyalanishi natijasida sodir bo'ladi.

Demak, polielektrolitlar molekular og'irligi katta bo'lganligidan, bir tomondan, polimer xossalarini namoyon qilsa, ikkinchi tomondan, tarkibidagi funksional guruhlarining dissotsiyalanishi tufayli past molekular kislota — asos va tuzning xossalarini namoyon qiladi.

Polielektrolitlarni kelib chiqishiga ko'ra ikki katta guruh: tabiiy polielektrolitlar guruhi bilan sintetik polielektrolitlar guruhiga bo'lish mumkin.

Ikkala guruh polielektrolitlarda, o'z navbatida kislota va asos xossalari bo'lishi mumkin. Tabiiy va sintetik polielektrolitlar makromolekulalarning shakllariga qarab, chiziqli va to'rsimon holatda bo'ladi. Barcha tabiiy va sintetik polielektrolitlar orasida poliamfolitlar alohida o'rin tutadi. Bunday polielektrolitlarning molekularlari tarkibida kislota va asos xossalariga ega har xil funksional guruhlar bo'ladi.

Bunday makromolekulalarning ba'zi elementar bo'g'inlarida asos, ba'zilarida esa kislota xossalari bor guruhlar mavjuddir. Poliamfolitlar eritmadagi vodorod ko'rsatkichi (rN) ning qiymatiga qarab, manfiy yoki musbat zaryadlangan bo'ladi. Ba'zan, makromolekuladagi manfiy zaryadlar miqdori musbat zaryadlar miqdoriga nisbatan ko'p bo'ladi.

Makromolekulasi tarkibidagi funksional guruhlarining dissotsiyalanish darajasiga qarab, polielektrolitlar kuchli va kuchsiz polimer kislota hamda kuchli va kuchsiz polimer ishqor xossalarini namoyon qiladi.

Tabiiy polielektrolitlar. Barcha o'simlik va hayvonlarda uchraydigan polielektrolitlar, ya'ni biologik polimerlar tarkibida makromolekulaga kislota yoki asos xossalari baxsh etuvchi funksional guruhlar bo'ladi.

Sanoat va turmushda ahamiyati katta bo'lgan oqsil nuklein kislotalar, fermentlar, pektinlar, xitin, geparin, selluloza, kraxmal, lignin kabi biologik polimerlarning hammasi tabiiy polielektrolit moddalari jumlasidandir.

Bu moddalardan ko'plarining makromolekulalari tarkibida asos va kislota xossalari bor har xil funksional guruhlar bo'lganligidan organizm uchun ularning ahamiyati g'oyat kattadir.

Ularning ko'pchiligi o'simliklar tarkibida uchraydi va sanoatda juda ko'p ishlatiladi. Hozir oqsil nuklein kislotalar kabi polielektrolitlar sohasida faqat ximiklar va bioximiklar emas, balki fiziklar, matematiklar va boshqa mutaxassislar ham ish olib bormoqdalar, chunki

polielektrolitlar organizmdagi har xil murakkab jarayonlarda faol ishtirok etadi. Shuning uchun ular organizmlarda sodir bo'ladigan tabiiy elektrolitlarning vakillarini alohida-alohida ko'rib chiqish zarurati bo'lmaganligidan, sintetik polielektrolitlar va ularning xossalari ustida to'xtalib o'tamiz.

Sintetik polielektrolitlar. Tarkibida kislota va ishqor xossali funksional guruhlar bor monomerlarni polimerlash yo'li bilan sintetik polielektrolitlar olingan. Tarkibida kislota va ishqor xususiyatiga ega guruhlar ko'p bo'lgan polielektrolitlar muhim ahamiyatga egadir. Polielektrolit molekularlari chiziqli biologiyada, meditsinada, qishloq xo'jaligida rudani boyitish sanoatida va boshqa maqsadlarda ko'p ishlatiladi.

Chiziqli polielektrolitlarning asosiy xossalariidan biri, ularning suvda eruvchanligidir. Bu hol chiziqli polielektrolitlarni suvli sharoitda ishlatishga imkon bermaydi. Odatda makromolekularlari to'rsimon bo'lgan polielektrolitlar yoki ionitlar texnikada katta ahamiyatga ega. Bunday polielektrolitlar tarkibida ion almashtiruvchi kislota yoki asos xossali guruhlar bo'ladi, bu polielektrolitlar hech qanday erituvchida erimaydi. Polielektrolit molekularlarini to'rsimon holatga o'tkazish uchun ularga ko'p funksiyali past molekular moddalar bilan ishlov berish kerak. Ba'zan polielektrolitlarni sintez qilishda ularga divinil benzol kabi polifunksional moddalar qo'shiladi, natijada, makromolekularlar to'rsimon holatga o'tadi. Makromolekularlar orasidagi ko'ndalang bog'lar soniga qarab, polielektrolitlar erituvchilarda bo'kish xususiyatiga ega bo'la oladi va selektiv adsorbentlar tarzida ishlatiladi. Bunday ionitlar zaryadlariga qarab anionit va kationitlarga bo'linadi.

Anionitlarda polimerlar makrokation holatida bo'lib, past molekular anionlarni biriktirib oladi. Kationitlarda esa polimerlar makroanion holda bo'ladi va past molekular kationlarni biriktirib oladi.

Kationlarning sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin:

$R-An-H^+$ yoki tuz forma $R-An-Kt^+$

bu sxemada: R — polielektrolitning elementar bo'g'ini.

Anionitlarning sxemasi quyidagicha yozish mumkin:

$R-Kt^+-OH$ va $R-Kt^+-An^-$

Ionitlar suvda bo'kadi, bunda ular tarkibidagi guruhlar dissotsiyanadi.

Kation almashinish jarayoni quyidagicha ifodalanadi:

sulfoguruhli kationitda:


$$R-SO_3^- H^+ + Na^+ + Cl^- \rightleftharpoons RCOO^- Na^+ + H^+ + Cl^-$$

H-formada	tuz formada
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50
51	51
52	52
53	53
54	54
55	55
56	56
57	57
58	58
59	59
60	60
61	61
62	62
63	63
64	64
65	65
66	66
67	67
68	68
69	69
70	70
71	71
72	72
73	73
74	74
75	75
76	76
77	77
78	78
79	79
80	80
81	81
82	82
83	83
84	84
85	85
86	86
87	87
88	88
89	89
90	90
91	91
92	92
93	93
94	94
95	95
96	96
97	97
98	98
99	99
100	100

$$2\text{R-SO}_3^-\text{Na}^+ + \text{Ca}^{++} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons (\text{RSO}_3^-)_2\text{Ca}^+ + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^+$$
$$\text{R-NH}_3^+ \cdot \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{RNH}_3 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$$

OH-formada	Cl-formada
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50
51	51
52	52
53	53
54	54
55	55
56	56
57	57
58	58
59	59
60	60
61	61
62	62
63	63
64	64
65	65
66	66
67	67
68	68
69	69
70	70
71	71
72	72
73	73
74	74
75	75
76	76
77	77
78	78
79	79
80	80
81	81
82	82
83	83
84	84
85	85
86	86
87	87
88	88
89	89
90	90
91	91
92	92
93	93
94	94
95	95
96	96
97	97
98	98
99	99
100	100

$$\text{R-NH}_3^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{RNH}_2 + \text{OH}^- + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$$

Cl-formada OH-formada

Masalan, tarkibidagi kationlarini ishqoriy neytral va kislotali muhitlarda almashtira oluvchi kationlar kuchli bo'ladi. Bunday kationlar jumlasiga tarkibida sulfat va fosfor kislotaning kislota qoldiqlari bo'lgan polielektrolitlar kiradi.

Tarkibidagi vodorod ionlarini faqat ishqoriy muhitda boshqa ionlarga almashtira oluvchi kationlar kuchsiz bo'ladi. Bunday kationlarda karboksil va fenol guruhlar bo'lishi mumkin.

Kuchli ishqoriy anionitlar gidroksil guruhlarini har qanday muhitda boshqa anionga almashtira oladi. Bular jumlasiga tarkibida to'rtlamchi ammoniy guruhlari bo'lgan anionitlar kiradi. Tarkibida birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi amin guruhlar va pridin asoslari bo'lgan anionitlar kuchsiz ionitlardir. Ionitlarning kuchi ularning sig'imi, ya'ni qancha miqdorda ionlar almashtira olishiga qarab belgilanadi. Ularning sig'imi 1 g quruq ionit biriktira oluvchi ionlarning mg — ekvivalent miqdori bilan o'lchanadi.

Ion almashtirish so'nggi 10-15 yil mobaynida sanoatning ko'pgina sohalarida ishlatilmoqda. Masalan, ion almashtiruvchi smolalar yordamida eritma va rudalardagi qimmatbaho elementlarning (uran, oltin, kumush va boshqalarning) konsentratsiyasi oshiriladi.

Ion almashtiruvchi smolalar vositasida sho'r suvlarni mutlaqo tuzsiz holatga keltirish qishloq xo'jaligi oldida turgan birlamchi vazifalardandir.

Ion almashtiruvchi smolalar yordamida medisinada dori-darmonni ham tozalash mumkin. Har xil alkaloid va antibiotiklarni (pensillin, streptomisin va boshqalar) ko'plab ishlab chiqarilishi ham ana shu smolalar yordamida yo'lga qo'yiladi.

Gidroliz sanoatida ion almashtiruvchi smolalar yordamida gidrolizlarni organik qo'shimchalaridan tez tozalash mumkin.

VAZIFALAR

1-vazifa. Polietilenni xlorlash

Reaktiv va asboblari: polietilen (mol. og' 1600-2000) (20 g), xlor (ballonda), ksilol (200 ml): uzunligi 500 mm, diametri 60 mm, barbaterli shisha nay bilan jihozlangan reaktor (1 dona), areometr (1 dona), 150 vattli simob lampasi (1 dona), suv hammomi (1 dona).

Reaktorga (39-rasm) 20 g polietilen va 200 ml ksilol solinadi. So'ngra aralashma suv hammomida suspenziya hosil bo'lguncha isitiladi. Shundan keyin suv hammomida 60°C gacha isitilib, naydagi barbaterdan xlor o'tkaziladi. Xlorning tezligi minutiga 500 sm³ bo'lishi kerak. Bu vaqtda nay simob lampasi orqali yoritiladi. 3-4 soat o'tgach naydagi eritmaning qancha og'irlashganligi aniqlanadi. Eritma solingan nayning og'irligi 15-20 % ortgandan keyin xlor o'tkazish to'xtatilib, eritmada birikmay qolgan xlor va xlorid kislotani chiqarib yuborish uchun undagi xlor o'rni azot yoki havo o'tkaziladi. Tayyor bo'lgan polimer dekantatsiya usulida ajratib olinib, spirt bilan yuviladi va quritiladi.

1 - topshiriq. Xlorlangan polimerning miqdori hisoblab topilsin va undagi miqdori Karius usulida aniqlansin.

2 - topshiriq. Polietilen va uning xlorlangan hosilasining yumshash harorati aniqlansin.

3 - topshiriq. Polietilen va uning xlorlangan hosilalari pardalari hosil qilib, ularning uzilish mustahkamligi, nisbiy cho'zilishi va rekristallanish kuchi aniqlansin.

2-vazifa. Polivinilxloridni xlorlash

Reaktiv va asboblari: polivinilxlorid (20 g), xlor (ballonda), tetraxloretan yoki xlorbenzol (250 ml); uzunligi 600 mm, diametri 50



39-rasm.
Polimerlarni
xlorlash asbobi

mm, barbaterli shisha nay bilan jihozlangan reaktor (1 dona), reometr (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona), suv hammomi (1 dona), 150 vattli simobli lampasi (1 dona).

Reaktorga 20 g polivinilxlorid solinib, 250 ml tetraxlorethan yoki xlorbenzolda eritiladi. Naydagi barbater orqali eritmadan 1 soat davomida xlor o'tkaziladi. So'ngra reaksiya ketayotgan aralashma harorati 80°C gacha chiqariladi-da, simob lampasi bilan yoritilib, xlor o'tkazish davom ettiriladi. Eritmaning og'irligi 10-15 % ortgandan keyin xlor o'tkazish to'xtatiladi va eritmadan havo o'tkazilib, u xlor va xlorid kislotadan tozalanadi. So'ngra hosil bo'lgan eritma spirt solingan idishga quyiladi, quyish vaqtida suyuqlik aralashtirilib turiladi. Hosil bo'lgan kukunsimon polimer Byuxner voronkasida filtrlab olinadi va metanol bilan yaxshilab yuviladi. Yuvenilb bo'lganligini bilish uchun oxirgi yuvindi olinib, uning ustiga 3 hissa distillangan suv qo'shiladi. Shunda metanol loyqalanmasa, demak, polimer toza bo'ladi. Yuvilgan, xlorlangan polivinilxlorid vakuum ostida quritiladi.

1 - topshiriq. Xlorlangan polimerning miqdori hisoblab topilsin va undagi xlor miqdori Karius yoki Shiff usulida aniqlansin.

2 - topshiriq. Boshlang'ich va xlorlangan polimerning eruvchanligi aniqlansin.

3 - topshiriq. Xlorlangan polivinilxlorid taxminiy formulasi yozilsin.

4 - topshiriq. Boshlang'ich va xlorlangan polivinilxloridning 0,2 % li eritmasi qovushoqligi aniqlansin.

3-vazifa. Polivinilasetatdan gidrolizlash yo'li bilan polivinil spirt olish (ishqoriy usul)

Reaktiv va asboblari: polivinilasetatning spirtidagi 30 % li eritmasi (50 g), etil yoki metil spirt (500 ml), ishqorning spirtidagi eritmasi (11,25 g kaliy gidroksid va 100 ml spirtidan iborat eritma); qorgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan, 500 ml sig'imli stakan (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Stakanga 11,25 g kaliy gidroksidning 100 ml spirtidagi eritmasi quyiladi. Eritma yaxshilab aralashtirilib, unga tomchilatma voronkadagi polivinilasetatning 30% li eritmasidan 50 g qo'shiladi. Shu vaqtda polivinil spirt sekin-asta cho'ka boshlaydi. Reaksiya uzog'i bilan 2-3 soat davom etadi. Polivinil spirt cho'kmasi Byuxner voronkasida filtrlab olinadi va spirt bilan neytrallanguncha bir necha marta yuviladi. Hosil qilingan polimer vakuumda 30-40°C da quritiladi.

- 1-topshiriq. Hosil bo'lgan polivinil spirtning miqdori aniqlansin.
- 2-topshiriq. Polimerdagi gidroksil guruhning soni Verley usulida aniqlansin.
- 3-topshiriq. Reaksiya tenglamasi yozilsin.

4-vazifa. Polivinilasetatdan gidrolizlash yo'li bilan polivinil spirt olish (kislotali usul)

Reaktiv va asboblari: polivinilasetat (15 g) yoki polivinilasetatning spirtidagi 15 % li eritmasi (100 g), etil spirt (85 ml), sulfat kislota eritmasi (5 g sulfat kislota va 20 ml spirtidan iborat eritma): uch og'izli, 250 ml sig'imli qorgich, qaytarma, sovutgich va termometr bilan jihozlangan reaksion kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Reaksion kolbaga 15 g polivinilasetat va 85 ml spirt solinadi-da suv hammomida polimer eriguncha isitiladi. Eritmaning ustiga 5 g sulfat kislotalarining 20 ml spirtidagi eritmasi quyiladi. So'ngra eritma doimo aralashtirilib turilib (qorgich minutiga 300 - 400 marta tezlik bilan aylanishi kerak), suv hammomida 60°C da quritiladi. Agar polimer cho'kmay gel holida bo'lib qolsa, u suvda eritilib, issiq holda etil spirt yordami bilan qayta cho'ktirilib olinadi.

- 1 - topshiriq. Reaksiya chizmasi yozilsin.
- 2 - topshiriq. Chiqqan polivinil spirtning miqdori aniqlansin.
- 3 - topshiriq. Polimerdagi gidroksil soni Verley usulida aniqlansin.

5-vazifa. Polivinil spirtni butilaldegid bilan asetallab polivinilbutiral hosil qilish

Reaktiv va asboblari: yangi tayyorlangan polivinil spirt (44 g), butilaldegid (22 g), oksalat kislota (3 g), geptan (yoki qaynash harorati 98-100°C bo'lgan benzin) 250ml; to'rt og'izli, 500 ml sig'imli, qorgich termometr, qaytarma sovutgich, Din va Stark tutgichi bilan jihozlangan reaksion kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Reaksion kolbaga 44 g polivinil spirt, 22 g butilaldegid, 3 g oksalat kislota va 250 ml geptan (yoki aromatik birikmalari bo'lmagan yengil benzin) solinadi. Aralashmani suv hammomida qaynaguncha asta-sekin isitiladi. Isitish tutgichga suv tushishi to'xtaguncha davom ettiriladi. So'ngra aralashma sovutiladi, cho'kma holida ajralib chiqqan polivinilbutiral Byuxner voronkasida yuviladi. Tozalangan polimer 40°C da vakumda quritiladi.

- 1 - topshiriq. Reaksiyaning chizmasi yozilsin.
- 2 - topshiriq. Polimerning organik erituvchilarda eruvchanligi aniqlansin.
- 3 - topshiriq. Polimer tarkibidagi butiral guruhlar soni aniqlansin.

**6-vazifa. Polivinil spirtni sirka aldegid bilan formaldegid
aralashmasi yordamida asetallab, polivinilasetalformal hosil
qilish**

Reaktiv va asboblari: yangi tayyorlangan spirt (25 g), metanol (150 ml), sulfat kislota ($d = 1,48 \text{ g/sm}^3$) (0,25 g), sirka aldegid (10 g), formaldegid (10 g); uch og'izli, 500 ml sig'imli qorgich, qaytarma sovutgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona), 100°C li termometr (1 dona).

Reaksiya kolbaga 25 g polivinil spirt, 150 ml metanol, 0,25 g sulfat kislota, 10 g formaldegid va 10 g sirka aldegid solinadi. Aralashma suv hammomida 7 soat davomida 60°C gacha isitiladi. Eritma tez aralashtirib turilib, hosil bo'lgan polimer suv qo'shish yo'li bilan cho'ktiriladi, so'ngra oldin suv bilan keyin sodaning 10 % li eritmasi va oxirida yana suv bilan neytrallanguncha yuviladi. Tozalangan polimer vakuum shkafta 40°C da quritiladi.

1-topshiriq. Polivinilasetalformalning organik erituvchilarda eruvchanligi aniqlansin.

2-topshiriq. Polimer tarkibidagi gidroksil guruhlar soni aniqlansin.

3-topshiriq. Polimerning gidrolizlanish koeffitsiyenti aniqlansin.

**7 - vazifa. Sirka angidrid yordamida polivinil spirtning
efirini hosil qilish**

Reaktiv va asboblari: polivinil spirt (15 g), sirka angidrid (90-115 g), natriy asetat (suvsiz) (15 g); 250 ml hajmli, qaytarma sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tubli kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona), sig'imli 500 ml stakan (1 dona).

Kolbaga 15 g polivinil spirt, 90-115 g sirka angidrid va 15 g suvsiz natriy asetat solinadi. Kolbadagi aralashma oldin suv hammomida 1 - 1,5 soat isitiladi. So'ngra asbest qog'oz ustiga quyilib, ochiq alangada polimer suyuqlanguncha qizdiriladi. Olingan polivinilasetat eritmasi aralashtirilib, issiq suv solingan stakanga quyiladi. Shundan keyin, hosil bo'lgan qovushoq massa issiq suvda yuviladi. Suv neytrallanguncha yuvish davom ettiriladi. Yuvib bo'lingan polimer vakuum — shkafta 70°C da, og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan polimerdagi asetat guruhlarining foizi aniqlansin.

2-topshiriq. Boshlang'ich polimer va hosil qilingan polivinilasetatning molekular og'irligi va polimerlanish darajasi osmotik bosimni o'lchash yo'li bilan topilsin.

8-vazifa. Kauchuklarning monoxloroltingugurt ta'sirida vulqonlanishi

Reaktiv va asboblari: plyonka tarzidagi kauchuk (2 g), monoxloroltingugurtning efirdagi 5% li eritmasi (100 ml), efir (300 ml), 250 ml sig'imli, og'zi qopqoqli kolba (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Kolbaga plyonka tarzidagi kauchukdan 2 g solinadi-da, uning ustiga monoxloroltingugurtning efirdagi 5% li eritmasidan 100 ml quyiladi. So'ngra kolbaning og'zi yopilib, aralashma uy haroratida 1 soat saqlanadi. Eritmadagi plyonka Byuxner voronkasiga olinib, oldin efir, so'ngra esa suv bilan yaxshilab yuviladi. Olingan kauchuk plyonkasi vakuum shkafda 40-50°C da quritiladi.

1-topshiriq. Vulkanlanmagan va vulkanlangan kauchuk namunalarining nisbiy va plastik cho'zilishi aniqlansin.

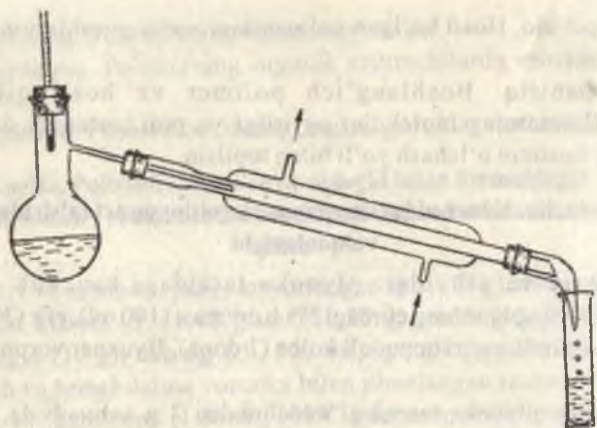
2-topshiriq. Reaksiyaning sxemasi yozilsin.

9-vazifa. Polistirolni parchalab, stirol hosil qilish

Reaktiv va asboblari: polistirol (25 g), gidroksinon (0,2 g), 100 ml sig'imli sovutgich va termometr bilan jihozlangan vakuum distillatsion kolba (1 dona). Distillatsion kolbaga maydalangan polistiroidan 25 g solinadi-da, sovutgichdan suv o'tkazib qo'yiladi (40-rasm). So'ngra kolba gaz gorelka alangasida bir tekis qizdiriladi. Bu vaqtda kolbadagi polistirol yumshay boshlaydi. Taxminan 350°C atrofida polistirol parchalana boshlaydi. Kolbada hosil bo'lgan stirol bug'lanib, sovutgichning ikkinchi uchidagi yig'gich menzurkaga o'tadi. Stirolni haydab olish kolbada 3-4 g polistirol qolguncha davom ettiriladi. Stirol oldin 145-155°C da haydaladi. Odatda, reaksiya uchun olingan 25 g polistiroidan 20 g chamasi stirol hosil bo'ladi. So'ngra yig'gich menzurkadan 20 g chamasi stirol tozalangan distillatsion kolbaga solinib, vakuumda qaytadan haydaladi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan stirolning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Polistirolning parchalanish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.



40-rasm. Sovutgich va termometr bilan jihozlangan distillatsion kolba

10-vazifa. Polimetilmetakrilatni parchalab, metilmetakrilat hosil qilish

Reaktiv va asboblari: polimetakrilat (25 g), gidroksinon (0,1 g), 100 ml sig'imli sovutgich va termometr bilan jihozlangan vakuum, distillatsion kolba (1 dona).

Distillatsion kolbaga 25 g polimetilmetakrilat solinadi-da, sovutgichdan suv o'tkazib quyiladi. So'ngra kolba gaz gorelkasi alangasida bir tekisda qizdiriladi.

Taxminan 300°C atrofida kolbadagi polimer yumshaydi va parchalanib, metilmetakrilat hosil qiladi, hosil bo'layotgan metilmetakrilat esa sovutgichning ikkinchi uchidagi kolbaga yig'iladi. Polimetilmetakrilatni haydash to kolba ostida 3-4 g yuqori smola qolguncha davom ettiriladi. So'ngra u distillatsion kolbaga solinib, 100-110°C da qaytadan haydab olinadi. Olingan 25 g polimerdan odatda 20 g atrofida monomer chiqadi.

1 - topshiriq. Hosil bo'lgan metilmetakrilatning miqdori aniqlansin.

2 - topshiriq. Polimetakrilatning parchalanib metilmetakrilat hosil qilish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.

11- vazifa. Novoloklardan foydalanib, kationit hosil qilish

Reaktiv va asboblari: molekular og'irligi 300-500 bo'lgan novolak smolasi (10 g), 95% li sulfat kislota (20 g), formalin (30 ml), natriy gidroksidning 1 n li eritmasi (100 ml), xlorid kislota 1 n li eritmasi

(100 ml); uch og'izli, 250 ml sig'imli, qaytarma sovutgich, tomchilatma voronka, qorgich bilan jihozlangan reaksion kolba (1 dona), yog' hammomi (1 dona), chinni tovoqcha (1 dona), chinni hovoncha (1 dona).

Reaksion kolbaga molekular og'irligi 300-500 bo'lgan novolak smolasidan 10 g solinadi. Novolak smolasi maydalangan bo'lishi kerak. Kolba sovutilib, unga tomchilatma voronka vositasida 95 % li sulfat kislotadan 20 g qo'shiladi-da, aralashtirilib turilib, yog' hammomida 130°C gacha isitiladi. Bu vaqtda smola kislotada batamom erib ketadi, hosil bo'lgan sulfosmola esa suvda eriydi. Kolbadagi eritma uy haroraticha sovutilib, unga distillangan suvdan 10 ml qo'shiladi va yaxshilab aralashtiriladi.

Kolba sovugandan keyin eritmaga 30 ml formalin qo'shiladi-da, u aralashtirilib turiladi. So'ngra kolbadagi aralashma chinni tovoqchaga solinib, termostatga joylashtiriladi. Termostat asta-sekin isitilib, harorat oldin 70°C ga keyin esa 100°C ga ko'tariladi. Eritma shu haroratda 2-3 soat saqlanadi. Natijada qattiq smola parchasi hosil bo'ladi. U tovoqchadan qlinib, chinni hovonchada maydalanadi va suv bilan yuvilib, sulfat kislotadan tozalanadi. Shundan keyin smola natriy gidroksidning 1 n li eritmasidan 100 millilitriga solinib, 24 soat saqlanadi. Bu vaqtda kationit tarkibidagi eruvchan fenol eritmaga o'tib ketadi. 24 soatdan keyin kationit xlorid kislotaning 1 n li eritmasi bilan chayiladi va suv bilan neytrallanguncha yuviladi. Kukun holidagi kationit smola uy haroratida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

1 - topshiriq. Kationit smolaning hajmiy sig'imi aniqlansin.

2 - topshiriq. Hosil bo'lgan kationitning miqdori aniqlansin.

12 - vazifa. Polistiroidan foydalanib, kationit hosil qilish

Reaktiv va asboblari: molekular og'irligi 50000 bo'lgan polistirol (10 g), 92 % li sulfat kislota (20 g), formalin (30 ml); uch og'izli, 250 ml sig'imli qaytarma sovutgich, qorgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksion kolba (1 dona), yog' hammomi (1 dona), chinni tovoqcha (1 dona), chinni hovoncha (1 dona).

Reaksion kolbaga molekular og'irligi 50000 bo'lgan polistiroidan 10 g solinadi. Kolba og'izidagi tomchilatma voronkaga 92 % li sulfat kislotadan 90 g quyiladi. So'ngra kolba sovutilib, unga tomchilatma voronkadagi sulfat kislota tomiziladi. Bu vaqtda kolbadagi moddalarni aralashtirib turish kerak. Kislota quyib bo'lgandan keyin aralashma yog' hammomida 210°C gacha qizdiriladi. Sulfostirol ko'pirib

ketmasligi uchun kolbani asta-sekin qizdirish kerak. Bu vaqtda polistirol butunlay erib ketadi. Shundan keyin aralashmani uy haroraticha sovutib, unga 30 ml formalin qo'shiladi. Aralashma chinni tovoqchaga solinib, 160°C li termostatda 4-6 soat saqlanadi. Natijada bir bo'lak qattiq smola hosil bo'ladi. Smola chinni hovonchada maydalanadi-da, sulfat kislota yo'qolguncha suv bilan yaxshilab yuviladi. So'ngra smola 100-110°C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi va analiz qilinadi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan kationit smolaning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Kationitning hajmiy sig'imi aniqlansin.

Kationitlarning hajmiy sig'imini aniqlash. 500 ml sig'imli stakanga natriy gidroksidning 0,1 n li eritmasidan 200 ml va ion almashtiruvchi smoladan 1 g solinadi. Aralashma uy haroratida 24 soat saqlanadi.

Bu vaqtda ba'zan aralashmani chayqatib qo'yish kerak. So'ngra stakandagi ishqor eritmasidan pipetka bilan 25 ml olinadi (smola stakan ostida qolishi kerak).

25 ml eritma konussimon kolbaga solinib, indikator ishtirokida xlorid kislota 0,1 n li eritmasi bilan neytrallanadi. Smolaning hajmiy sig'imi quyidagi formulada hisoblab topiladi:

$$x = \frac{(a-b) \cdot n \cdot V}{g} \text{ mg/ekv/g}$$

bu formulada:

A — stakandan titrlash uchun olingan natriy gidroksid miqdori (bu tajribada 25 ml) ml hisobida.

b — natriy gidroksidni neytrallashga sarf bo'lgan xlorid kislota miqdori, ml hisobida.

n — stakandagi natriy gidroksidning konsentratsiyasi (bu tajribada 0,1 n li).

v — natriy gidroksid eritmasining umumiy hajmi, ml hisobida.

g — tajriba uchun olingan smola miqdori, g hisobida.

SELLULOZA VA UNING HOSILALARI

Tabiiy yuqori molekular moddalar orasida glukozaning chiziqli polimeri bo'lgan selluloza alohida o'rin tutadi. Tabiiy organik moddalarning hammasi ichida miqdor jihatidan eng ko'pi sellulozadir, u yer yuzidagi barcha o'simlik hujayralarining asosiy qismini tashkil etadi. selluloza daraxt va boshqa o'simliklarda boshqa moddalar bilan birga uchraydi va ularning tarkibiini 60 foizini tashkil etadi. Sellulozaning eng tozasi paxta tolasida bo'lib, tolaning 96 % va undan ortiq qismini tashkil etadi. Tarkibida ko'p miqdorda selluloza bo'lgan barcha o'simliklar xalq xo'jaligida katta ahamiyatga ega. Ulardan kanop, jut, zig'ir kabi o'simliklar ham texnikada ko'p ishlatiladi. Texnikada sellulozaga bo'lgan ehtiyoj kun sayin ortib bormoqda, hozirgi vaqtda butun dunyoda yiliga 60 mln. tonnaga yaqin selluloza ishlab chiqarilmoqda. Asosan daraxtlarni, qisman esa qamish, paxol, somon va boshqalarni qaynatish usulida ajratib olinayotgan selluloza butun yer yuzida chiqarilayotgan sellulozaning qariyb 70 foizini tashkil etadi. Ishlab chiqarilgan sellulozaning asosiy qismi kimyoviy jihatdan o'zgartirilmay, qog'oz va tola ishlab chiqarishga sarflanadi. Lekin uning ozgina qismi kimyoviy usullarda har xil plastmassalar, bo'yoqlar, plyonkalar va su'niy tolalar tayyorlashda ishlatiladi.

Hozirgi vaqtda selluloza kimyoviy usullari o'zgartirilib, yangi polimer moddalar hosil qilish keng rivojlanmoqda.

Sellulozaning kimyoviy tuzilishi. Butun dunyo olimlari selluloza molekulasini 100 yil davomida tekshirib, uning tuzilishiga oid bir necha masalani hal qildilar. Uning tuzilishini aniqlash uchun quyidagilarni:

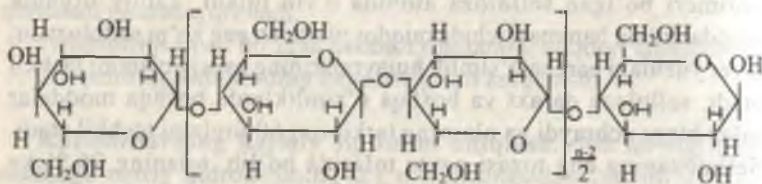
a) sellulozani hosil qilgan monomerni (elementar) va selluloza makromolekulasining tuzilishini;

b) sellulozaning molekular og'irligi va polidispersligini;

v) makromolekulalarning shaklini bilish kerak edi.

Bu masalalarni hal qilish uchun selluloza bir qator kimyoviy usullar (destruktsiya, efir olish, gidroliz qilish, eritish) va fizik-kimyoviy usullar (rentgen nurlari, elektron mikroskop, infraqizil nurlar va boshqalar) yordamida uzoq vaqt tekshirildi. Bu usullar yordamida

selluloza molekulasining kimyoviy tarkibi va tuzilishi aniqlanib, chiziqli bu murakkab makromolekulaning formulasi topildi. So'nggi vaqtlarda selluloza laboratoriyalarda har xil biokatalizatorlar (fermentlar) ishtirokida juda murakkab biokimyoviy usullar bilan olinadi. Olingan barcha natijalarga asosanib, selluloza makromolekulasining formulasini mana bunday ifodalash mumkin:



Formuladan ko'rinib turibdiki, selluloza molekulasi faqat glukozadan iborat. To'g'riroq qilib aytganda, u glukopiranoza angidrididir. sellulozaning tarkibi shu moddadan iborat ekanligini isbotlash qiyin emas. Agar selluloza mineral kislotalarning kuchli eritmalarida eritilsa, eritilgan selluloza miqdoriga nisbatan olganda 100 % miqdorda toza a — glukoza hosil bo'ladi. selluloza makromolekulasining har bir elementar bo'g'inidagi gidroksil guruhlarni har xil spirt va kislotalar hosil qilish mumkin. Makromolekuladagi hamma gidroksil guruhlar reaksiyaga kirishib, efir hosil qilganda, har bir elementar bo'g'inga uchta efir guruh to'g'ri keladi. Hozir bu guruhning birinchi, uchinchi va oltinchi uglerod atomlaridagi gidroksil guruhlar hisobiga hosil bo'lishi ham ma'lum (uglerod atomlarining nomerlari formulada ko'rsatilgan). Har bir elementar bo'g'inidagi uchta gidroksil guruhning bittasi oltinchi uglerod atomiga bog'langan bo'lib, birlamchi guruhni tashkil qiladi. Qolgan ikkita gidroksil guruh esa ikkinchi va uchinchi uglerod atomlarida joylashgan va shuning uchun ikkilamchi gidroksil guruhlardir. Glukoza angidridida uchta gidroksil guruh bo'lgani uchun, makromolekuladagi glukoza sikl holidadir, chunki glukoza angidridi chiziqli holda bo'lganda unda beshta gidroksil guruh bo'lishi kerak edi. Bundan tashqari, sellulozaning har xil efirlari olinganda, hamma vaqt glukoza qoldig'ida eng ko'pi bilan uchta efir guruhi hosil bo'ladi. Demak, selluloza molekulasidagi glukozada uchta gidroksil guruh bor va elementar bo'g'in holidagi qoldiq piran shaklini tashkil etadi. Glukoza birinchi va beshinchi uglerod atomlaridagi gidroksil guruhlarning o'zaro reaksiyaga kirishuvi va suv ajralib chiqishi

hisobiga sikl hosil qiladi. Natijada kislorod atomi ishtirokida amilen — oksid bog'i hosil bo'lib, u uglerod atomlariga nisbatan 1-5-holatda turadi. Formulaga qarasak, molekulada elementar bo'g'inlarning o'zaro asetal bog'lari vositasida birikkanligi va bu bog'larning glukoza angidridagi uglerod atomlariga nisbatan 1-4-holatdalinini ko'ramiz. Haqiqatan ham, sellulozani gidroliz qilish natijasida hosil bo'lgan mahsulotlarni o'rganish yuqoridagi faktni tasdiqlaydi. Sellulozaning formulasidan molekula oxiridagi a — glukoza qoldig'ida aldegid guruh borligini ham ko'rish mumkin. Bu guruhlarning sonini odatdagi aldegidlarga xos kimyoviy reaksiyalar yordami bilan aniqlasa bo'ladi. Masalan, ular ishqoriy muhitda yod bilan oksidlanib, karboksil guruhga aylantiriladi va sarflangan yod miqdoriga qarab, aldegid guruhlarning soni topiladi. Makromolekuladagi barcha elementar bo'g'inlar o'zaro b — glukozid bog'lari bilan birikkan. Sellulozani gidroliz qilish natijasida hosil bo'lgan va ikki glukoza molekulasi qoldig'idan tuzilgan modda tarkibida nisbatan b — glukozid bog'lari bo'lishi isbotlangan. Sellulozaning makromolekulasini hosil qiluvchi elementar bo'g'inlar orasidagi amilen-oksid bog'larining mustahkamligi taxminan bir xildir. Bu fakt ham sellulozani gomogen sharoitda gidroliz qilish usuli bilan aniqlangan. Organik moddalarning klassifikatsiyasi jihatidan olganda, selluloza uglevodlar qatoriga, to'g'rirog'i, polisaxaridlar deb ataluvchi yuqori molekular uglevodlar qatoriga kiradi. O'simlik va hayvonot dunyosida bunday polisaxaridlarning juda ko'pligi anchadan beri ma'lum. Masalan, glukoza tirik organizmlarda har xil fermentlar ishtirokida sellulozaga emas, balki kraxmalga aylanadi. Barcha polisaxaridlar glukoza qoldiqlaridan tarkib topgan bo'lib, molekulalaridagi elementar bo'g'inlarning har xil tarzda birikkanligi jihatidan bir-biridan katta farq qiladi. Bu hol ularning kimyoviy tarkibi bir xil bo'lishiga qaramay, xossalariining katta farq qilishiga sabab bo'ladi. Masalan, kraxmal va laminarin issiq suvda yaxshi eriydi. selluloza esa suvda aslo erimaydi. Bu xossalarning hammasi ko'rib o'tilgan polisaxaridlarning tuzilishi bilan chambarchas bog'liqdir.

Sellulozaning molekular massasi. Sellulozaning va selluloza efilrlarining molekular og'irligini xuddi polimer kabi kimyoviy va fizik-kimyoviy usullar bilan aniqlash mumkin. Bu usullar barcha polimer moddalar uchun tatbiq etiladigan usullardan farq qilmaydi. Ammo selluloza o'zining bir qator xossalari (organik erituvchilarda erimay, har xil kompleks erituvchilarda erishi va molekular og'irligining tez

o'zgara olishi) jihatidan boshqa polimerdan farq qiladi; sellulozaning molekular og'irligi o'ziga xos usullar bilan aniqlanadi.

Kimyoviy usullar. Sellulozaning formulasiga nazar tashlasak, uning oxiridagi elementar bo'g'inlaridagi birinchi uglerod atomida bitta aldegid guruh borligini ko'ramiz. Makromolekula uzunlashgan sari, selluloza namunasidagi aldegidlarning soni kamayib boradi. Ana shu aldegidlarning sonini aniqlab, sellulozaning molekular og'irligini topish mumkin. Bu usullarda topilgan molekular og'irlik o'rtacha adadiy molekular og'irlik bo'ladi. Molekular og'irlik aldegid guruhlar sonini asosan ikki usul bilan ya'ni yod soni va mis sonini aniqlash yo'li bilan topiladi.

Fizik-kimyoviy usullar. Selluloza ko'pchilik sintetik polimerlar va ba'zi poliozlarga o'xshash qutblangan yoki qutblanmagan erituvchilarda erish xususiyatiga ega emas. Molekular massani aniqlashning barcha fizik-kimyoviy usullari moddaning eruvchanlik xossasiga asoslanganidan, sellulozaning molekular og'irligini topishda bir qancha qiyinchiliklarga duch kelinadi. sellulozani erituvchi eng ko'p tarqalgan moddalardan biri mis-ammiak reaktivi bo'lib, u mis amingidratning ammiakli eritmasidan iboratdir. Ba'zan sellulozani eritish uchun konsentrlangan fosfat kislotadan ham foydalaniladi. So'nggi yillarda ba'zi birikmalarning ammoniyli to'rtlamchi tuzlari ham keng ko'lamda ishlatiladigan bo'ldi. Masalan, tetraetildibenzilammoniy asoslari shular jumlasidandir. Ammo bu erituvchi moddalarning barchasi bilan (mis-ammiak reaktivdan boshqalari) yog'och va boshqa o'simliklar sellulozasini eritib bo'lmaydi, chunki paxta sellulozasi, ayniqsa, paxta tolasining molekular massasi katta. Sellulozaning organik kislotalar bilan hosil qilgan murakkab efirlari, spirtlar bilan hosil qilgan oddiy efirlari ko'pchilik organik birikmalarda eriydi va shu sababli ularning molekular massalarini aniqlash unchalik qiyin bo'lmaydi. Shuni ham aytish kerakki, bunday efirlar hosil qilishda reaksiyaga kirishuvchi mineral kislotalar va ishqorlar ta'sirida qisman destruksiya sodir bo'lib, sellulozaning polimerlanish darajasi kamayishi mumkin. Shunga qaramasdan, sellulozani oldin efirga aylantirib, so'ngra uni oddiy erituvchida eritish va molekular og'irligini topish usuli fanda va texnologiyada keng ko'lamda tatbiq etilmoqda. Selluloza efirlari molekular og'irligining o'rtacha adad qiymatini aniqlashda osmotik bosim usuli ko'proq qo'llaniladi. Buning uchun selluloza

efiri ayrim fraksiyalarga ajratilib, har bir fraksiya eritmasining osmotik bosimi aniqlanishi lozim.

Viskozimetriya usuli. Ilmiy laboratoriyalarda va kimyo zavodlarida selluloza hosilalarining molekular og'irligi odatda viskozimetriya usuli bilan aniqlanadi va shu usulda polimerning o'rtacha molekular massani hisoblash uchun polimerning past konsentratsiyali eritmalarining nisbiy va solishtirma qovushoqligini aniqlash kifoya.

Polimerning qovushoqligini aniqlashda tajribaning barcha shartlari o'zgarmasligi va ayniqsa, kisloroddan tozalash muhim ahamiyatga egadir, chunki polimerning erishida va uning qovushoqligini aniqlashda kislorod selluloza molekulalariga ta'sir qilib, uni parchalaydi va olingan natijalarni soxtalashtiradi. Shuni aytib o'tish kerakki, sellulozaning asetal bog'lari oksidlanish reaksiyasiga karbozanjirli va geterozanjirli polimerlar bog'lariga qaraganda ancha tez kirishadi. Yuqorida aytilganidek, sellulozani erituvchi modda sifatida mis-ammniak reaktivi, konsentrlangan fosfat kislota va to'rtlamchi ammoniyli asoslar ishlatiladi. Sellulozaning efirlarini eritish uchun obdan tozalangan va suvdan, boshqa erituvchilar, jumladan, metilen, xlorid, aseton, spirt va boshqalar ishlatiladi. Agar selluloza namunalarining polimerlanish darajasi 300 dan kam bo'lsa, u holda ular 8-10 % li ishqorda eriy oladi va shu tufayli solishtirma qovushoqlikni ishqoriy eritmada ham aniqlash mumkin bo'ladi. Polimerning molekular og'irligi quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$[\eta] = K_m M^\alpha$$

bu formulada:

$[\eta]$ — keltirilgan qovushoqlik.

K_m — Shtaudinger konstantasi (selluloza uchun $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$).

M — o'rtacha molekular og'irlik.

Selluloza va uning hosilalari konsentratsiyasi 0,2 % dan oshmasligi lozim.

Sellulozaning strukturasi. Odatda sellulozaning ikki xil strukturada bo'lishi aniqlangan: tabiiy selluloza va gidrat selluloza.

Gidrat selluloza tabiiy sellulozadan quyidagi usullar bilan olinishi mumkin:

1. Tabiiy sellulozani eritish, so'ngra eritma holida qayta cho'ktirilishi.

2. Tabiiy sellulozaga ishqorlarning konsentrlangan eritmalarini ta'sir ettirib, hosil bo'lgan murakkab efirlarni gidrolizlash.

3. Tabiiy sellulozaning karbon kislotalari bilan efirini hosil qilib, hosil bo'lgan murakkab efirlarni gidrolizlash.

Tabiiy selluloza namunalari mexanik usullarda yanchish.

Gidrat selluloza termini bundan bir necha yil ilgari noto'g'ri tushunilar, ya'ni uning gigroskopik xossasi tabiiy sellulozanikidan ko'ra ortiqroq bo'lganidan unda suv molekulari bor, deb taxminan qilinardi. So'nggi yillarda gidrat selluloza bilan tabiiy selluloza orasida kimyoviy tarkib jihatidan hech qanday farq yo'qligi va ularning strukturasigina har xil ekanligi aniqlanadi. Bunday ikki tur selluloza strukturalari orasidagi farq asosan quyidagilardan iborat. Birinchidan, tabiiy sellulozadan gidrat selluloza olish usullari makromolekulalararo ta'sir etuvchi vodorod bog'larining kamayishiga asoslangan. Demak, gidrat selluloza makromolekularidagi vodorod bog'lari tabiiy sellulozanikiga qaraganda anchagina kam bo'ladi. Shu sababli u g'ovakroq bo'lib, bu hol uning kimyoviy xossalriga ham ta'sir etadi. Gidrat selluloza va uning efirlari kimyoviy reaksiyalarga kirishish va eruvchanlik kabi xossalari jihatidan tabiiy sellulozadan ancha yuqori turadi. Shuni ham aytish kerakki, gidrat sellulozani har xil organik suyuqliklarda, jumladan, gliserinda qizdirish yo'li bilan uning strukturasini yana tabiiy selluloza strukturasiga keltirish mumkin.

Sanoatda, ayniqsa, puxta va o'ta puxta selluloza tolalari ishlab chiqarishda polimerning strukturasini har xil usullar bilan o'zgartira olish muhim ahamiyatga egadir. Sellulozaning tuzilishi va strukturasini to'g'risidagi barcha ilmiy natijalardan quyidagicha umumiy bir xulosa chiqarish mumkin:

1. Sellulozaning makromolekulasi sikllangan glukopiranoza qoldiqlaridan iborat bo'lib, 1 - 4 - uglerod atomlari o'zaro — asetal bog'lari bilan birikkan. Sellulozaning makromolekularida yuqori darajali assimetriya xususiyati bo'lib, bu molekular chiziqli shaklda uchraydi. Ammo makromolekulalarning bunday shaklini tashqi kuchlarni ta'sir ettirib, o'zgartirish mumkin.

2. Tabiiy sellulozaning molekular og'irligi juda katta bo'lib, ayrim namunalari, masalan, paxta sellulozasining molekular og'irligi 2 mln. kanop va ramiyniki 5 mln. ga yetadi. Barcha selluloza namunalari kelib chiqishidan qat'i nazar, polidisperslik xususiyatiga ega, ya'ni har xil uzunlikdagi makromolekulalar aralashmasidan iborat.

3. Selluloza makromolekulalari orasidagi o'zaro ta'sir har xil bog'lanishlar natijasida vujudga keladi. Masalan, gidroksil guruhlarining o'zaro ta'siri, birinchidan, kam energiyalik ta'sir kuchlari natijasida amalga oshsa, ikkinchidan, vodorod bog'lari yordamida ham vujudga keladi. Bunday vodorod bog'larining ko'p yoki oz bo'lishi selluloza va uning hosilalarining eruvchanligiga reaksiyaga, kirisha olish xususiyatiga katta ta'sir etadi.

Sellulozani har qanday kimyoviy va fizik usullar bilan qayta ishlash undagi vodorod bog'larini kamaytirishdan iborat.

Tabiiy sellulozani gidrat sellulozaga va aksincha gidrat sellulozani tabiiy sellulozaga aylantirish mumkin.

VAZIFALAR

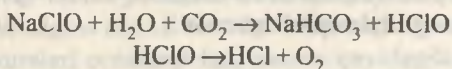
1-vazifa. Paxta momig'ini tozalash

Reaktiv va asboblari: paxta momig'i (50 g), natriy gidroksidning 1 % li eritmasi (500 ml), natriy gidroksidning 0,1 % li eritmasi (3000 ml), kanifol yoki OP-10 (7 g), 0,2 prosentli aktiv xlorli natriy gipoxlorit eritmasi (2000 ml), xlorid kislotaning 1 % li eritmasi (1000 ml), natriy biosulfatning 2 % li eritmasi (1000 ml), har xil teshikli elaklar (1 nabor), 3 l sig'imli sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tubli kolba (1 dona), elektr plitkasi (1 dona), kalsiy xlorid solingan nay (1 dona).

Og'irligi 40-50 g bo'lgan paxta momig'i oldin sheluxa va boshqa mexanik aralashmalardan tozalanadi. Paxta momig'ida ko'p miqdorda chang, tuproq va qum bo'lgani uchun har xil elaklarda yaxshilab elanadi. Lekin tolalarga aralashgan tuproq va qum zarrachalarini bu usulda tozalab bo'lmaydi. Shuning uchun u qaynoq suv bilan ikki-uch marta yuviladi va shimilgan suv siqib tashlanadi. Shu yo'sinda tayyorlangan tola 3 l sig'imli yumaloq tubli kolbaga solinadi va uning ustiga natriy gidroksidning 1 % li eritmasi (1 g paxta momig'iga 30 ml eritma) quyiladi. Momiqni yaxshiroq tozalash uchun eritmaga 5-7 g kanifol yoki sirt tarangligini kamaytiruvchi OP tipidagi modda qo'shiladi.

So'ngra kolba elektr plitkasi ustiga o'rnatilib, aralashma 4-5 soat davomida qaynatiladi. Havodagi kislorod ta'sirini kamaytirish uchun sovutgichning ikkinchi uchiga kalsiy xlorid solingan nay ulanadi. Aralashma qaynagan vaqtda ishqor eritmasi sekin-asta qorayib boradi va qaynatishning oxirida to'q qo'ng'ir tusga kiradi. Qaynatish tamom bo'lgach, kolbadan sovutgich olib qo'yilib, undagi qaynoq suyuqlik

to'kib tashlanadi. Shundan keyin kolbadagi qaynatilgan momiq natriy gidroksidning 0,1 % li eritmasi bilan 4-5 marta chayiladi. Momiqni tozalashdagi bundan keyingi jarayon uni oqartirishdan iborat bo'lib, buning uchun kolbadagi 50 g momiq ustiga tarkibida 0,2 foizli aktiv xlor bo'lgan natriy gipoxlorit eritmasidan 1 l quyiladi. Buning natijasida momiq tarkibidagi ba'zi qo'shimchalar oksidlanib, eritmaga o'tadi. Momiqni oqartirish jarayoni eritmada natriy gipoxloritning parchalanishidan hosil bo'lgan kislorod ta'siri ostida boradi. Reaksiyaning sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Lekin bunday usulda tozalangan selluloza hali ham sarg'ish bo'ladi. Bu sarg'ish tusni yo'qotish uchun u suv bilan bir necha marta yuvilib, ustiga xlorid kislotaning 1 % li eritmasidan 1 l quyiladi va shisha tayoqcha bilan 15-20 minut aralashtirib turiladi. Bu vaqtda selluloza tarkibida qolgan organik moddalar, ayniqsa, kul hosil qiluvchi har xil tuzlar eritmaga o'tadi. So'ngra kislota eritmasi to'kib tashlanadi va selluloza suv bilan neytrallanguncha yuviladi. Lekin bunday sellulozaga hali anchagina xlor ionlari yutilgan bo'ladi, ularni yo'qotish uchun kolbadagi sellyuloza natriy bisulfatning 2 % li eritmasi va distillangan suv bilan bir necha marta yuviladi. So'ngra qo'lga rezinka qo'lqop kiyib olinadi-da, sellulozadagi suv siqib tashlanadi, shundan keyin u oq qog'oz ustiga yoyilib, oldin 50-70°C da, oxirida esa 150°C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi. Pirovardida hosil bo'lgan toza sellulozaning miqdori aniqlanadi.

- 1 - topshiriq. Olingan sellulozaning mis soni aniqlansin.
- 2 - topshiriq. Toza sellulozadagi α — selluloza miqdori aniqlansin.
- 3 - topshiriq. Momiqdagi va tozalangan sellulozadagi kul miqdori bir-biriga solishtirilsin.

2 - vazifa. Qipiqdan selluloza olish

Reaktiv va asboblari: yog'och qipig'i (3 g), 3% li nitrat kislota (60 ml), natriy gidroksidning 3 % li eritmasi (60 ml); 200 ml sig'imli stakan (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Stakanga 3 % li nitrat kislotadan 60 ml, 3 g chamasi yog'och qipig'i solinadi-da, aralashma 1 soat qaynatiladi. So'ngra stakandagi kislota eritmasi to'kib tashlanib, selluloza bor namuna Byuxner voronkasiga

solinadi va 50 ml chamasi qaynoq suv bilan 4-5 marta yuviladi, so'ngra 105°C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi. Odatda, olingan selluloza miqdori boshlang'ich namuna miqdorining 40-43 foizini tashkil etadi.

1 - topshiriq. Olingan sellulozaning mis-ammiak eritmasida eruvchanligi aniqlansin.

2 - topshiriq. Olingan sellulozadagi lignin miqdori aniqlansin.

a) sellulozada uchraydigan yog', mum va smolalar miqdorini aniqlash

Ma'lum namlikdagi 5 g maydalangan selluloza yoki paxta tolası dıxloretan bilan yuvılğan fıtr qog'ozıga o'ralıb, sokslet ekstratorıga solınadı. Sokslet ekstratorı ostıdagi kolbaga ekstaktorning hajmıdan 1,5-2 hissa ko'proq hajmda dıxloretan quyılıb, suv hammomıda ısıtıladı. Ekstraktsiya 5-6 soat davom ettırılıb, selluloza tarkıbidan erib tushgan yog', mum va smolalar erıtması ma'lum og'irlikdagi ikkinchi kolbaga quyıladı. Sokslet kolbası dıxloretan bilan chayılıb, chayındı ham erıtмага qo'shıladı. So'ngra kolbadagi erıtuvchı haydab olinadı va qolgan moddalar 100°C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladı. sellulozadagi yog', mum va smolalar miqdori quyidagi formuladan hisoblab topiladı:

$$x = \frac{a-b}{c} \cdot 100$$

bu formuladan:

a — kolbaning yog', mum va smola bilan birgalikdagi og'irligi, g hisobida.

v — bo'sh kolbaning og'irligi, g hisobida.

s — namunaning mutlaqo suvsiz og'irligi, g hisobida.

b) Paxta momig'ining tozalik darajasini aniqlash

100 ml sig'imli stakanga 3-5 g paxta momig'i va 10 ml kimyoviy toza konsentrlangan sulfat kislota quyiladi. Momiq shisha tayyoqcha vositasida kislota bilan aralashtirilib, aralashma bir jinsli holga keltiriladi. Momiq kislotada erigach, unga 500 ml distillangan suv quyiladi va eritma yaxshilab aralashtirilib, erimagan moddalar stakan tagiga cho'kkuncha shunday qoldiriladi. Cho'kma o'zgarmas og'irlikka keltirilgan shisha voronkadan filtrlanib, neytrallanguncha suv bilan

yuviladi va 100-105°C chamasida haroratda og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi. Momiqdagi chet aralashmalar miqdori quyidagicha hisoblab topiladi:

$$x = \frac{a-v}{c} \cdot 100$$

Bu formulada:

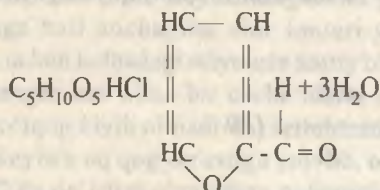
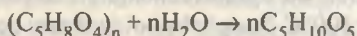
a — voronkaning erimagan moddalar bilan birgalikdagi og'irligi, g hisobida.

v — bo'sh voronkaning og'irligi, g hisobida.

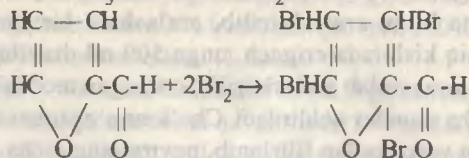
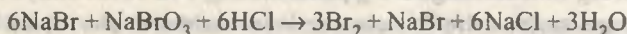
s — momiq namunasining og'irligi g hisobida.

d) sellulozadagi pentozanlar miqdorini aniqlash

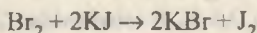
Pentozanlarni aniqlash sellulozaning 12 % li xlorid kislotada gidrolizlanib, pentozalar hosil qilishi, pentozalarning esa o'z tarkibidagi suvni ajratib chiqarib furfuroлга aylanish jarayoniga asoslangan. Reaksiya sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Olingan forfuroл miqdorini bromid-bromat eritmasi yordamida aniqlab, so'ngra pentozanlar miqdorini hisoblash mumkin. Furfuroлni aniqlashning bromid-bromat usuli uning eritmadagi brom bilan reaksiyaga kirishiga asoslangan. Eritmadagi bromid-bromat aralashmasida bo'lgan xlorid kislota vositasida ajratiladi:

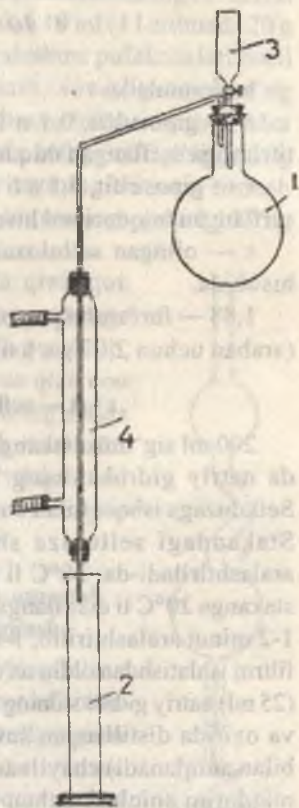


Bromid-bromat eritmasining 1 litrida 13,9 g natriy bromid, 2,5 g natriy bromat bo'ladi. Eritmada reaksiyaga kirishmay qolgan brom esa kaliy yodid bilan quyidagi reaksiyaga kirishadi:



Ajralib chiqqan yod natriy gidrosulfit eritmasi bilan titrlanib aniqlanadi. Giposulfit eritmasining kontrol va asosiy tajribalardagi yodni titrlashga sarflangan miqdorlari ayirmasidan eritmadagi furfurol miqdori aniqlanadi. Tajribaning borishi: 2 g chamasi selluloza namunasi maydalanib, maxsus haydash asbobining kolbasi (1 ga) solinadi (41-rasm). Kolbaga xlorid kislota 12 % li eritmasidan 30 ml va 20 g osh tuzi qo'shiladi. Kolba qum hammomiga quyilib, aralashma har 10 minutda silindr (2 ga) 30 ml suyuqlik oqib tushadigan tarzda qaynatiladi. Kolbaga esa har 10 minutda voronka (3) orqali xlorid kislota 12 % li eritmasidan 30 ml dan quyib turiladi. Shu yo'sinda silindr (2) ga 300 ml suyuqlik haydab olinadi. Furfurolning kolbadan to'la haydalgan-haydalmaganligi anilin va sirka kislota shimdirilgan qog'oz yordamida aniqlanadi. Buning uchun filtr qog'oz yangi haydalgan 1 ml anilin va sirka kislota 10 % li 10 ml eritmasi bilan qo'llanadi. Bu filtr qog'oz asboddagi sovutgich (4) dan tushayotgan suyuqlikka tekkanda qizg'ish tusga kirsa, kolbadagi barcha furfurol haydalib tamomlangan bo'ladi.

Silindrdagi suyuqlik 500 ml sig'imli o'lekov kolbasiga quyiladi va silindr 12 % li xlorid kislota bilan ikki marta chayilib, kolba belgisigacha to'ldiriladi. O'lekov kolbasidan 200 ml eritma konussimon kolbaga solinib, uning ustiga 20 ml bromid-bromat eritmasi quyiladi. Kolbaning og'zi yopilib, u



41-rasm. Furfurolni aniqlash asbobi.

qorong'i joyda 1 soat saqlanadi-da, eritma ustiga kaliy yodidning 10 % li eritmasidan 10 ml qo'shiladi. Kolbaning og'zi yana yopilib, qorong'i joyda 5 minut saqlanadi. So'ngra eritmadan ajralib chiqqan yod natriy giposulfitning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Indikator sifatida kraxmalning 0,5 % li eritmasidan 2-3 ml quyiladi. Odatda, kontrol tajriba sifatida xlorid kislotaning 12 % li eritmasidan 200 ml olinadi.

Sellulozadagi pentozanlarning miqdori quyidagicha hisoblab topiladi:

$$x = \frac{96,08(a-v) \cdot 500 \cdot 1,88}{4 \cdot 10 \cdot 1000 \cdot S \cdot 200} \cdot 100$$

bu formulada:

a — giposulfit, 0,1 n li eritmasining kontrol tajribada eritmani titrlashga sarflangan miqdori ml hisobida.

v — giposulfit, 0,1 n li eritmasining furfurolli eritmani titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

s — olingan sellulozaning mutlaqo suvsiz holdagi og'irligi, g hisobida.

1,88 — furfurolni pentozanlarga aylantirilib hisoblash koeffitsienti (araban uchun 2,07 ga, ksilan uchun esa 1,68 ga teng).

e) α — selluloza miqdorini aniqlash

200 ml sig'imli stakanga 3 g chamasi selluloza solinib, unga 20°C da natriy gidroksidning 17,5 % li eritmasidan 45 ml quyiladi. Sellulozaga ishqor bilan bunday ishlov berish merserizatsiya deyiladi. Stakandagi selluloza shisha tayoqcha yordamida 3-4 minut aralashtiriladi-da, 20°C li termostatda 45 minut saqlanadi. So'ngra stakanga 20°C li distillangan suvdan 45 ml quyiladi va tayoqcha bilan 1-2 minut aralashtirilib, 1-raqamli shisha filtdan o'tkaziladi. Shisha filtni ishlatishdan oldin tortib ko'rish lozim. Bunday ishqoriy selluloza (25 ml) natriy gidroksidning 9,5 % li 25 ml eritmasi bilan 3 marta yuviladi va oxirida distillangan suv bilan neytrallanguncha (bu fenoltalein bilan aniqlanadi) chayiladi. Dastlabki 500 ml yuvindi gemiselluloza miqdorini aniqlash uchun saqlanadi. Chayilgan α — selluloza 100-105°C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi va uning miqdori quyidagicha hisoblab topiladi:

$$x = \frac{a-v}{s} \cdot 100$$

bu formulada:

a — shisha filtr bilan a — sellulozaning og'irligi, g hisobida;

v — shisha filtrning og'irligi, g hisobida;

s — sellulozaning mutlaqo suvsiz holdagi og'irligi, g hisobida.

f) gemiselluloza miqdorini aniqlash

250 ml sig'imli konussimon kolbaga a — sellulozani aniqlashda ishlatiladigan ishqoriy filtratdan 50 ml, konsentrlangan sulfat kislotadan 20 ml va kaliy bixromat eritmasidan 10 ml (1 l eritmada 20 g kaliy bixromat bo'lishi kerak) quyiladi. Aralashma pufakchalari hosil bo'lgan paytdan boshlab, 5 minut qaynatib, sovutilgandan so'ng undagi ortiqcha kaliy bixromat Mor tuzi eritmasi bilan titrlanadi. Mor tuzi eritmasining tarkibi bunday: 1 l eritmada 160 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va 10 % li 5 ml sulfat kislota. Mor tuzining eritmani titrlash uchun sarflangan 50 ml eritmasi 1 g kaliy bixromatga yoki 0,1375 g gemisellulozaga ekvivalentdir.

Eritmani titrlashda indikator sifatida qizil qon tuzining 0,2 % li eritmasi ishlatiladi. Lekin u eritmaga qo'shilmaydi. Qizil qon tuzi Mor tuzi bilan qo'shilib, ko'k rangli eritma hosil qiladi. Buning uchun qizil qon tuzi eritmasidan chinni idishga tomizilib, uning ustiga titrlanayotgan eritmadan tomchilatib turiladi. Titrlanayotgan eritmadan tomizilganda qizil qon tuzi ko'k tusga kirishi natijasida titrlash tamomlangan bo'ladi.

g) selluloza viskozasi va selluloza mis-ammiak eritmalarining qovushoqligini aniqlash

Qovushoqlikni aniqlash uchun tarkibida 1 % selluloza bo'lgan viskozali va mis-ammiakli eritmalar tayyorlanadi. Qovushoqlik 42-rasmda ko'rsatilgan pipetkasimon viskozimetrdan $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ da o'lchanadi. Selluloza eritmasi solingan idish ichiga viskozimetr A nuqtasigacha tushiriladi va eritma viskozametr ga rezina nay vositasida so'rib chiqariladi. Eritma viskozametr ustki sharining



42-rasm.
Pipetkasimon
viskozimetr,

yarmigacha chiqishi kerak. Eritmali viskozometr termostatda 5 minut saqlangach, uning kapillyaridan eritmaning oqib tushish vaqti o'lchanadi. Eritmaning har bir oqish vaqti o'lchanadi. Eritmaning har bir oqish vaqti bir necha marta takrorlanadi. selluloza eritmasining qovushoqligini aniqlash uchun quyidagi tenglama ifodalanadi:

$$\eta = k \cdot t \cdot d$$

bu tenglamada:

k — viskozometr konstantasi;

t — eritmaning oqish vaqti, sek hisobida;

d — eritmaning solishtirma og'irligi, g/sm^3 hisobida (mis-ammiakli eritma uchun $d=0,97$, viskozali eritma uchun esa $d=1,057$).

Viskozometr konstantasi qovushoqligi ma'lum bo'lgan suyuqliklarning oqish vaqtini o'lchash yo'li bilan topiladi, buning uchun ko'pincha kimyoviy toza sulfat kislota ishlatiladi. Quyidagi har xil konsentratsiyali sulfat kislotalarning qovushoqligini ko'rsatib o'tamiz:

20°C da sulfat kislotalarning konsentratsiyasi, % hisobida	49,98	62,67	75,05	87,76
Qovushoqlik 20°C da, millipuz hisobida	37,7	66,2	148,0	259,0

Viskozometr konstantasi quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$k = \frac{\eta}{t \cdot d}$$

bu formulada:

h — ishlatilgan sulfat kislotalarning qovushoqligi (jadvalda keltirilgan), millipuz hisobida.

t — sulfat kislotalarning kapilyardan oqish vaqti, sek hisobida;

d — sulfat kislotalarning solishtirma og'irligi, g/sm^3 hisobida.

Sellulozaning 1% li viskozali eritmasini tayyorlash

100 ml sig'imli stakanga 1,5 g selluloza va natriy gidroksidning 18,5 % li eritmasidan 22,5 ml solinadi-da, stakan og'zi soat oynasi bilan yopilib, $25 \pm 0,2^\circ C$ da 1 soat davomida suvsiz og'irligining 3,4 hissasi baravar og'irlikkacha siqilib, eritmada ajratiladi. Ajratib olingan selluloza shisha plastinka ustida qisqichlar bilan yaxshilab titiladi-da.

250 ml sig'imli shisha idishga solinib, ustiga har 1 g sellulozaga 0,6 g hisobida uglerod sulfid solinadi. Bekitilgan idish $25 + 2^{\circ}\text{C}$ li termostatga qo'yilib, 5 soat saqlanadi (har soatda idish 1 minut chayqatib turilishi lozim). Natijada sellulozaning ksantogenat efiri hosil bo'ladi. U natriy gidroksidning 4 % li eritmasida eritiladi (har 1 g suvsiz sellulozaga 100 ml ishqor eritmasi olinadi). Ksentogenatning ishqorda erishi 20 soat davom etadi. Erishning oxirgi davrida idish har 30 minutda 30 sekunddan chayqatib turilsa, jarayon ancha tezlashadi.

Sellulozaning mis-ammiak reaktividagi 1 % li eritmasini tayyorlash

Eritma zich berkitiladigan probkali shisha silindrda tayyorlanadi. sellulozaning erishini tezlatish uchun silindrga mis prujinalar solinadi (43-rasm). silindrga solinadigan reaktivning hajmini bilish uchun oldin unga mis prujina va to'latib suv solinadi. Silindrga quyiladigan mis-ammiak reaktivining hajmi undagi suv hajmidan 1,5 ml bo'lishi lozim. Shundan keyin sellulozaning 1 % li eritmasi tayyorlash uchun zarur bo'lgan namuna miqdori hisoblab topiladi:

$$g = \frac{100 \cdot v}{(100-w)}$$

bu formulada:

g — sellulozaning og'irligi, g hisobida;

w — sellulozaning namligi, % hisobida;

v — namunani eritishga sarf qilingan mis ammiak reaktivining ml hisobida.

So'ngra quruq silindrga mis prujina va selluloza namunasi solinadi. Uning ustiga avtomatik buretka (44-rasm) vositasida mis-ammiak reaktivi quyiladi. Silindrning og'zi mahkam yopilib, qo'lda 1-2 minut chayqatiladi. So'ngra u chayqatish asbobiga o'rnatilib, batamom eriguncha aralashtiriladi. Sellulozani eritish uchun ishlatiladigan mis-ammiak reaktivi tarkibida 1,3 % mis, 15 % ammiak, 0,2 % saxaroza va 0,7 % natriy gidroksid bo'lishi kerak (quyida mis-ammiak reaktivi tayyorlash usulini keltirib o'tamiz).

Mis-ammiak reaktivi tayyorlash

Mis-ammiak reaktivi tayyorlash uchun tozalangan qizil mis ishlatish kerak. Agar mis iflos bo'lsa, u og'zi mahkam yopiladigan shisha idishga solinib, ustiga nitrat kislotaning 30 % li eritmasi quyiladi.

Aralashma yaxshi chayqatilib, nitrat kislota to'kib tashlanadi va mis sovuq suv bilan uzoq vaqt yuviladi. Natijada misning usti tozalanadi. Mis-ammiak reaktivi 45-rasmda ko'rsatilgan asbobda tayyorlanadi. Kolonka (1) ning 2/3 qismigacha maydalangan toza mis solinib, ammiakning 25-27 % li eritmasidan misni ko'madigan miqdorda quyiladi. Ammiakning tarkibida 0,2 % saxaroza bo'lishi kerak. Kolonka bilan tutashgan idish (2) ga ammiakning konsentratsiyalangan eritmasi va ikkinchi idish (3) ga natriy gidroksidning 40 % li eritmasi solinadi. Kolonkaning yuqori uchi (4) nasosga ulanib, idishlarga sekin-asta havo o'tkaziladi. Misni tezroq eritish uchun kolonkani sovuq suv yoki muz bilan sovutish ham mumkin.

Odatda mis va ammiak aralashmasidan 5-6 soat davomida havo o'tkazish kifoya qiladi. So'ngra kolonka (1) dagi aralashma yaxshilab chayqatiladi-da, undagi mis va ammiak miqdori aniqlanadi.

Reaktiv tarkibidagi misni aniqlash. 250 ml sig'imli konussimon kolbaga 3 ml mis-ammiak reaktivi va 2-3 tomchi metil qizili (indikator) solinadi va reaktiv sulfat kislolaning 5 % li eritmasi bilan neytrallanadi. So'ngra kolbadagi eritma ustiga sulfat kislolaning 5 % li eritmasidan qo'shimcha 15 ml solinib, 5 minut qaynatiladi. Bu vaqtda eritmada hosil bo'lgan azot oksidlari uchib ketadi. Shundan keyin eritma sovutilib, uning ustiga kaliy yodidning 10 % li eritmasidan 20 ml quyiladi. Eritmadan yod ajralib chiqadi. U natriy giposulfitning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Titrlash oxiriga yaqinlashganda indikator sifatida kraxmalning 0,5 % li eritmasidan 2-3 ml qo'shiladi. Eritmadagi barcha yod titrlanib bo'lgandan keyin misning miqdori quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$Cu = \frac{0,006357 \cdot a \cdot 1000}{b} \text{ g/l}$$

bu formulada:

a — natriy giposulfit 0,1 n li eritmasining yodni titrlashga sarflagan miqdori, ml hisobida;

b — reaksiya uchun olingan mis-ammiak reaktivining miqdori, ml hisobida;

0,006357 — natriy giposulfitning 0,1 n li eritmasiga ekvivalent bo'lgan mis miqdori, g hisobida.

Reaktiv tarkibidagi ammiak miqdorini aniqlash. 250 ml sig'imli konussimon kolbaga sulfat kislotaning 1 n li eritmasidan 50 ml va mis-ammiak reaktividan pipetka vositasida 3 ml solinadi. Mis-ammiak reaktivi quyilayotgan vaqtda pipetkaning uchi sulfat kislota, mis va ammiak bilan reaksiyaga kirishadi. Reaksiyadan ortib qolgan sulfat kislota natriy gidroksidning 1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Indikator sifatida metil qizili ishlatiladi. Mis-ammiak reaktividagi ammiakning miqdori mana bunday topiladi:

$$mNH_3 = \frac{(a-b-x \cdot 0,94) \cdot 0,017 \cdot 100}{C}$$

bu formulada:

a — reaktiv bilan aralashgan 1 n li sulfat kislotaning boshlang'ich miqdori, ml hisobida;

b — natriy gidroksid 1 n li eritmasining reaktivni titrlashga ketgan miqdori, ml hisobida;

x — reaktivdagi mis miqdorda (bu miqdor ilgari aniqlangan edi), % hisobida.

s — mis-ammiak reaktivning reaksiya uchun olingan miqdori, ml hisobida.

0,94 — % hisobida olingan mis miqdorini sulfat kislotaning 1 n li eritmasiga aylantirish koefitsienti.

0,017 — ammiakning 1 n li 1 ml eritmaga ekvivalent miqdori, g hisobida.

Reaktiv tarkibidagi misning miqdori 1,3 % ga yetganda, unga 0,7 % miqdorida natriy gidroksid qo'shiladi. Shu yo'sinda tayyorlangan, reaktivni qorong'i joyda yoki qora rangli idishda ikki oy saqlash mumkin.

SELLULOZANING GIDROLIZLANISH QONUNLARI

Sellulozaning gidrolizlanishi quyidagi asosiy qonunlarga bo'ysunadi. Agar sellulozaning gidrolizlanish jarayoni geterogen sharoitda, ya'ni selluloza eritmagan holda va suyultirilgan kislotalar ishtirokida olib borilsa, reaksiya dastlab juda tez borib, keyin juda sustlashib qoladi, chunki selluloza makromolekulasining amorf, ya'ni tartibsiz qismlariga gidrolizlovchi reagentlar oson ta'sir

etadi va shu tufayli reaksiyaning dastlabki davri juda tez o'tadi. Reaksiyaning ikkinchi davri esa sellulozaning kristall qismlari borligidan sekinlashib qoladi. Demak, sellulozaning gidrolizlanish darajasiga qarab, uning amorf va kristall fraksiyalarni miqdorini aniqlash mumkin. Odatda, selluloza namunalarning polimerlanish darajasi gidroliz reaksiyasining dastlabki davrida 250 dan 150 ga tushadi. So'ngra namunalarning polimerlanish darajasi o'zgarmaydi. Demak, sellulozani suyultirilgan kislotalar ta'sirida gidrolizlanish va hatto reaksiyani bosim va yuqori haroratda olib borish yo'li bilan ham uni glukozagacha parchalab bo'lmaydi. Bunday sharoitda hammasi bo'lib, 10 % gacha glukoza chiqishi aniqlangan. Gidrolizlanishning bu usuli yordamida selluloza namunalarning polimerlanish darajasini ozroq kamaytirish mumkin. Sellulozaning gomogen sharoitda gidrolizlanishi geterogen sharoitdagiga qaraganda tezroq tugallanadi, chunki bu holda gidrolizlovchi reagentlar selluloza makromolekularlarining barcha qismlariga ta'sir eta oladi, shuningdek, sellulozaning konsentratlangan mineral kislotalar bilan parchalanishni kuzatish mumkin. Sellulozani to'la parchalash uchun konsentrlangan mineral kislotalardan foydalaniladi, bunda namuna avval eritiladi, so'ngra esa gomogen sharoitda gidrolizlanadi.

Bunday maqsadlarda laboratoriya va sanoat korxonalarida o'ta konsentrlangan xlorid kislota ishlatiladi. Sellulozaga kuchli gidrolitik katalizatorlar ta'sir ettirilganda, elementar bo'g'inlar orasidagi asetil bog'lar uziladi va namunaning polimerlanish darajasi kamayib boradi.

Qisman gidrolizlangan selluloza namunalari gidroselluloza deb ataladi. Bunday namuna tarkibida hech parchalanmagan makromolekularlar, qisman parchalangan makromolekularlar va to'la parchanishdan hosil bo'lgan past molekular moddalarni uchratish mumkin. Polimerlanish darajasi 2 dan 6 gacha bo'lgan past molekular birikmalar oligosaxaridlar deb, polimerlanish darajasi 7 dan 60 gacha bo'lgan moddalar esa sellodekstrinlar deb ataladi.

Bu moddalar kimyoviy tarkibi jihatidan sellulozadan farq qilmay, faqat polimerlanish darajasining kamligi va eruvchanligi jihatidan ajralib turadi. Bundan ko'rinadiki, sellulozadan tarkib topgan har qanday o'simlik xom ashyolardan fermentativ va kimyoviy qayta ishlash uchun yaroqli monoza eritmalari olish mumkin.

Sanoatda yog'och, qipiq, somon, jo'xoripoya, paxta sheluxasi va boshqalardan monozalar olinib, ular achitish yo'li bilan etil spirt, vitaminli

xamirturishlarga aylantiriladi. Bir tonna yog'ochdan 350 ml etil spirt olish mumkin. Har qanday o'simlik xom ashyosi murakkab tarkibli bo'lib, u gidrolizlanganda a — mannoza, a — galaktoza a — ksiloza a, 1 — arabinoza va boshqa moddalar ham ajralib chiqadi. Bu monoزالardan har birining sanoatda qayta ishlash katta ahamiyatga ega.

Masalan, pentoanalardan bo'lgan ksiloza bilan arabinoza degidratlanib, organik sintez sanoatida muhim ahamiyatga ega bo'lgan furfuroлга aylantiriladi. Gidroliz moddalardan ksiloza, atomli spirtlarga, jumladan, mannit, sorbit, ksilitlarga aylantirilishi mumkin. Ko'p atomli bunday spirtlar sanoatda ko'p ishlatiladi.

Yuqorida ko'rsatib o'tilgan misollardan ko'rinib turibdiki, o'simlik xom ashyolarni gidroliz usullari bilan qayta ishlash natijasida ahamiyati g'oyat katta xilma-xil organik moddalar ishlab chiqarish istiqboli porloq vazifalardandir.

SELLULOZANI GIDROLIZLASH USULLARI

Sellulozani gidrolizlash usullari quyidagilardan iborat:

1. Sellulozani konsentrlangan kislotalar ta'sirida gidrolizlash.
2. Sellulozani suyultirilgan kislotalar ta'sirida gidrolizlash.
3. Sellulozani suvsiz mineral kislotalar ta'sirida gidrolizlash.

Gidroliz jarayonini asosiy sharoitini, ya'ni kislotalar konsentratsiyasini haroratga, bosim hamda vaqtni o'zgartirish natijasida, o'rtacha polimerlanish darajasi va ishqoriy eritmalarda eruvchanligi jihatidan sellulozadan farq qiladigan xilma-xil moddalar olish mumkin.

Yuqorida aytilganidek, sellulozani konsentrlangan kislotalar ta'sirida va yuqori tezlikda gidrolizlab, bir necha xil moddalar hosil qilish mumkinligi aniqlangan. Biroq mineral kislotalar kichik molekulalarning o'zaro polikodensatlanish reaksiyalariga kirishuvida ham katalizatorlik rolini o'ynaydi. Shu sababli, selluloza konsentrlangan mineral kislotalar ta'sirida gidrolizlanganda, reaksiya oxirida monozalarning yolg'iz o'zi hosil bo'lmaydi. Monozalardan boshqa moddalarni monozalarga parchalash uchun gidrolizatga suv qo'yib suyultirish kerak.

Kislotalarning konsentratsiyasi 1-2 % gacha tushirilganda qo'shimcha gidroliz reaksiyalari avj olib, reaksiya oxirida faqat monoza hosil bo'ladi. Suvsiz xlorid kislota ham sellulozaga shu yo'sinda ta'sir etadi. Masalan, suyuq xlorid kislota aralashmasini hosil

bo'lguncha parchalaydi. Mineral kislotalarning ichida sellulozaga eng faol ta'sir ko'rsatadigan ftorid kislotaadir.

Ftorid kislota sellulozani faqat gidroliz qilibgina qolmay, balki hosil bo'lgan glukoza va oligosaxaridlarning polikondensatlanish reaksiyasiga kirishishda ham ishtirok etadi.

3- vazifa. Gidrosellulozaning 2 % li xlorid kislota ta'sirida hosil qilinishi

Reaktiv va asboblari: tozalangan selluloza (5 g), 2 % li xlorid kislota (250 ml); 250 ml sig'imli sovutgich bilan jihozlangan kolba (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Tozalangan 5 g selluloza kolbaga solinib, uning ustiga 2 % li xlorid kislota dan 250 ml quyiladi. So'ngra kolba shtativga o'rnatilib, elektr plitkasida 3 soat qaynatiladi. Kolba sovutilib, ichidagi selluloza Byuxner voronkasiga solinadi va distillangan suv bilan oz vaqt vakuum ostida yaxshilab yuviladi. Yuvish sellulozadagi xlorid kislota tamoman yo'qolguncha (bu indikator qog'oz bilan tekshirib turiladi) davom ettiriladi. Shundan keyin voronkadagi cho'kma 70-80°C li termostatda quritiladi. Cho'kma qurigach, hosil bo'lgan gidroselluloza tortilib, uning miqdori aniqlanadi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan sellulozaning mis soni aniqlansin.

2-topshiriq. Selluloza va gidrosellulozaning 3, 5, 10 % li ishqor eritmalarida eruvchanligi bir-biriga solishtirilsin.

4-vazifa. Sellulozani to'la gidrolizlash

Reaktiv va asboblari: selluloza (5 g), sulfat kislota ning 80 % li eritmasi (50 ml), sodaning 10 % li eritmasi (3 ml); 150 ml sig'imli stakan (1 dona), 1 l sig'imli qaytarma sovutgich bilan jihozlangan kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona).

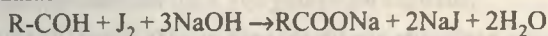
Stakanga 5 g selluloza solinib, stakan muzli kristallizatorga joylashtiriladi. Stakandagi selluloza aralashtirilib turilib, uning ustiga sulfat kislota ning 80 % li eritmasidan 50 ml asta-sekin quyiladi. Kislota quyib bo'lingach, stakan muz ichidan olinib, uy haroratida 2 soat saqlanadi. Bu vaqt ichida stakandagi quyuq aralashmani vaqti-vaqti bilan qorishtrib qo'yish kerak. Stakandagi qovushoq eritma kolbaga solinadi. Stakan har gal 100 ml distillangan suv bilan 6 marta chayilib, yuvindi ham kolbaga quyiladi. Kolba qaynab turgan suv hammomida 5 soat isitiladi-da, so'ngra sovutilib, sodaning 10 % li eritmasi bilan neytrallanadi. Neytral holga kelgan eritma o'lchov kolbasida 1 l gacha

suyultiriladi. Hosil bo'lgan eritmada 10 ml olinib, o'lov kolbasining 100 ml li belgisigacha distillangan suv bilan suyultiriladi-da, 50 ml dan ikkiga bo'linib, yod soni aniqlanadi. Eritmaning yod soni aniqlangach, eritmada glyukozaning miqdori hisoblab topiladi. Bunday hisobda 180 g glukozani titrlash uchun yodning 1 n li eritmasidan 20 l ketishi nazarga olinishi kerak.

1-topshiriq. Sellulozaning gidrolizi natijasida hosil bo'lgan glukoza eritmasining yod soni aniqlansin.

Yod sonini aniqlash

Sellulozaning yod sonini aniqlash undagi aldegid guruhlarining ishqoriy muhitda yod eritmasi ta'sirida oksidlanib, karboksil guruhlarga o'tishiga asoslangan. Reaksiyaning sxemasini mana bunday ifodalash mumkin:



0,1 n li yod eritmasining 1 g selluloza bilan reaksiyaga kirishish uchun ketadigan miqdori yod soni deb ataladi va ml bilan ifodalanadi. Yod sonini aniqlab, selluloza namunasining polimerlanish darajasi haqida ham fikr yuritish mumkin. Yod soni quyidagicha aniqlanadi:

Zich berkitiladigan probkali kolbaga buraning 0,5 n li eritmasidan 100 ml solinib, 25°C li termostatda 10-15 minut saqlanadi. So'ngra unga 0,1 n li yod eritmasidan 50 ml quyiladi (yod eritmasining harorati ham 25°C bo'lishi shart) va suyuqliklar aralashtirilib, kolbaga darhol 0,1 g selluloza solinadi. Kolbaning og'zi yopilgach, u 25°C li termostatda 6 soat saqlanadi. Har 20-25 minutda kolba chayqatib turiladi. Odatda, selluloza namunasi solinmagan kontrol tajriba ham qilinadi. 6 soatdan so'ng kolbaga 2 n li xlorid kislotadan 10 ml quyilib, kraxmal ishtirokida yod natriy giposulfitning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Sellulozaning yod soni quyidagicha hisoblab topiladi:

$$J_2 = \frac{a - b}{s}$$

bu formulada:

a — giposulfit 0,1 n li eritmasining nazorat tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

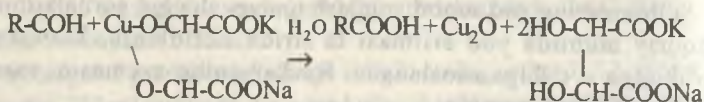
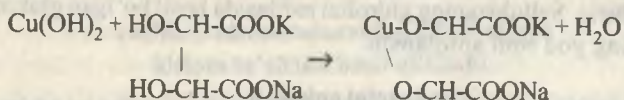
v — giposulfit 0,1 n li eritmasi asosiy tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

s — namunaning og'irligi, g hisobida.

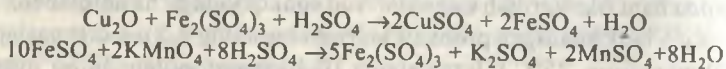
Mis sonini aniqlash

Mis sonini aniqlash jarayonida selluloza tarkibidagi aldegid guruhlar karboksil guruhgacha oksidlanib, ikki valentli mis oksidi bir valentli oksidgacha qaytariladi.

Reaksiya sxemasini mana bunday ifodalash mumkin:



Reaksiya natijasida ajralib chiqqan mis (I)-oksid (Si_2O) miqdoriga asoslanib, sellulozaning polimerlanish darajasini aniqlash mumkin. Bu reaksiya quyidagicha ifodalanadi:



100 g selluloza ikki valentli mis tuzi bilan ishqor eritmasi ishtirokida qaynatilganda, ajralib chiqqan mis (I) — oksidning miqdori mis soni, deb ataladi va gramm bilan ifodalanadi.

Sellulozaning mis sonini aniqlash uchun quyidagi eritmalar tayyorlanishi kerak.

Eritma № 1 — 69,3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzi 1 l distillangan suvda eritiladi.

Eritma № 2 — 346 g mis tuzi va 100 n natriy gidroksid 1 l distillangan suvda eritiladi.

Eritma № 3 — 50 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tuzi va solishtirma og'irligi 1,84 ga teng bo'lgan 200 g sulfat kislota 1 l distillangan suvda eritiladi.

Tajriba quyidagicha bajariladi:

250 ml sig'imli konussimon kolbaga 1 g selluloza va 30 ml suv solinib, qaynaguncha isitiladi. 50 ml sig'imli ikki kolbaga № 1 va № 2 eritmalar (alohida-alohida) 20 ml dan solinib, qaynaguncha isitiladi-da, ularning ikkalasi aralashtiriladi. Natijada oksidlangan mis tuzining qaynoq to'q havo rang tusli ishqoriy eritmasi hosil bo'ladi. Bu eritma selluloza namunasi ustiga quyiladi. So'ngra kolba yana 3

minut qaynatiladi (eritma qaynayotgan vaqtda kolbaning og'zini soat oynasi bilan yopib qo'yish tavsiya etiladi).

Qaynash tamom bo'lgach, selluloza chinni voronkada darhol filtrlanadi-da, yuvindi rangsizlanguncha issiq suv bilan yuviladi. Bu vaqtda selluloza mis (I)-oksidni yutib olgan bo'ladi.

Yutilgan mis (I) — oksid sellulozadan 3-eritma vositasida ajratib olinadi. Buning uchun cho'kma holdagi selluloza har gal 8-10 ml 3-eritma vositada 50 ml eritma olish kerak. So'ngra selluloza sulfat kislotaning 20 % li 30 ml eritmasida yuvilib, bu yuvindi ham filtratga qo'shiladi. Oxirida u distillangan 20 ml suv bilan chayiladi.

Hosil bo'lgan filtrat kaliy permanganatning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi.

Sellulozaning mis soni (m.s.) quyidagicha topiladi:

$$m. s. = \frac{a \cdot 0,006 \cdot 100}{g}$$

bu formulada:

a — kaliy permanganat 0,1 n li eritmasining filtratni titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida;

g — sellulozaning mutlaqo suvsiz holdagi og'irligi, g hisobida;

0,0063 — kaliy permanganatning 0,1 n li eritmasidan 1 millilitriga ekvivalent misning og'irligi, g hisobida:

5-vazifa. Oksisellulozaning 5 % li vodorod peroksid ta'sirida hosil qilinishi

Reaktiv va asboblari: paxta momig'i (5 g), 5 % li vodorod peroksid (50 ml); 250 ml sig'imli stakan (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona), suv hammomi (1 dona).

Stakanga tozalangan sellulozadan 5 g solinib, uning ustiga vodorod peroksidning 5 % li eritmasidan 50 ml quyiladi. So'ngra stakan suv hammomiga joylashtirib, ichidagi aralashma shisha tayoqcha bilan aralastirilib turilgani holda, 50-60°C da 30 minut qizdiriladi. Shundan keyin stakandagi selluloza namunasi Byuxner voronkasiga solinib, distillangan suv bilan yaxshilab yuviladi. Hosil bo'lgan oksiselluloza shisha buksga solinib, 105°C haroratda og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi-da, uning miqdori hisoblanadi.

1-topshiriq. Hosil qilingan oksisellulozadagi karboksil guruhlar soni aniqlansin.

2-topshiriq. Selluloza va oksitsellulozaning 5-10 % li ishqor eritmasidagi eruvchanliklari bir-biriga solishtirilsin.

6-vazifa. Oksisellulozaning nitrat kislotada ta'sirida hosil qilinishi

Reaktiv va asboblari: paxta momig'i (5 g), solishtirma og'irligi 1,3 bo'lgan kislotasi (15 ml); 200 ml sig'imli, qaytarma sovutgich bilan jihozlangan kolba (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona), suv hammomi (1 dona).

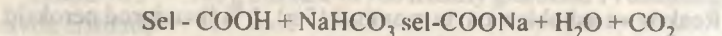
Kolbaga tozalangan sellulozadan 5 g solinib, uning ustiga 15 ml nitrat kislotasi quyiladi-da, kolba sovuq suv yoki muz bilan sovutib turiladi, chunki reaksiya vaqtida azot oksidlari ajralib chiqadi. So'ngra aralashma suv hammomida 1 soat qaynatiladi-da, shundan keyin uy haroratigacha sovutiladi. Kolbada hosil bo'lgan oksiselluloza Byuxner voronkasida filtrlanib, suv bilan bir necha marta yuviladi. Oksisellulozadagi nitrat kislotaning hammasi yuvilib ketgandan keyin namuna buksga solinib, 105°C da quritiladi va uning miqdori aniqlanadi.

1-topshiriq. Oksisellulozaning mis soni aniqlansin.

2-topshiriq. Oksisellulozadagi karbonil guruhlar soni aniqlansin.

KARBOKSIL GURUHLARNI ANIQLASH USULLARI

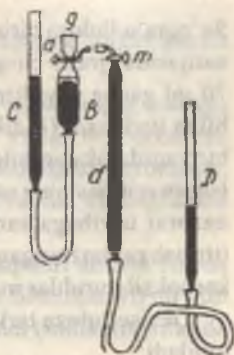
1. Bu usul karboksil guruhlar bilan natriy bikarbonat orasida bo'ladigan quyidagi reaksiyaga asoslangan:



Bu usulda tajriba tez bajariladi va yaxshi natijalar beradi. Tajriba uchun 43-rasmda ko'rsatilgan asbobdan foydalaniladi.

0,2-1 g og'irlikdagi selluloza suv bilan to'ldirilgan nay (2) ga solinadi. Tomchilatma voronka (1) ga esa xlorid kislotaning 0,1 n li eritmasidan 50 ml quyiladi va selluloza namunasi orqali 10 minut davomida o'tkaziladi. Kislotaning oqish tezligini jo'mraklar (5) vositasida o'zgartirish mumkin. Natijada, sellulozadagi barcha mineral tuzlar yuvilib ketadi. So'ngra sellulozadagi kislotani yo'qotish uchun uni distillangan 150-200 ml suv bilan yuvish kifoya.

Shundan keyin tomchilatma voronkaga osh tuzining 0,1 n li eritmasi bilan natriy bikarbonatning 0,005 n li eritmasi aralashmasi bo'lgan buferdan 25 ml quyiladi. Buferda $rN=8,4$ bo'lishi kerak, 25 ml bufer sellulozadan 5 minut davomida o'tkaziladi. Filtrat o'lchov kolbasiga yig'iladi; selluloza suv bilan yuvilib, yuvindi ham filtratga qo'shiladi. O'lchov kolbasidan 50 ml filtrat olinib, xlorid kislotaning 0,01 n li eritmasi bilan (metilen qizili ishtirokida) titrlanadi (eritmaning sariq rangi och qizil tus olganda titrlash tomomlanadi). Odatda, selluloza namunasi solinmagan nazorat tajriba ham qilish kerak. Bu tajribada osh tuzining 0,1 n li eritmasi bilan natriy bikarbonatning 0,005 n li eritmasidan iborat 25 ml aralashma olinadi. sellulozadagi karboksil guruhlar miqdori quyidagicha hisoblab topiladi:



43-rasm. Lunge

nitrometri:

a-o'lchash naye;

V-reaksiya idishi;

S-simob rezervuari, a va m-jo'mraklar; D-baravarlashtirgich naye;

g-voronka

$$(a-b) \cdot 2$$

$$x = \frac{\quad}{g}$$

bu formulada:

x— 100 g sellulozadagi karboksil guruhlarining ekvivalent miqdori, mg hisobida.

a— kontrol tajribada sarflangan 0,01 n li xlorid kislotasi miqdori ml hisobida.

b— 0,01 n li xlorid kislotaning asosiy tajribada 50 ml eritmani titrlash uchun sarflangan miqdori, ml hisobida.

d— selluloza namunasining og'irligi, g hisobida.

Bu usulda birgina namuna ustida bir necha tekshirish o'tkazish mumkin. Buning uchun har qaysi tajriba oldidan namunani, xlorid kislotaning 0,1 n li 50 ml eritmasi va distillangan suv bilan yaxshilab yuvish kerak. Bunda namunadagi mineral tuzlar erib ketib, karboksil guruhlar aktiv holga o'tadi.

2. 250 ml sig'imli konussimon kolbaga 0,5 g oksiselluloza tarkibida karbonat angidrid bo'lmagan 50 ml distillangan suv kalsiy asetatning 0,5 n li eritmasidan 30 ml solinib, uy haroratida 2 soat saqlanadi.

So'ngra selluloza birinchi raqamli shisha filtr orqali filtrlanadi. Reaksiya natijasida ajralib chiqqan sirka kislota miqdorini aniqlash uchun filtrat 70 ml gacha suyultiriladi va natriy gidroksidning 0,01 n li eritmasi bilan titrlanadi (indikator sifatida fenolftalein ishlatiladi). Shu bilan bir vaqtda oksiselluloza solinmagan nazorat tajriba ham o'tkaziladi. Ishqor eritmasining nazorat tajriba ham o'tkaziladi. Ishqor eritmasining nazorat tajribaga sarflangan miqdori bilan oksisellulozali eritmani titrlashga sarflangan miqdori orasidagi farqdan oksisellulozadagi karboksil guruhlar miqdori aniqlanadi.

Oksiselluloza tarkibidagi karboksil guruhlar miqdori quyidagicha topiladi:

$$m_{\text{COOH}} = \frac{(a-b) \cdot 0,00045 \cdot 8}{7 \cdot g} \cdot 100$$

bu yerda:

a — natriy gidroksid 0,01 n li eritmasining asosiy tajribada sarflangan miqdori, ml hisobida.

b — natriy gidroksid 0,01 n li eritmasining nazorat tajribada sarflangan miqdori, ml hisobida.

g — selluloza namunasining mutlaqo suvsiz holidagi og'irligi, g hisobida.

0,00045 — karboksil guruhning natriy gidroksid 0,01 n li eritmasidan 1 millilitriga ekvivalent miqdori.

KARBONIL GURUHLARNING UMUMIY SONINI ANIQLASH

Oksisellulozadagi karbonil (aldegid va keton) guruhlarining umumiy miqdori xlorid kislotali gidroksilamin vositasida aniqlanadi. Reaksiya natijasida karbonil guruhlar va gidroksilamin kondensatlanadi. Reaksiya sxemasi mana bunday ifodalanadi:



Ajralib chiqayotgan xlorid kislota bromfenol ko'ki ishtirokida natriy gidroksid eritmasi bilan titrlanadi.

Gidroksilamin gidroxlorid eritmasida rN=5 bo'lishi kerak. Eritma tayyorlash uchun 1 g sig'imli o'lchov kolbasiga qayta kristallangan xlorid kislotali gidroksilamindan 43 g, distillangan suvdan 700 ml va natriy gidroksidning 0,5 n li eritmasidan 207 ml

quyiladi. Eritma yaxshilab aralashtirilib, kolbaning belgisigacha suv qo'shiladi.

Karbonil guruhlarini aniqlash: 250 ml sig'imli konussimon kolbaga oksisellulozadan 0,1-0,2 g va xlorid kislotali yangi tayyorlangan gidroksilamin eritmasidan 25 ml quyiladi. Aralashma uy haroratida, qorong'i joyda 1,5 soat saqlanadi. Shu bilan bir vaqtda oksiselluloza solinmagan kontrol tajriba ham o'tkaziladi.

1,5 soat o'tgandan keyin oksiselluloza 2-raqamli shisha filtrda filtrlanib filtrat quruq kolbaga yig'iladi. So'ngra filtratdan 10 ml olib natriy gidroksidning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi (indikator sifatida bromfenol ko'ki ishlatiladi).

Kontrol tajribada 10 ml gidroksilamin eritmasi titrlanadi. Reaksiya natijasida ajralib chiqqan xlorid kislotaning miqdori nazorat va asosiy tajribalarda titrlash natijalari farqi aniqlanadi.

Oksiselluloza tarkibidagi karbonil guruhlar miqdori quyidagicha hisoblab chiqariladi:

$$x = \frac{28(a-b) \cdot 25}{10 \cdot 100 \cdot 10 \cdot g} \cdot 100$$

bu formulada:

a — natriy gidroksid 0,1 n li eritmasining nazorat tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

b — natriy gidroksid 0,1 n li eritmasining asosiy tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

g — quruq namunaning og'irligi, g hisobida.

7-vazifa. Gomogen sharoitda asetillyuloza hosil qilish

Reaktiv va asboblari: paxta momig'i (5 g), suvsiz sirka kislota (60 ml), sirka anhidrid (20 ml), solishtirma og'irligi 1,84 bo'lgan sulfat kislota (0,5 ml); 250 ml sig'imli, keng og'izli, zich berkitiladigan qopqoqli shisha idish (1 dona), 3 l sig'imli stakan (1 dona), suv hammomi (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Shisha idishning harorati 15°C ga tushirilib, uning ichiga 5 g paxta momig'i, 20 ml suvsiz sirka kislota, 20 ml sirka anhidrid va 0,5 ml sulfat kislota solinadi. Aralashma 40°C li suv hammomida 4-5 soat isitiladi. Bu vaqt ichida momiq triaselsellulozaga aylanib, aralashmada erib ketadi. Hosil bo'lgan quyuvq qiyomsimon (sarg'ish rangli) eritmaga

suvsiz sirka kislotadan yana 40 ml qo'shiladi. Bu vaqtda sellulozaning triasetat efiri pag'a-pag'a bo'lib cho'kadi. U suvda 24 soat saqlanadi, so'ngra Byuxner voronkasida sulfat ionlari yo'qolguncha yuviladi va quritiladi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan asetilsellulozaning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Asetilsellulozadagi asetil guruhlar miqdori aniqlansin.

8-vazifa. Geterogen sharoitda asetilselluloza hosil qilish

Reaktiv va asboblari: paxta momig'i (5 g), sulfat kislota (0,75 g), suvsiz sirka kislota (5 g), sirka ангидрид (30 g), benzol (yoki toluol) (200 g), etil spirt (200 g); 250 ml sig'imli, qaytarma sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tubli kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Yumaloq tubli kolbaga paxta momig'idan 5 g va suvsiz sirka kislotadan 5 g solinib, uy haroratida 24 soat saqlanadi. So'ngra, 30 g sirka ангидрид, 90 g benzol (yoki toluol) va 0,75 g sulfat kislota qo'shilib, suv hammomida 40-50°C da isitiladi. 8 soat o'tgach, hosil bo'lgan tola shaklidagi atsetillyuloza Byuxner voronkasida oldin benzol bilan, so'ngra spirt bilan yuviladi. Atsetillyuloza quritilib, keyin analiz qilinadi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan atsetillyuloza miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Atsetillyulozaning eruvchanligi va nisbiy qovushoqligi aniqlansin.

9-vazifa. Ikkilamchi asetilselluloza hosil qilish

Reaktiv va asboblari: yangi hosil qilingan triasetilselluloza eritmasi (50 ml), suvsiz sirka kislota (100 g); 250 ml sig'imli konussimon kolba (1 dona), 2l sig'imli stakan (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Konussimon kolbaga gomogen sharoitda olingan triasetilselluloza eritmasidan 50 ml, suvsiz sirka kislotasidan 1,05 g, 0,9 g suv va 0,1 g sulfat kislota solinadi. Kolba uy haroratida (18-20°C da) 48 soat saqlanadi va unga suvsiz sirka kislotadan 100 g chamasi qo'shib suyultiriladi. Eritma 0°C li suv solingan stakanga quyiladi. Natijada ikkilamchi atsetillyuloza hosil bo'lib, u pag'a-pag'a holda cho'kadi. U suvda 24 soat saqlanadi, Byuxner voronkasida neytrallanguncha suv bilan yuviladi va og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

1-topshiriq. Triasetilsellulozadagi va ikkilamchi asetilsellulozalardagi asetil guruhlar miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Ikkilamchi atsetillyulozaning asetondagi eritmasini nisbiy qovushoqligi va molekular og'irligi aniqlansin.

Birikkan sirka kislota miqdorini aniqlash

250 ml sig'imli, konussimon kolbaga asetilselluloza, 5 ml toza etil spirt va natriy gidroksidning 0,5 n li 20 ml eritmasi quyiladi. Kolbaning og'zi klapanli rezina probka bilan yopilib, 60°C li termostatga 2,5 soat quyiladi. Eritma sovutilib, sulfat kislolaning 0,5 n li eritmasi bilan neytrallanguncha titrlanadi. Ikkinchi kolbada asetillyuloza namunasi solinmagan kontrol tajriba o'tkaziladi.

Olingan asetilsellulozadagi sirka kislolaning miqdori quyidagicha hisoblab topiladi:

$$x = \frac{0,03(a-b)}{c} \cdot 100$$

bu formulada:

a — sulfat kislota 0,5 n li eritmasining nazorat tajribada eritmani neytrallashga sarflangan hajmi, ml hisobida.

b — sulfat kislota 0,5 n li eritmasining asosiy tajribada eritmani neytrallashga sarflangan hajmi, ml hisobida.

c — mutlaqo quruq asetilsellulozaning og'irligi, g hisobida.

10-vazifa. Ksantogenat selluloza va viskoza hosil qilish

Reaktiv va asboblari: toza selluloza (16 g), natriy gidroksidning 17,5 % eritmasi (278 ml), uglerod sulfid (15 ml), natriy sulfatning 4 % li eritmasi (12 ml); 500 ml sig'imli keng og'izli va zich yopiladigan shisha idish (1 dona), 500 ml sig'imli polietilen idish (1 dona), qisqich (2 dona).

Shisha idishga natriy gidroksidning 17,5 % li eritmasidan 278 ml va 16 g selluloza solinib, 20°C da 20 minut saqlanadi. So'ngra selluloza Byuxner voronkasiga solinib, 160 g qolguncha filtrlanadi. Hosil bo'lgan ishqoriy selluloza ikkita qisqich bilan titib maydalanadi va 500 ml sig'imli polietilen idishga solinadi. Idish chayqatib turilib, unga 15 ml uglerod sulfid 120 minut davomida quyiladi.

Natijada, sellulozaning qizg'ish-sariq rangli ksantogenat efiri hosil bo'ladi. Ksantogenat efirdan sun'iy ipak yoki sellofan olinadigan viskoza tayyorlash mumkin. Buning uchun selluloza ksantogenati solingan polietilen idishga natriy gidroksidning 4 % li eritmasidan 60

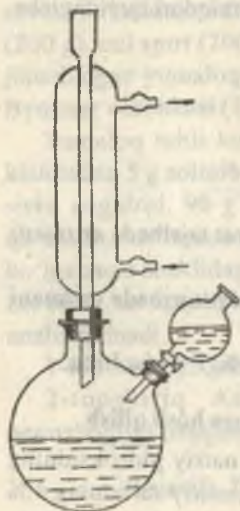
ml va natriy sulfatning 10 % li eritmasidan 12 ml quyiladi. Natijada juda qovushoq eritma — viskoza hosil bo'ladi.

1-topshiriq. Selluloza ksantogenatining hosil bo'lish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.

2-topshiriq. Selluloza ksantogenatining efirlanish darajasi aniqlansin.

Selluloza ksantogenatining efirlanish darajasi (g) ni aniqlash

200 ml sig'imli o'lchov kolbasiga 20 g chamasi viskoza solinib, kolbaning belgisigacha suv qo'shib suyultiriladi. Eritmadan 10 ml olinib, u sirka kislotaning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Eritmaning qizg'ish-sariq rangi yo'qolganda, titrlash tugallanadi. Shu usulda sirka kislotaning tiokarbonatlarni parchalash uchun zarur bo'lgan miqdori aniqlanadi.



47-rasm. Qaytarma sovutgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan kolba

250 ml sig'imli qopqog'iga tomchilatma voronka va jo'mrakli shisha nay o'rnatilgan ikkita idish (47-rasm) ning har biriga o'lchov kolbasidan 50 ml eritma quyiladi. So'ngra, tomchilatma voronka orqali idishning biriga sulfat kislotaning esa sirka kislotaning 0,1 n li eritmasidan tiokarbonatlarni parchalash uchun zarur miqdordagidan 0,5 ml ortiq hajmda quyiladi. Kislotalar tomchilatib quyiladi, viskoza eritmasi esa doimo chayqatib turiladi. Kislotalar quyib bo'lgandan keyin idishlar 5 minut saqlanadi, so'ngra har qaysi idishga yodning 0,1 n li eritmasidan 30 ml quyiladi. Bu eritma giposulfitning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi.

Ksantogenat efirining efirlanish darajasi mana bunday hisoblab topiladi.

$$Na = \frac{23(a-b)}{10 \cdot 100 \cdot p} \cdot 100$$

bu formulada:

a — giposulfit 0,1 n li eritmasining sulfat kislota qo'shilgan viskozani titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

b — giposulfit 0,1 n li eritmasining sirka kislota qo'shilgan viskozani titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

p — viskozaning 50 ml eritmasidagi a — sellulozaning miqdori, g hisobida.

a — sellulozaning miqdori bunday hisoblab topiladi:

$$p = \frac{c \cdot a \cdot 50}{100 \cdot 200}$$

bu formula:

s — viskozaning og'irligi, g hisobida.

a — viskozadagi a — sellulozaning miqdori, % hisobida.

Olingan natijalardan ksantogenat efirning efirlanish darajasi (g) quyidagi hisoblab chiqariladi:

$$g = \frac{162 \cdot \% Na}{2300 - 98 \cdot \% Na} \cdot 100$$

Viskozadagi sellulozaning miqdorini aniqlash

100 ml sig'imli 5 % li sulfat kislotadan 50 ml solinib, uning ustiga 5-6 g viskoza eritmasi sekin-asta quyiladi. Stakanda selluloza cho'kma ajralib chiqadi.

U 4-raqamli shisha filtrda suv bilan yuviladi. Cho'kma og'irligi o'zgarmay qolguncha quritilib, so'ngra tortiladi va sellulozaning miqdori hisoblab topiladi:

$$x = \frac{a-b}{g} \cdot 100$$

bu formula:

a — shisha filtrning cho'kma bilan birgalikdagi og'irligi, g hisobida.

b — bo'sh shisha filtrning og'irligi, g hisobida.

g — viskoza eritmasining og'irligi, g hisobida.

NITROSELLULOZA HOSIL QILISH

Nitratlovchi aralashma tayyorlashda quyidagilarni nazarda tutish: barcha jarayonlarni ohistalik bilan olib borish va laboratoriyada ishlash vaqtida xavfsizlik texnikasining barcha qoidalariga rioya qilish zarur.

Solishtirma og'irligi katta sulfat kislotani solishtirma og'irligi kichikroq nitrat kislotaga oz-ozdan quyib, doimo aralashtirib turish kerak.

Nitratlovchi aralashma og'zi shisha qopqoq bilan berkitiladigan idishda va sovuqda saqlanishi lozim. Yuqori darajada nitratlangan nitrosellulozani etil yoki metil spirtida oz miqdorda saqlash, alangadan uzoqroq tutish va unga zarba bermaslik kerak. Aks holda, nitroselluloza portlab ketadi. Nitrosellulozaning analizdan qolgan namunalarini talabalar o'qituvchiga ho'lligicha topshiri shart.

11-vazifa. Yuqori gammali nitroselluloza (piroksilin) hosil qilish

1-usul

Reaktiv va asboblari: paxta momig'i (5 g), nitratlovchi aralashma (73 % N_2SO_4 , 25,77 % NNO_3 va 1,23 % N_2O) (375ml), 50 % li sirka kislotasi (400 ml); 1 l sig'imli stakan (2 dona), Byuxner voronkasi (1 dona), qaytarma sovutgich bilan jihozlangan kolba (1 dona).

1 l sig'imli stakanga nitratlovchi aralashmadan 375 ml quyiladi va uning ustiga 5 g paxta momig'i oz-ozdan solinib, shisha tayoqcha bilan aralashtirib turiladi.

Aralashma harorati $20^{\circ}C$ dan yuqori bo'lmagan termostatga 3-5 soat quyiladi.

So'ngra stakan muzli suvda sovutilib, hosil bo'lgan nitroselluloza Byuxner voronkasida suyuqlikdan ajratiladi. Shundan keyin, u sirka kislotaning 50 % li eritmasiga solinadi. So'ngra, nitroselluloza stakandan olinib, sirka kislotadan ajratiladi va qaytarma sovutgich bilan jihozlangan kolbaga solinib, sirka kislotaning 50 % li eritmasi ishtirokida 1 soat qaynatiladi.

Nitroselluloza sirka kislotasi yo'qolguncha, Byuxner voronkasida distillangan suv bilan yuviladi. Olingan toza nitroselluloza havoda yoki $50^{\circ}C$ dan yuqori bo'lmagan haroratda quritiladi.

2-usul

Reaktiv va asboblari: paxta momig'i (5 g), nitratlovchi aralashma (50 % N_3RO_4 va 50 % NNO_3) (300 ml), sirka kislotaning 50 % li eritmasi (200 ml); 1 l sig'imli stakan (1 dona), qaytarma sovutgich bilan jihozlangan kolba (1 dona), shisha tayoqchalar, Byuxner voronkasi (1 dona).

1 l sig'imli stakanga nitratlovchi aralashmadan 300 ml quyilib, uning ustiga 5 g quruq paxta momig'i oz-ozdan solinadi-da, tez-tez aralashtirilib turiladi. Aralashma 20°C li termostatda 4 soat saqlanadi va Byuxner voronkasida ajratiladi. Nitroselluloza qaytarma sovutgich bilan jihozlangan kolbaga solinib, uning ustiga sirka kislotaning 50 % li eritmasidan 200 ml quyiladi-da, 1 soat qaynatiladi, shundan keyin esa distillangan suv bilan yuviladi. Olingan nitroselluloza havoda yoki eksikatorida quritiladi.

1-topshiriq. Nitrosellulozadagi azot miqdori aniqlansin.

12-vazifa. Yumshoq sharoitda nitroselluloza hosil qilish

Reaktiv va asboblari: selluloza namunasi (1 g), nitratlovchi aralashma (konsentrlangan nitrat kislotadan 6 hissa, kristall holatdagi fosfat kislotadan 5 hissa va fosfat angidrididan 4 hissa) (50 ml), 50% li sirka kislotasi (300 ml); 200 ml sig'imli, og'zi zich berkiladigan shisha idish (1 dona), 500 ml sig'imli stakan (1 dona), 2-raqamli filtr va Byuxner voronkasi (1 dona).

Selluloza namunasi maydalanib, 50°C li vakuum — shkafda yoki fosfat oksid solingan eksikatorida quritiladi. Nitratlovchi aralashma tayyorlash uchun solishtirma og'irligi 1,52 bo'lgan nitrat kislotadan 6 hissa, kristall holatdagi fosfat kislotasi ($N_3RO_4 \cdot \frac{1}{2}N_2O$) dan 5 hissa, va fosfat angidrididan 4 hissa, olib aralashtiriladi. Bunda oldin fosfat kislotasi fosfat angidrid bilan aralashtiriladi. Bu vaqtda aralashma qizib ketadi. U sovutilib nitrat kislotasi qo'shiladi. Hosil bo'lgan nitratlovchi aralashmani og'zi mahkam yopiladigan idishda 3 kungacha saqlash mumkin.

200 ml sig'imli, og'zi zich berkiladigan shisha idishga nitratlovchi aralashmadan 50 ml solinib, idish muzli kristalizatorga qo'yiladi. So'ngra, idishga quritilgan va sovutilgan sellulozadan 1 g solinadi va 0°C da 6 soat saqlanadi. Bu vaqt ichida idishdagi aralashmani vaqti-vaqti bilan chayqatib qo'yish kerak.

Reaksiya tamom bo'lgandan keyin nitroselluloza 2-raqamli shisha filtrda aralashmadan ajratiladi. Nitroselluloza 500 ml sig'imli stakanga

solinib, unga 0°C gacha sovutilgan 50 % li sirka kislotadan 300 ml qo'shiladi. 10 minut o'tgach, nitroselluloza Byuxner voronkasiga solinib, oldin 50 % li sirka kislota bilan 2-3 marta, so'ngra suv bilan neytrallanguncha yuviladi.

Tozalangan nitroselluloza metil spirtda 5-6 soat saqlanadi. Bu vaqt ichida metil spirtni bir necha marta aralashtirish kerak. Nitroselluloza vakuum — eksikatora fosfat oksid ustida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

1-topshiriq. Olingan nitrosellulozaning asetonda eruvchanligi aniqlansin.

2-topshiriq. Nitrosellulozadagi azot miqdori aniqlanib, efirlanish darajasi topilsin.

O'rtacha gammali nitroselluloza (kolloksilin) hosil qilish

Reaktiv va asboblari: paxta momig'i (5 g), nitratlovchi aralashma (62 % N_2SO_4 , 18,7% NO_3 va 19,3% N_2O) (300ml), 500 ml sig'imli stakan (1 dona), 3000 ml sig'imli stakan (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona), shisha tayoqchalar.

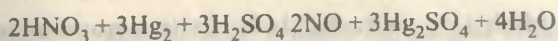
500 ml sig'imli stakanga nitratlovchi aralashmadan 300 ml va quritilgan paxta momig'idan 5 g solinadi. Stakan harorati 35°C dan past termostatda 90 minut saqlanadi. So'ngra nitroselluloza Byuxner voronkasida filtrlanib, shimilgan suyuqlik chiqarib yuboriladi. 3 l sig'imli stakandagi 2,5 l sovuq suvga voronkadagi nitroselluloza solinadi. So'ngra nitroselluloza Byuxner voronkasida qaynoq suv bilan 10-12 marta yuviladi. Olingan modda oldin ikki varaq filtr qog'oz orasida keyin esa sulfat kislota yoki fosfat angidrid solingan eksikatora quritiladi.

1-topshiriq. Paxta momig'i va nitrosellulozaning eruvchanliklari bir-biriga solishtirilsin.

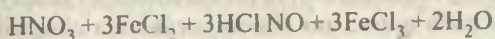
2-topshiriq. Reaksiyaning tenglamasi yozilsin.

Nitrosellulozadagi azot miqdorini aniqlash

Nitrosellulozadagi azot Lunge nitrometrida aniqlanadi. Bu usul nitrat kislotaning hamda nitrat kislota birikmalarining xlorid kislota, temir (II)-xlorid yoki simob va sulfat kislota ishtirokida azot oksidi hosil qilishiga asoslangan. Hosil bo'lgan azot oksidining hajmi o'lchanadi va shunga asoslanib, birikmalardagi azotning miqdori hisoblab topiladi. Sulfat kislota va simob ishtirokida boradigan reaksiyaning sxemasi mana bunday:



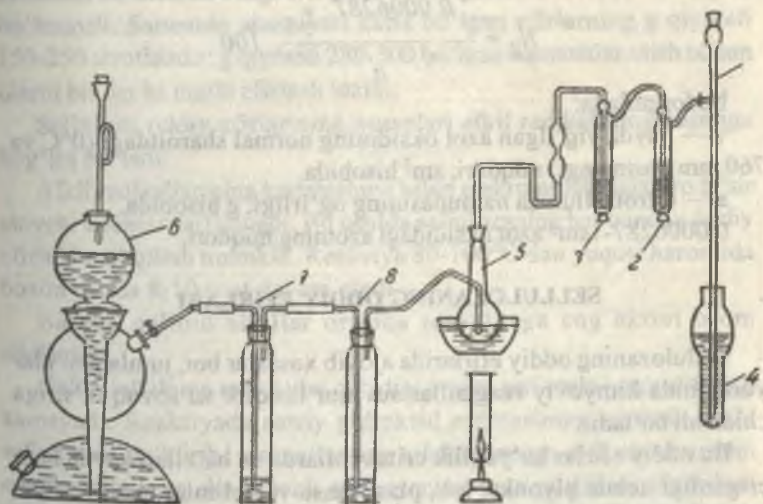
Xlorid kislota va temir (II)-xlorid ishtirokida boradigan reaksiyaning sxemasi quyidagicha bo'ladi:



Reaksiya natijasida hosil bo'lgan azot oksidi Lunge usuli bilan o'lchanadi.

Lunge nitrometri ikki qismdan: reaksiyon idish va gaz o'lchash buretkalaridan iborat (44-rasm). Buretkalarning har birida tenglashtiruvchi naylar bor. Ular rezina naylar va gaz yo'lini berkitib qo'yuvchi jo'mraklar vositasida tutashtirilgan. Reaksiyon idishda moddalarni tushirish uchun voronka bor.

Asbobning ikkala qismi boshlashdan oldin simob bilan to'ldiriladi. Analiz uchun maydalangan va quruq nitrosellulozadan 0,3-0,5 g olinadi. Namuna zich berkitiladigan qopqoqli stakanga solinadi va konsentrlangan 10 ml sulfat kislotada eritiladi. Nitroselluloza uy haroratida ohistalik bilan aralashtirib turib eritiladi, hosil bo'lgan eritma voronka (g) ga quyiladi va jo'mrak (a) orqali



44-rasm. Alkoksil guruhlarni aniqlash asbobi:

1-kapilyar; 2, 3, 7 va 8-yuvgich idishlari; 4-yuttirish probirkasi;

7-reaksiyon kolba; 6-Kipp apparati

reaksion idish (V) ga tushiriladi. Eritma quyishdan oldin tenglashtiruvchi nay yordamida idish (V) dagi havo chiqarib yuboriladi. Bu vaqtda simob jo'mrak naydagi kanallargacha kirishi kerak. Stakan hamda voronka 50 % li sulfat kislota bilan 3 marta (har gal 5 ml da) chayilib, chayindi reaksiya idish (V) ga quyiladi (agar idishga havo kirib qolsa, uni simob yordamida chiqarib yuborish zarur). So'ngra idish (V) ni qiyshaytirib turib, bir necha marta qattiq chayqatish kerak. Idishni chayqatish, unga solingan eritmada azot oksidi pufakchalari chiqib tamomlanguncha davom ettiriladi. Idish (V) da hosil bo'lgan azot oksidi o'lchash nayi (d) ga shunday o'tkaziladi. Buning uchun asbob (V) rezina nay yoki shlif yordamida nay (d) ga ulanadi. Idishdagi azot oksidi nay (d) ga shunday o'tkaziladi: tenglashtiruvchi nay (D) tushirilib, boshqa nay (S) ko'tariladi: va jo'mraklar (m va a) ochiladi. So'ngra, idishdagi gazning hammasi o'tib, jo'mrak (a) ning kapillyariga kislota kirishi bilan jo'mraklar tezda yopiladi. Naydagi gazning harorati uy haroratiga tenglashgandan keyin, ikkala tomondagi simobning balandligi tenglashtiriladi va naydagi azot oksidining hajmi o'lchanadi.

Nitrosellulozadagi azotning % hisobidagi miqdori quyidagicha topiladi:

$$N_2 = \frac{0,0006287 \cdot v}{a} \cdot 100$$

bu formulada:

v — nayda yig'ilgan azot oksidining normal sharoitdagi (0°C va 760 mm bosimdagi) miqdori, sm³ hisobida.

a — nitroselluloza namunasining og'irligi, g hisobida.

0,0006287-1 sm³ azot oksididagi azotning miqdori.

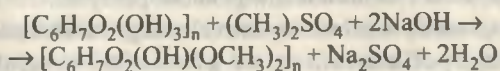
SELLULOZANING ODDIY EFIRLARI

Sellulozaning oddiy efirlarida ajoyib xossalar bor, jumladan: ular yordamida kimyoviy reagentlar suv nur issiqlik va sovuq ta'siriga chidamli bo'ladi.

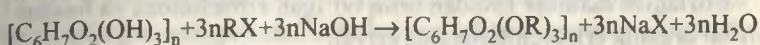
Bu oddiy efirlar ko'pchilik erituvchilarda va ba'zilar suvda ham eriganligi uchun plyonka, lok, plastmassa va yelimlar tayyorlashda foydalaniladi.

Odatda, oddiy efirlar hosil qilish uchun sellulozaga ishqoriy muhitda galloidalkil yoki alkilsulfatlar ta'sir ettiriladi.

Selluloza va dimetilsulfat orasida bo'ladigan reaksiyalarni quyidagicha ifodalash mumkin:



Bu usulda metil va etil sellulozalargina olinishi mumkin. Selluloza bilan galloidalikllar orasida bo'ladigan reaksiya quyidagicha ifodalanadi:



bunda: R — alkil radikali;

X — galloid atomlari.

Bunday reaksiyalarda reagentlarning sarflanishi haroratga va ishqorning konsentratsiyasiga bog'liq.

Harorat ko'tarilgan sari ikkinchi darajali reaksiyalar kuchayib galloidalkil sarf bo'ladi.

Sellulozaning oddiy efirlari kislota va ishqorlar ta'siriga juda chidamli bo'ladi, ulardagi efir guruhlarini gidroliz usuli bilan aniqlab bo'lmaydi. Sanoatda ahamiyati katta bo'lgan efirlarning g qiymati 150-250 atrofidadir; g qiymati 280-300 bo'lgan namunalar olish uchun ularni bir necha marta efirlash lozim.

Selluloza oddiy efirlarining xossalari alkil radikalining hajmiga bog'liq bo'ladi.

Alkil radikallarining kattalashuvi bilan makromolekulalararo ta'sir etuvchi kuchlar zaiflashadi. Bu usulda sellulozaning har qanday oddiy efirini hosil qilish mumkin. Reaksiya 80-100°C dan yuqori haroratda bosim ostida 8-10 soat davom etadi.

Barcha galloid alkillar orasida reaksiyaga eng aktiv brom alkillaridir.

Galloidalkilning molekular og'irligi ortgan sari reaksiyaga aktivligi kamayadi. Reaksiyada natriy gidroksid eritmasining ishtirok etishi sellulozani bo'ktirib, reagentlarning tolalar orasiga diffuziyalanishini osonlashtiradi va shu sababli reaksiyaning orasiga diffuziyalanishini osonlashtiradi va shu sababli reaksiyaning tezligini oshiradi. Ba'zi efirlarni, jumladan, metiltellulozani hosil qilishda ishqoriy eritmalar ishlatilmay, piridin yoki to'rtlamchi ammoniy guruhlari mavjud bo'lgan moddalardan

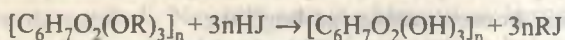
foydalanish mumkin. Biroq sanoatda asosan ishqoriy selluloza tayyorlashda foydalaniladi. Shu bilan birga efirning yumshash harorati suv yutish xossasi va mustahkamligi ancha pasayadi.

Selluloza oddiy efirlarning eruvchanligi radikalining tabiatiga namunaning polimerlanish va efirlanish darajalari hamda polidispersligi chambarchas bog'liqdir.

Efirlanish darajasi 40-70 atrofida bo'lgan etillyuloza ishqorining suyultirilgan eritmalarida efirlanish darajasi 100-150 bo'lgan etil sellulozalar esa suvda eriydi

Efirlanish darajasi 150 dan ortiq bo'lgan etilselluloza va boshqa efirlar organik erituvchilardagina eriydi.

Selluloza oddiy efirlarining darajasini aniqlash uchun ularni konsentrlangan yodid kislota ta'sirida parchalash lozim. Bu reaksiyaning sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Hosil bo'lgan yodalkil karbonat angidrid vositasida kumush nitratning spirtidagi eritmasiga o'tkaziladi. Ajralib chiqqan kumush yodidning miqdori aniqlanadi.

Quyidagi jadvalda= metil va etilsellulozalarning efirlanish darajalari va ulardagi alkoksil guruhlar miqdori keltirilgan.

Efirlanish darajasi	Metilselluloza- OSN_3 , % hisobida	Etilselluloza- OSN_2SN_3 , % hisobida
50	9,2	10,3
100	17,6	23,7
150	25,4	33,0
200	32,6	41,3
250	39,9	48,5
300	45,6	54,9

13-vazifa. Past gammali metilselluloza hosil qilish

Reaktiv va asboblari: paxta momig'i (10 g), natriy gidroksidning 17,5 % li eritmasi (100 ml), yangi haydalgan sulfat (10 ml), efir (70 ml); 150 ml sig'imli stakan (1 dona), 250 ml sig'imli, qaytarma sovutgich va qorgich bilan jihozlangan reaksiyaon kolba (1 dona). Byuxner voronkasi (1 dona).

150 ml sig'imli stakanga 10 g paxta momig'i, natriy gidroksidning 17,5 % li eritmasidan 100 ml solinib, uy haroratida 24 soat saqlanadi.

Bu vaqtda selluloza bo'kib, ishqoriy selluloza hosil bo'ladi. U 45 g qolguncha siqilib, eritmadan ajratiladi. So'ngra ishqoriy selluloza reaksiya kolbaga solinib, uning ustiga 70 ml efir va 10 g yangi haydalgan dimetilsulfat quyiladi (dimetilsulfat 40 mm bosimda 100°C haydaladi). Reaksiya 36 soat davom ettiriladi. Hosil bo'lgan metilselluloza Byuxner voronkasiga solinib, oldin iliq so'ngra qaynoq suv bilan yuviladi. Shundan keyin metilselluloza natriy gidroksidning 17,5 % li eritmasi bilan chayilib, neytrallanguncha suv bilan yuviladi. Hosil qilingan past gammali selluloza og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi (reaksiyani ventilyatsion shkaf ichida o'tkazish kerak, chunki dimetilsulfat zaharli moddadir).

1-topshiriq. Hosil bo'lgan selluloza efirining miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Metilsellulozadagi metoksil guruhlar miqdori seyzel usulida aniqlansin.

14-vazifa. Ikkilamchi asetilsellulozadan trimetilselluloza hosil qilish

Reaktiv va asboblari: ikkilamchi asetilselluloza 10 g, aseton (200 ml), dimetilsulfat (120 ml), natriy gidroksidning 30% li eritmasi (320 ml); uch og'izli, 1 l sig'imli, qaytarma sovgich, tomchilatma voronka va qorgich bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), 250 ml sig'imli zich berkitiladigan probkali, konussimon kolba (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona), suv hammomi (1 dona).

250 ml sig'imli konussimon kolbaga 10 g ikkilamchi asetillyuloza va 200 ml aseton solinadi. Kolbaning og'zi berkitilib, 50-55°C li suv hammomida asetillyuloza erib ketguncha qizdiriladi.

So'ngra 1 l sig'imli reaksiya kolbaga ikkilamchi asetilsellulozaning asetonidagi eritmasi solinadi. Eritma yaxshilab aralashtirilgan holda tomchilatma voronka vositasida dimetilsulfatdan 12 ml va natriy gidroksidning 30 % li eritmasidan 32 ml solinadi. Eritma 10 minut davomida aralashtirilib, uning ustiga yana dimetilsulfatdan 12 ml va natriy gidroksidning 30 % li eritmasida 32 ml quyiladi. Dimetilsulfat va natriy gidroksid qo'shib turiladi. Hammasi bo'lib, 120 ml dimetilsulfat va 320 ml natriy gidroksid eritmasi qo'shish kerak. Demak, bu reagentlarni asetilselluloza eritmasiga qo'shish uchun 100 minut vaqt kerak bo'ladi. Ishlatiladigan ishqor eritmasi asbest orqali filtrlanishi zarur. Reaksiya vaqtida kolbaning devorlari chetida cho'kma hosil

bo'ladi. Bu cho'kmani shisha tayoqcha yordamida eritmaga tushirish lozim. Reaksiya boshlangandan 30-40 minut o'tgach, kolbada bir jinsli emulsiya hosil bo'ladi. Reaksiya tamom bo'lgandan keyin eritmadagi aseton haydab olinadi va aralashma qaynoq holda Byuxner voronkasida filtrlanadi. Filtrdagi cho'kma qaynoq suv bilan bir necha marta yuviladi. Filtrda qolgan mayda oq kukun — trimetilselluloza oldin aseton, so'ngra efir bilan chayiladi-da, havoda quritiladi. Odatda trimetilselluloza metoksil guruhlarning 45,6 % ini tashkil etadi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan trimetilsellulozaning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Trimetilsellulozadagi metoksil guruhlarning miqdori aniqlansin.

3-topshiriq. Ikkilamchi asetilselluloza va dimetilsulfat orasida sodir bo'lgan reaksiyaning sxemasi yozilsin.

15-vazifa. Dietilsulfat yordamida etilselluloza hosil qilish

Reaktiv va asboblari: paxta momig'i (8 g), natriy gidroksidning 50 % li eritmasi (100 ml), benzol (100 ml), dietilsulfat (30 g), suvsiz natriy gidroksid (5 g); 250 ml sig'imli, sovutgich bilan jihozlangan distillatsion kolba (1 dona), ikki og'izli, 500 ml sig'imli, qaytarma sovutgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan kolba (1 dona), 150 ml sig'imli stakan (1 dona), suv hammomi (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

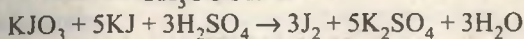
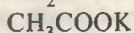
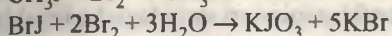
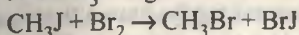
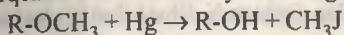
150 ml sig'imli stakanga paxta momig'idan 8 g va natriy gidroksidning 50 % li eritmasidan 100 ml solinib, shisha tayoqcha vositasida aralashtiriladi, so'ngra paxta momig'i 16 g ishqor eritmasi qolguncha siqib tashlanadi. Natijada 24 g paxta momig'i bilan ishqor eritmasining aralashmasi qoladi. Bu aralashma 250 ml sig'imli, distillyatsion kolbaga solinib, uning ustiga 50 ml benzol quyiladi. So'ngra benzol suv hammomi vositasida haydab olinadi. 500 ml sig'imli kolbaga (49-rasm) ishqor va benzol bilan ishlov berilgan selluloza 1 ml suv va 50 ml benzol solinib, aralashma sovutiladi-da, 5 g suvsiz natriy gidroksid hamda 30 g dietilsulfat qo'shib, suv hammomida 60-70°C da 4 soat saqlanadi. Byuxner voronkasiga solinib qaynoq suvda uzoq vaqt yuviladi. Yuvib bo'lingandan keyin voronkadagi etilselluloza vakuum — shkaftda og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan etilsellulozaning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Selluloza efiridagi etoksil guruhlarning miqdori aniqlansin.

Sellulozadagi metoksil va etoksil guruhlarni aniqlash

Metoksil guruhlarni aniqlash sellulozaning konsentrlangan yodid kislota ta'sirida parchalanib, metil yodid hosil qilishiga asoslangan. Metil yodid brom ishtirokida yodat shakliga o'tadi, sulfat kislota ta'sirida esa yod ajralib chiqadi. Ajralib chiqqan miqdori natriy giposulfat vositasida titrlash yo'li bilan aniqlanadi. Bu reaksiyalarning sxemasi quyidagicha bo'ladi:



Sellulozadagi metoksil guruhlar miqdori 50-rasmda ko'rsatilgan asbobda aniqlanadi. Asbobdagi kapillyar (1)ning uchiga bir tomchi suv solinib, og'zi qopqoq bilan bektiladi.

Bu suv yuttirish probirkasini mahkam bekilib turadi. Yuvish idishlari (2 va 3)ning 1/3 qismiga kadmiy sulfatning 10 % li va natriy giposulfitning 10 % li eritmaları aralashmasidan baravar miqdorlarda solinib, idishlar og'zi po'kak bilan berkitiladi. Bu eritmalar aralashmasi reaksiya vaqtida ajralib chiqqan yod hamda vodorod sulfidni yutib oladi. Singdiruvchi probirkaga (4)ga 10 g kaliy asetat 100 ml sirka kislota bilan 7-10 tomchi brom aralashmasidan 2-3 ml quyiladi.

Probirka (4)ning ichiga kapillyar (1)ning uchi tushiriladi va probirka og'zi chumoli kislota shimdirilgan paxta bilan yopib qo'yiladi. So'ngra, reaksion kolba (5)ga 0,1 g atrofida metiltelluloza bir necina bo'lak fenol, 3-4 tomchi sirka ангидрид va solishtirina og'irligi 1,7 bo'lgan yodid kislota dan 25 ml solinadi. Kolba (5) asbobga shlif orqali ulanadi. Shundan keyin yig'ilgan asbobga karbonat ангидрид o'tkazila boshlaydi. Karbonat ангидрид Kipp apparati (6)da olinadi va yuvish idishlari (7 va 8) orqali tozalanadi. Yuvish idishlarining biri (7)da sodaning 10 % li eritmasi, ikkinchisi (8)da esa sulfat kislota bo'lishi kerak. Asbob orqali karbonat ангидрид o'tkazish davom ettirilib, reaksion kolba (5) yog' hammomida qizdiriladi. Bu vaqtda temperatura 135-140°C ga ko'tarilib, kolbadagi aralashma qaynaydi. Aralashma 1 soat qaynatiladi, so'ngra, kolba (5) sovutilib, undan yana 30 minut davomida karbonat ангидрид o'tkaziladi.

200 ml sig'imli, zicu bekitaдigan qopqoqli, konussimon kolbaga 1 g natriy asetat solinib, uni eritish uchun juda oz miqdorda suv quyiladi.

Shu kolbaga yuttirish probirkasiga eritma solinadi. Probirka distillangan suv bilan yuvilib, yuvindi ham konussimon kolbaga quyiladi. Kolbaga 3-5 tomchi chumoli kislota qo'shilsa, eritma rangsizlanadi. Shundan keyin kolbadagi eritmaga sulfat kislota 1,0 n li eritmasidan 10 ml va 0,5 g kaliy yodid solinib, kolba og'zi yopiladi-da, uy temperaturasida, qorong'i yerda 10 minut saqlanadi. Natijada eritma yoddan yod ajralib chiqadi. U kraxmal ishtirokida natriy giposulfidning 0,013 n li eritmasi bilan titrlanadi. Shu bilan bir vaqtda metilselluloza namunasi ishlatilmagan nazorat tajriba ham o'tkaziladi. Metilsellulozadagi metoksil guruhlar miqdori quyidagicha hisoblab topiladi:

$$OCH_3 = \frac{(a-b) \cdot 0,000672}{g} \cdot 100$$

bu formulada:

a — natriy giposulfid 0,013 n li eritmasining asosiy tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

b — natriy giposulfid 0,013 n li eritmasining nazorat tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida.

g — metilselluloza namunasining mutlaqo quruq holdagi og'irligi, g hisobida.

0,000672 — natriy giposulfidning 0,013 n li eritmasidan 1 millilitrga ekvivalent bo'lgan metoksil guruh miqdori.

Agar tajriba uchun etilselluloza olinsa, undagi etoksil guruhlarning miqdori ham yuqoridagicha aniqlanadi. Uning miqdorini hisoblashda formuladagi 0,000672 o'rniga 0,000975 ni qo'yish kerak, chunki natriy giposulfidning 0,013 n li eritmasidan 1 millilitrga 0,000975 g etoksil guruh ekvivalent bo'ladi.

16-vazifa. Karboksimetilselluloza hosil qilish

Reaktiv va asboblari: ishqoriy selluloza (10 g), natriy monoxlorasetat (8 g), metil spirt; 250 ml sig'imli, og'zi mahkam yopiladigan kolba (dona), chayqatish asbobi (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona), chinni kosacha (1 dona), sokslet asbobi (1 dona), 1 l sig'imli stakan 1 dona).

Tarkibida 30 % atrofida a — selluloza bo'lgan ishqoriy sellulozadan 10 g va natriy monoxlorasetatdan 8 g chinni kosachaga solinib, shisha tayoqcha bilan 20 minut davomida yaxshilab aralashtiriladi.

Aralashma 250 ml sig'imli, og'zi mahkam yopiladigan kolbaga solinib, chayqatish asbobi vositasida 1 soat chayqatiladi. Shundan keyin kolba oldin 45°C li termostatda 4 soat, so'ngra esa uy haroratida bir necha soat saqlanadi. Hosil bo'lgan modda 60 ml suvda eritilib, 1 l sig'imli stakanga quyiladi. Stakandagi eritmaga asta-sekin metil spirt quyilsa, karboksimetilselluloza cho'ka boshlaydi. Cho'kma Byuxner voronkasida filtrlab olinib, havonchada ozgina metil spirt bilan aralashtiriladi-da, yana filtrlanadi. Karboksimetilselluloza tarkibidagi osh tuzini yo'qotish uchun u sokslet asbobiga solinib, metil spirt bilan 20-24 soat ekstraksiya qilinishi kerak.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan karboksimetilsellulozaning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Karboksimetilsellulozaning efirlanish darajasi aniqlansin.

Karboksimetilsellulozaning (K.M.Ts.)ning efirlanish darajasi (g) ni aniqlash

Bu usul karboksimetilsellulozaning misli tuzini hosil qilib, undagi mis miqdorini aniqlashga asoslangan.

Karboksimetilsellulozaning misli tuzi quyidagicha hosil qilinadi:

karboksimetilsellulozaning natriyli tuzidan 8 g 1 l sig'imli stakanda 800 ml distillangan suvda critiladi. Eritma sulfat kislotaning 0,1 n li eritmasi yordamida fenoltalein ishtrokida neytrallanadi.

Eritmada kuchsiz kislota muhiti hosil qilish uchun unga 0,1 n li sulfat kislotadan 5 ml qo'shiladi. Hosil bo'lgan tiniq eritma filtrlanib, uning ustiga mis sulfatning 0,25 n li eritmasidan buretka yordamida 150 ml quyiladi.

Karboksimetilsellulozaning misli tuzini to'la cho'ktirish uchun u uy haroratida 20 minut saqlanadi. So'ngra karboksimetilsellulozaning cho'ktirilgan misli tuzi chinni havonchaga ohistalik bilan olinadi. Havonchadagi tuz ustiga 30 ml etil spirt solinib, ular aralashtiriladi va spirtning 20 % li eritmasi bilan bir necha marta dekantatsiya qilinadi.

So'ngra, tuzga yana 30 ml spirt qo'shib, u yana 3-4 marta yuviladi. Natijada tuz tarkibidagi sulfat ionlari yuvilib ketadi.

Karboksimetilsellulozaning misli tozalab yuvilgan tuzini siqib, uning tarkibidagi suyuqlik chiqarib yuboriladi-da, tuzning o'zi soat oynasiga solinib, 40°C da 20 minut quritiladi. Karboksimetilsellulozaning hosil bo'lgan tuzi maydalanib, undagi mis miqdori va namlik aniqlanadi.

Mis miqdorini aniqlash asosida karboksimetilsellulozaning efirlanish darajasi topiladi.

Misning miqdori quyidagicha aniqlanadi:

250 ml sig'imli, konussimon kolbaga karboksimetilsellulozaning misli tuzidan 0,5-0,6 g va distillangan suvdan 100 ml solinadi. Natijada tuzning suvdagi suspenziyasi hosil bo'ladi. Uning ustiga ammiakning 5 % li eritmasidan 5-8 ml tomiziladi. Agar suspenziya tinimasa, ammiak eritmasidan yana 2-3 tomchi qo'shiladi. Tinigan eritmaga sirka kislotaning 6 n li eritmasidan 2-3 ml quyiladi. Bunda eritma oqara boshlaydi. So'ngra eritma ustiga sirka kislotaning 6 n li eritmasidan 5 ml va 15 g kaliy yodid solinadi. Oradan 2 minut o'tgach, eritma natriy giposulfitning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi.

Karboksimetilsellulozadagi mis miqdori quyidagi formulaga ko'ra topiladi:

$$Cu = \frac{a \cdot 0,006357}{b} \cdot 100$$

bu formulada:

a — natriy giposulfit 0,1 n li eritmasining eritmani titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida;

b — karboksimetilselluloza namunasining mutlaqo suvsiz holdagi og'irligi, g hisobida;

0,006357 — natriy giposulfitning 0,1 n li eritmasidan 1 millilitriga ekvivalent mis miqdori, g hisobida.

So'ngra karboksimetilsellulozaning efirlanish darajasi (g) quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$g = \frac{Cu \cdot 100}{12,67}$$

bu formulada:

Cu — misning miqdori, % hisobida;

12,67 — karboksimetilsellulozaning monoefiridagi misning miqdori.

Ba'zi polimerlarning fizik-kimyoviy xossalari

6-jadval

Polimer- ning nomi	Elementar bo'g'inining tuzilishi	Molekular og'irligi	Solishtirma og'irligi, g/sm ³	Yumshash harorati, °C	Shishalanish harorati, °C	Cho'zilish mustahkam- ligi, kg/sm ²	Nisbiy cho'ziluv- chanligi, %	Yung moduli, kg/sm ²	Solish- tirma hajmiy elektr qarshiligi, om·sm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Polietilen	$[-CH_2-CH_2-]_n$	80000- 150000	0,92 0,94-0,96	108-110 120-134	-70 -60	210 400	500-600 800	(1,5- 2,2)·10 ³	10 ¹⁹
Polipropi- len	$[-CH-CH_2-]_n$ CH ₃	100000- 200000	0,90	164-168	-	350	500	7-9·10 ³	8·10 ¹⁵
Poliizobu- tilen	$[-CH-CH_2-]_n$ CH ₃	100000- 200000	0,91	0	-74	300	500	-	10 ¹⁵ -10 ¹⁶
Polivinil- xlorid	$[-CH-CH_2-]_n$ Cl	100000- 176000	1,6-1,75	130	75	280-490	10-5	4·10 ³	10 ¹⁴ -10 ¹⁶
Polivinil- idenxlorid	$[-CH-CH_2-]_n$ Cl	110000- 300000	1,875	185	-17	150-500	15-25	0,35- 1,4·10 ⁴	10 ¹⁴ -10 ¹⁶
Polistiroi	$[-CH-CH_2-]_n$ C ₆ H ₅	110000- 600000	1,05-1,07	70-100	81	350-650	2-5	0,33·10 ³	10 ¹⁷ -10 ¹⁸
Politetra- foretilen	$[-CF_2-CF_2-]_n$	100000	2,1-2,3	327	-120	140-250	250-500	4700- 8500	1,9·10 ¹⁵
Polivinil spirt	$[-CH-CH_2-]_n$ OH	70000- 100000	1,21-1,31	160°	73	700	1500	-	3,8·10 ⁷
Polivinil- asetat	$[-CH-CH_2-]_n$ OCOCH ₃	122000- 200000	1,2-1,6	40	28	600	400-500	-	3,1·10 ⁴
Polimetil- metakrilat	$[-C(CH_3)-CH_2-]_n$ COOCH ₃	75000- 175000	1,18-1,3	100	57-68	420-700	1-15	0,20- 0,31	10 ¹³ -10 ¹⁵

Poliakri- lonitril	$[-CH_2-CH_2-]_n$ CN	125000- 150000	1,14-1,15	220	100	2000	15-30	-	$10^{13}-10^{15}$
Polbutadiyen	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$	100000- 200000	0,89	-	-75	115	440	41-81	$10^{12}-10^{13}$
Poliizopren	$[CH_2-C=CHCH_2]_n$ CH ₃	100000- 200000	0,911	62	-72	77	1100	4	$3,6 \cdot 10^{14}$
Polixlorpren pren	$[CH_2C=CH-CH_2]_n$ Cl	100000- 200000	1,229	158	-40	210-280	1100	30-45	$10^{10}-10^{12}$
Poliviniletiral	$[CH_2CHCH_2CH]_n$ OCOCH	80000- 100000	1,35	88	-	500-600	15-25	40000	$8 \cdot 10^{16}$
Polivinil- butiral	$[CH_2CHCH_2CH]_n$ O-CH-O C ₄ H ₇	80000- 100000	1,10	65	-50	450-550	40-60	22000	$3 \cdot 10^{16}$
Polikapro- laktam	$[-NH-(CH_2)_5CO]_n$	25000- 40000	1,14	214	45-50	500-800	150-200	$1,3 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{14}$
Poligeksa- metilen- adipamid	$[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_n$	15000- 25000	1,14	251	47	800-1100	22-29	12000- 28000	10^{15}
Polietilenterf talat	$[-CH_2-CH_2-OOC-C_6H_4-COO-]_n$	20000- 40000	-	264	69	4500- 50000	80-8	(10- 12) $\cdot 10^3$	-
Mochevina- formaldegid	$NHCH_2NCH_2-N-CO \quad CO-NCH_2-NCH_2NH_n$	1000-3000	1,4-1,5	110	-	550-900	1-3	$0,6 \cdot 10^5$	$10^{12}-10^{13}$
Fenol- formaldegid smola	$OH \quad OH[-C_6H_3CH_2C_6H_3CH_2-]_n$	1000-2000	1,25-1,30	120-130	-	500-550	1-5	$0,5-0,6 \cdot 10^5$	$1-1,5 \cdot 10^{12}$
Poliform- aldegid	$[-CH_2-O-CH_2-O-]_n$	30000- 80000	1,475	220-240	-	800	-	28700	-

7- jadval

Erituvchilarning fizik-kimyoviy xossalari

Nomi	Formulasi	Moleku- lyar og'irligi	Solishtirma og'irligi	Suyuqlanish harorati T _q , °C	Qaynash harorati T _k , °C	Sindirish ko'rsatkichi	Suvda eruv- chanligi
1	2	3	4	5	6	7	8
Aseton	CH ₃ COCH ₃	58,08	0,792	-95	56	1,3589	ke
Asetonitril	C ₂ H ₃ CH	41,05	0,7768 ²⁵	-45,7	81,6	1,3416 ²⁵	ern
Benzol	C ₆ H ₆	78,12	0,879	5,5	80,2	1,5017	ern
n-Butanol	C ₄ H ₉ OH	74,12	0,8098	-80	117,7	1,3993	er
Butilasetat	CH ₃ COOC ₄ H ₉	116,2	0,8813	-73,5	126,1	1,3941	ke
Butil kislotsi	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	88,10	0,9587	-5,5	164,0	1,3991	er
n-Butilbromid	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	137,03	1,2685	-112,3	101,3	1,4398	ern
n-Butilamin	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	73,14	0,7414	-50	76,2	1,4008	er
izo-Butanol	CH ₃ -CH-CH ₂ -OH CH ₃	74,12	0,803	-108	108	1,3977 ¹⁵	er
n-Geksan	C ₆ H ₁₄	86,18	0,6603	-95	68,7	1,3751	ern
n-Geptan	C ₇ H ₁₆	100,21	0,6838	-91	98,4	1,3878	ern
Dixloretn	ClCH ₂ CH ₂ Cl	98,97	1,256	-35,3	83,7	1,4443	ern
Dioksan	O-CH ₂ -CH ₂ -O CH ₂ -CH ₂	88,10	1,033	9,5-10,5	101,1	1,4224	er
Dimetilformamid	HCON(CH ₃) ₂	73,09	0,9445 ²⁵	-61	153,0	1,4269 ²⁵	ke
Dietil efiri	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74,12	0,7135	-116,3	34,5	1,3542 ¹⁷	ke
Dietilamin	(C ₂ H ₅) ₂ NH	73,14	0,7056	-50	55,2	1,3864	er
Metiletilketon	CH ₃ COC ₂ H ₅	72,10	0,805	-85,9	79,6	1,3814	er

1	2	3	4	5	6	7	8
Metanol	CH_3OH	32,04	0,791	-97,8	64,7	1,3312 ¹⁵	er
Metilénklorid	CH_2Cl_2	84,94	1,326	-	40	1,4237	em
Metilasetat	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	74,08	0,9390	-98	56,3	1,3619	ke
Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	123,12	1,2034	5,7	210,9	1,5530	em
0-Nitrofenol	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	139,12	1,657	45	216		em
Nitroetan	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	75,08	1,0472 ²⁴	-90	114,8	1,3901	er
n-Oktan	C_8H_{18}	114,24	0,703	-57	125,6	1,3975	em
Propion kislota	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	74,08	0,992	-22	141,4	1,3874	er
n-Pentan	C_5H_{12}	72,15	0,6263	-130	36	1,3577	em
Piperidin		85,15	0,8606	-9	106	1,4530	er
Piridin		79,10	0,982	-41,8	115,6	1,5100	em
n-Pronanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,09	0,8035	-126	97,2	1,3850	er
izo-Propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-OH}$	60,09	0,7855	-89,5	82,2	1,3776	er
Propilasetat	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	102,13	0,8867	-9,5	101,6	1,3844	ke
Propilformiat	HCOOC_2H_5	88,10	0,9006	-92,9	81,3	1,3769	ke
Propionitril	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	55,08	0,7818	-91,9	97,2	1,3681 ¹⁵	em
n-Propilbromid	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	137,03	1,2686	112,3	101,3	1,4398	em
Sirka kislota	CH_3COOH	60,05	1,0492	16,6	118,1	1,3698 ²⁵	er
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92,14	0,866		110,6	1,4969	em

1	2	3	4	5	6	7	8
Trietilamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	101,2	0,7326 ¹⁵	-114,7	89,4	1,4010	er
Tetrogidrofuran	$\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$	72,10	0,888	-65	64-65	1,4076 ²¹	er
Tetraxlormetan	SiCl_4	153,84	1,595	-23,0	76,7	1,4631 ¹⁵	em
Uglerodsulfid	CS_2	76,14	1,263	-108,6	46,3	1,6315 ¹⁵	em
Furan	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	68,07	0,9396	85,68	32	1,4216	em
Xlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	112,56	1,066	-45	132	1,5248	em
Xloroform	CHCl_3	119,39	1,489	-63,5	61,2	1,4455	em
Tsiklogeksan	C_6H_{12}	84,17	0,7791	6,5	81	1,4290 ¹⁵	em
Chumoli kislota	HCOOH	46,03	1,220	8,4	100,7	1,3714	er
Etilbromid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	108,99	1,4555	-125,5	38,4	1,4239	em
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	0,7893	-117	78,3	1,3614	er
Etilasetat	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	88,104	0,9006	-83,97	77,11	1,3724	ke
Epixlorgidrin		92,5	1,1807	-57,2	116,1	1,4381	ke

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

А.Н. Григорьев, О.Я. Федотова. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. — М.: «Высшая школа», 1986.

И.И.Исмаилов, А.Т.Джалилов, М.А. Асқаров. Химически активные полимеры и олигомеры. — Т.: «ФАН», 1993.

М.А. Асқаров, О.М. Яриев, Н. Едгоров. Полимерлар химияси ва физикаси. — Т.: «Ўқитувчи», 1994.

В.Н. Кулезнов, В.А. Щершнев. Химия и физика полимеров. — М.: «Высшая школа», 1988.

Химический энциклопедический словарь. — М.: 1983.

М.А. Асқаров, Б.О. Ойходжайев, А.Б. Аловитдинов. Полимерлар химияси. — Т.: «Ўқитувчи», 1982.

И.И.Исмаилов, А.С. Рафиков. Донорно-акцепторный механизм полимеризации. — Т.: «ТКТИ», 2003.

А.С.Максумова, И.И.Исмаилов. Полимерные соли: синтез, свойства, применение. — Т.: «Университет», 2002.

М.А. Asqarov, R.Y.Ismailov, R.R.Ro'ziyev, I.A.Toshev. Polimerlar fizikasi va kimyosi. — Т.: «Turon-iqbol», 2006.

М.А.Асқаров, И.И. Исмоилов. Полимерлар кимёси ва физикаси. — Т.: «Ўзбекистон», 2004

MUNDARIJA

Kirish	4
--------------	---

I BOB

Polimerlarning fizik-kimyoviy xossalari	10
Amorf polimerlarning uch fizik holati	12
Polimer eritmalari va plastifikatsiya	13
Polimerlarni tekshirish usullari	16
Polimerlarni tekshirishning fizik-kimyoviy usullari	17
Polimer xossalari eritma holda o'rganish	18
Polimerlarning molekular massasini aniqlash	21
Qattiq holatdagi polimerni o'rganish	34
Polimerlarning mexanik xossalari o'rganish	36
Polimerning shishalanish va qovushoq-oquvchanlik haroratlarini kargin taroisida tekshirish	39
Konsistometr yordamida termomexanik grafikni chizish	41
Yumshash haroratini aniqlash	42
Polimerning kimyoviy analiz usullari	46
Polimerning miqdoriy analizi	47

II BOB

Polimerlanish	62
Ionli va katalitik polimerlanish	71
Sopolimerlanish	77
Polimerlash usullari	79
1-vazifa. Metilmetakrilatning fotopolimerlanishi	80
2-vazifa. Polimerlarning xossalari bilan monomerlarning tuzilishi orasidagi bog'lanishni aniqlash	81
3-vazifa. Polibutimetakrilatning molekular massasini initsiator miqdoriga bog'liqligini aniqlash	81
4-vazifa. Stirolning initsiator ishtirokida polimerlanishini tekshirish	82
5-vazifa. Stirolning initsiator va erituvchi ishtirokida polimerlanishini tekshirish	82
6-vazifa. Akrilonitrilning oksidlanish — qaytarilish polimerlanishi	83
7-vazifa. Stirolning oksidlanish — qaytarilish polimerlanishi	84
8-vazifa. Vinilasetatning emulsion polimerlanishi	84
9-vazifa. Metilmetakrilatning suspensio polimerlanishi	85
10-vazifa. Butilmetakrilatning munchoqsimon polimerlanishi	85
11-vazifa. Butadiyening natriy metalli ishtirokida polimerlanishi	86
12-vazifa. Akrilonitrilning natriyamid ishtirokida polimerlanishi	87
13-vazifa. Butadiyening akrilonitril bilan emulsion sopolimerlanishi	88
14-vazifa. Metilmetakrilatning stiro l bilan sopolimerlanishi	88
15-vazifa. Kaprolaktanning tuz ishtirokida polimerlanishi	89
16-vazifa. Alifatik poliuretanlar sintezi	89

III BOB

Polikondensatlanish	95
Polikondensatlanish reaksiyasida destruktiv jarayonlar	102
O'zaro aralashmaydigan suyuqliklar chegarasida boradigan polikondensatlanish	103
Fazoviy polikondensatlanish	105
1-vazifa. Adipin kislotaning etilenglikol bilan polikondensatlanishi	109
2-vazifa. Poligeksametilendipinat (polefir)ning o'zaro aralashmas ikki suyuqlik chegarasida polikondensatlash yo'li bilan olinishi.	110
3-vazifa. Ftal anhidridning gliserin bilan polikondensatlanishi	111
4-vazifa. E — aminokapron kislotaning polikondensatlanishi	111
5-vazifa. E — geksametilendiaminning adipin kislota bilan polikondensatlanishi	111
6- vazifa. O'zaro aralashmas ikki suyuqlik chegarasida polikondensatlanish yo'li bilan poligeksametilensebatsamid hosil qilish	113
7-vazifa. Metatoluidiaminning adipin kislota bilan polikondensatlanishi	113
8-vazifa. Fenolning formaldegid bilan polikondensatlanishi (novolak hosil bo'lishi)	114
9-vazifa. Fenolning formaldegid bilan polikondensatlanishi (rezit hosil bo'lishi) ...	115
10-vazifa. Mochevinaning formaldegid bilan polikondensatlanishi	115
11-vazifa. Melaminning formaldegid bilan polikondensatlanishi	116

VI BOB

Polimerlarda bo'ladigan kimyoviy o'zgarishlar	117
Polimeranalogik o'zgarishlar	119
Makromolekular reaksiyalar	125
Polimerlar destruktiviyasi	130
Polielektrolitlar	135
1-vazifa. Polietilenni xlrlash	139
2-vazifa. Polivinilxloridni xlrlash	139
3-vazifa. Polivinilasetatdan gidrolizlash yo'li bilan polivinil spirt olish (ishqoriy usul)	140
4-vazifa. Polivinilasetatdan gidrolizlash yo'li bilan polivinil spirt olish (kislotali usul)	141
5-vazifa. Polivinil spirtni butilaldegid bilan asetallab polivinibutiral hosil qilish .	141
6-vazifa. Polivinil spirtni sirka aldegid bilan formaldegid aralashmasi yordamida asetallab, polivinilasetalformal hosil qilish	142
7-vazifa. Sirka anhidrid yordamida polivinil spirtning efirini hosil qilish ...	142
8-vazifa. Kauchuklarning monoxloroltingugurt ta'sirida vulqonlanishi	143
9-vazifa. Polistirol parchalab, stirol hosil qilish	143
10-vazifa. Polimetilmetakrilatni parchalab, metilmetakrilat hosil qilish	144
11- vazifa. Novoloklardan foydalanib, kationit hosil qilish	144
12 - vazifa. Polistiroidan foydalanib, kationit hosil qilish	145

V BOB

Selluloza va uning hosilalari	147
1-vazifa. Paxta momig'ini tozalash	153
2-vazifa. Qipiqdan selluloza olish	154
a) sellulozada uchraydigan yog', mum va smolalar miqdorini aniqlash	155
b) paxta momig'ining tozalik darajasini aniqlash	155
d) sellulozadagi pentozanlar miqdorini aniqlash	156
e) A — selluloza miqdorini aniqlash	158
f) gemitselluloza miqdorini aniqlash	159
g) selluloza viskozasi va selluloza mis-ammiak eritmalarining qovushoqligini aniqlash	159
Sellulozaning 1% li viskozali eritmasini tayyorlash	160
Sellulozaning mis-ammiak reaktividagi 1% li eritmasini tayyorlash	161
Mis-ammiak reaktivi tayyorlash	161
Sellulozaning gidrolizlanish qonunlari	163
Sellulozani gidrolizlash usullari	165
3-vazifa. Gidrosellulozaning 2% li xlorid kislota ta'sirida hosil qilinishi ...	166
4-vazifa. Sellulozani to'la gidrolizlash	166
Yod sonini aniqlash	167
Mis sonini aniqlash	168
5-vazifa. Oksisellulozaning 5% li vodorod peroksid ta'sirida hosil qilinishi ...	169
6-vazifa. Oksisellulozaning nitrat kislota ta'sirida hosil qilinishi	170
Karboksil guruhlarni aniqlash usullari	170
Karbonil guruhlarning umumiy sonini aniqlash	172
7-vazifa. Gomogen sharoitda asetilselluloza hosil qilish	173
8-vazifa. Geterogen sharoitda asetilselluloza hosil qilish	174
9-vazifa. Ikkilamchi asetilselluloza hosil qilish	174
Birikkan sirka kislota miqdorini aniqlash	175
10-vazifa. Ksantogenat selluloza va viskoza hosil qilish	175
Selluloza ksantogenatining efirlanish darajasi (g) ni aniqlash	176
Viskozadagi sellulozaning miqdorini aniqlash	177
Nitroselluloza hosil qilish	178
11-vazifa. Yuqori gammali nitroselluloza (piroksilin) hosil qilish	178
12-Vazifa. Yumshoq sharoitda nitroselluloza hosil qilish	179
O'rta gamma gammali nitroselluloza (kolloksilin) hosil qilish	180
Nitrosellulozadagi azot miqdorini aniqlash	180
Sellulozaning oddiy efirlari	182
13-vazifa. Past gammali metilselluloza hosil qilish	184
14-vazifa. Ikkilamchi atsetilsellulozadan trimetilselluloza hosil qilish	185
15-vazifa. Dietilsulfat yordamida etilselluloza hosil qilish	186
Sellulozadagi metoksil va etoksil guruhlarni aniqlash	187
16-vazifa. Karboksimetilselluloza hosil qilish	188
Karboksimetilsellulozaning (k.m.ts.)Ning efirlanish darajasi (g) ni aniqlash	189
Foydalanilgan adabiyotlar	196

Ilmiy-uslubiy nashr

MIRXOJI ASQAROV, ISROIL ISMOILOV

**POLIMERLAR KIMYOSI VA FIZIKASIDAN AMALIY
MASHG'ULOTLAR**

Muharrir Abduvali QUTBIDDIN

Badiiy muharrir Bahriiddin BOZOROV

Tex. muharrir Yelena DEMCHENKO

Musahhah Alimurod TOJIYEV

Kompyuterda sahifalovchi Nodir RAHIMOV

IB № 41145

Bosishga 1.08.2006 y.da ruxsat etildi. Bichimi 84x108 1/32.

Bosma tobog'i 6,25. Shartli bosma tobog'i 10,50.

Adadi 1000 nusxa. Buyurtma № 176.

Bahosi kelishilgan narxda.

«Yangi asr avlodi» nashriyot-matbaa markazida tayyorlandi.

«Yoshlar matbuoti» bosmaxonasida bosildi.

700113. Toshkent, Chilonzor-8, Qatortol ko'chasi, 60.

