

М. АСҚАРОВ, Б. ОЙХЎЖАЕВ ва Ю. ПОГОСОВ

ПОЛИМЕРЛАР ХИМИЯСИДАН ПРАКТИКУМ.

ЎзССР ОЛИЙ ВА МАХСУС ЎРТА ТАЪЛИМ МИНИСТРЛИГИ
ҲУЗУРИДАГИ ХИМИЯ АДАБИЁТИ КОМИССИЯСИ ОЛИЙ ЎҚУВ
ЮРТЛАРИ УЧУН ҚЎЛЛАНМА СИФАТИДА ТАВСИЯ ЭТГАН

ЎзССР .ЎРТА ВА ОЛИЙ МАКТАБ^а ДАВЛАТ НАШРИЁТИ
ТОШКЕНТ — 1963

*ЎзССР Фанлар академиясининг корреспондент аъзоси,
химия фанлари доктори, профессор К. АҲМЕДОВ
таҳрири остида*

СЎЗ БОШИ

Совет халқи КПСС XXII съездида қабул қилинган буюк Программани бажаришга киришди. Асримизнинг Коммунистик манифести деб ном олган бу тарихий Программага мувофиқ, мамлакатимизда яқин 20 йил ичида коммунизм жамиятининг иқтисодий ва техника базасини яратиш масаласи энг муҳим масаладир. Бундай улуғвор масалани ҳал қилишда полимерлар химияси ва полимерлар саноати гоят катта роль ўйнайди.

Полимерлар химияси ва саноати тобора юксалиб бораётган халқ хўжалигининг қарийб барча соҳаларига янгидан-янги химиявий маҳсулот — тола, пластмасса, синтетик каучук, лок ва бўёқлар етказиб беради.

Шунинг учун ҳам беҳиссб химиявий хом ашё запаслари: кўмир, нефть, табиий газлар, нефть газлари ва бошқалар кўп бўлган мамлакатимизда полимерлар саноатини ривожлантириш иши умумхалқ вазифасига айланди. Ўзбекистон ҳам ўзининг табиий полимери — „оқ олтин“и ва синтетик материаллар асоси бўлган нефть ва уникал газ конлари жиҳатидан мамлакатимизнинг асосий ва кўп тармоқли химия саноати марказига айланди.

Етти ва йигирма йиллик планларга биноан, Ўзбекистоннинг кўп жойларида, айниқса, Тошкент, Бухоро, Самарқанд ва Фарғона областларида полимерлар ишлаб чиқариш корхоналари барпо этилади. Бундай катта вазифаларни амалга оширишда полимерлар химияси мутахассисларининг аҳамияти ниҳоятда улуғдир. Ҳозирнинг ўзида бундай мутахассислар тайёрлаш иши республикамизнинг олий ўқув юртларида, жумладан, В. И. Ленин номидаги Тошкент давлат университетида, Тошкент тўқимачилик институти, Тошкент политехника институтида ва Ўзбекистон Фанлар академиясининг химия ва полимерлар химияси институтларида, шунингдек, бошқа илмий текшириш муассасаларида олиб борилмоқда. Бироқ ўзбек тилида шу вақтга қадар полимерлар химияси ва полимерлар саноатига оид бирорта ҳам қўлланма ёзилган эмас.

Бундан ташқари, тўрт-беш йил муқаддам нашр этилган қўлланмалар тез ўсиб бораётган полимерлар химияси фанининг ҳозирги талабларига жавоб бера олмайди.

Юқорида келтирилган сабабларга кўра, олий ўқув юртларининг химия, химия-технология факультетларидаги ҳамда ёндош ихтисосликлардаги студентларнинг полимерлар химиясини мукаммал ўрганишини осонлаштириш мақсадида авторлар ушбу китобни ёзишга аҳд қилдилар. Бу китоб студентларнинг „Полимерлар химияси ва физикаси“ деган назарий курсни чуқур билиб олишларига ва амалий вазифаларни бажаришларига ёрдам беради; қўлланмада саноат аҳамиятига эга бўлган усуллар, тажрибалар ва текшириш қондаларига алоҳида аҳамият берилган.

Бу қўлланмадан илмий текшириш муассасаларининг ва завод лабораториясининг ходимлари, педагогика институтларининг химия-биология факультети студентлари ва ўқитувчилари ҳам фойдаланиши мумкин.

Ўзбекистон Фанлар академияси Полимерлар химияси институтининг полимерлар синтез қилиш ва целлюлоза эфирлари лабораторияларининг илмий ходимлари ушбу қўлланмада берилган амалий топшириқларни бажаришда иштирок этдилар ва айрим топшириқларни соддалаштиришда қимматли маслаҳатлар бердилар; авторлар бу ходимларга самимий миннатдорлик изҳор этадилар.

Китобнинг кириш қисмини, II ва III бобларини техника фанлари кандидати М. Асқаров, I, IV ва V бобларини эса химия фанлари кандидатлари Б. Ойхўжаев билан Ю. Погосов сздилар.

Авторлар бу қўлланмани баъзи камчиликлардан холи деб айта олмайдилар ва қўлланма тўғрисидаги фикр ҳамда мулоҳазаларни қуйидаги адресга ёзиб юборишни китобхонлардан илтимос қиладилар: Тошкент, Навоий кўчаси, 30. ЎзССР „Олий ва ўрта мактаб“ давлат нашриётининг умумтехника фанлари ўқув адабиёти редакцияси.

Авторлар.

КИРИШ

Полимер сўзи грекча „полимерос“ сўзидан олинган бўлиб (поли — кўп; мерос — узунлик), унинг маъноси — молекуласи жуда узун химиявий моддалар демакдир. Ҳар хил химиявий моддаларнинг ўзига хос молекуляр оғирлиги бўлади. Химиявий бирикмалар молекуляр оғирлигига қараб, паст молекуляр ва юқори молекуляр моддаларга бўлинади.

Полимерлар келиб чиқишига қараб, табиий, сунъий ва синтетик полимерларга бўлинади. Табиий каучук ва ипак, пахта целлюлозаси, ҳайвонлар териси, жунлар — буларнинг ҳаммаси табиатда ўсимлик ва ҳайвонот органларида вужудга келади. Шунинг учун ҳам улар табиий полимерлар группасига киради. Синтетик каучуклар, химиявий толалар, пластмассалар, жумладан, полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, найлон, капрон ва бошқалар оддий моддаларнинг бириктирилиши натижасида ҳосил қилинади, шунинг учун ҳам улар синтетик полимерлар группасини ташкил этади.

Турмушда табиий полимерларнинг аҳамияти жуда катта. Ўсимликларнинг асосий қисмини ташкил этувчи модда — целлюлоза табиий полимерларнинг энг кўп тарқалган туридир. Пахтада целлюлоза моддаси 97% га боради. Мамлакатимизда целлюлоза ишлаб чиқариш учун йилига 5 млн тонна пахтадан ташқари, дарахт ва қамишлардан ҳам фойдаланилади.

Пилла ипаги ҳам табиий полимер бўлиб, унда ажойиб хоссалар — енгиллик, ялтироқлик ва пухталик хоссалари бор. Оқсиллар тирик организмларнинг асосий тузилиш материалидир. Тухум, мускул, соч, жун — буларнинг ҳаммаси оқсиллардан тузилган. Одамзод оқсил моддалардан ҳам унумли фойдаланган. Масалан, мол терисини дуб экстракти ва хром тузлари ёрдамида ошлаб, кўнга айлантириш азалдан маълум. Демак, ўсимлик ва ҳайвонлар биологик усулда юқори молекуляр моддалар синтез қилишнинг энг қудратли манбаидир.

Олимларнинг табиий полимерларни кўп йиллар давомида ўрганиши натижасида улар жуда кўп бир хил атом ёки молекулалардан тузилганлигини кўрсатди. Табиий полимерлардан баъзиларини ёки уларнинг аналогларини синтетик усулда ҳо-

сил қилиш ишлари авж олдириб юборилди. Нат^дий ўқув ю^кндаги табиий каучук ўрнига синтетик каучуклар, целлюлоза ва ипак ўрнига синтетик толалар, ёғоч ва металл ўрнига пухта пластмассалар, янгидан-янги локлар, бўёқлар барпо этила борди.

Ҳозирги замон кўп тармоқли техникасининг барча соҳаларида синтетик полимерлар ишлатиш шунчалик кучайиб кетдики, бундай материаллар илгаридан ишлатилиб келинаётган кўпчилик табиий полимерларнинг ўрнини босмоқда. XX аср техникасининг тараққий этишида синтетик полимер материалларнинг хизмати каттадир. Ҳақиқатан ҳам товушдан тез учувчи реактив самолётлар, одамни космосга элтувчи йўлдош кемалар, ажойиб телевизор ва радиоприёмниклар, автомобиллар ва кемалар, чиройли уй-рўзгор жиҳозлари тайёрлашда ва тўқимачилик саноатида синтетик полимерлар ишлатиш йўли билан ажойиб ютуқлар қўлга киртилди. Ҳозирги вақтда саноатнинг полимерлар ишлатилмайдиган бирорта ҳам соҳаси йўқ деса бўлади. Техниканинг янада тараққий этиши янгидан-янги хоссаларга эга бўлган полимерларнинг ҳосил қилиниши ва ишлатилиши билан чамбарчас боғлиқдир.

Иккинчи томондан, юқори молекуляр моддалар паст молекуляр моддалардан ҳосил қилинади, бу иккала хил моддалардаги атомларнинг ўзаро боғланиши ҳам бир-бирига ўхшайди. Аммо молекулаларнинг катталашуви натижасида ҳосил бўлган макромолекулалар механик, физик ва химиявий хоссалари жиҳатидан паст молекуляр моддалардан фарқ қилади. Полимерларга хос асосий хусусият уларнинг молекуляр оғирлиги маълум қийматига етгандан сўнгина пайдо бўла бошлайди. Шунинг учун, молекуляр оғирлиги 10 000 дан бир неча миллионгача бўлган моддалар, шартли равишда юқори молекуляр бирикмалар деб, молекуляр оғирлиги 10 000 дан кичик моддалар эса паст молекуляр бирикмалар деб аталади.

Табиий полимерлар ўсимлик ва тирик организмларда вужудга келади, улар баъзи янги хоссалар бериш мақсадида химиявий қайта ишланиб, сунъий полимерларга айлантирилади. Целлюлозадан оддий ва мураккаб эфирлар ҳосил қилиш хом терини ошлаб, кўнга айлантириш, казеин оксидидан елимлар тайёрлаш сунъий полимерлар ҳосил қилишга мисол бўла олади.

Ҳозирда химия саноати, асосан кўмир, нефть ва газ хом ашёлардан хилма-хил синтетик полимерлар ишлаб чиқармоқда. Синтетик материаллар ривожланиб бораётган техниканинг эҳтиёжларини қондирибгина қолмасдан, балки уларнинг муҳим хоссаларини яхшилаш ва ишлаб чиқариш манбаларини чексиз кенгайтириш имкониятини ҳам беради. Шунинг учун бу қўлланмада синтетик полимерлар ҳосил қилиш, уларнинг физик ва химиявий хоссаларини ўрганиш, сунъий полимерлардан целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирларини ҳосил қилиш каби масалаларни ёритишга эътибор берилди.

Маълум бўлган синтетик полимерлар паст молекуляр бирикмаларни, яъни мономерларни полимерланиш ва поликонденсатланиш реакцияларига киритиш йўли билан олинади. Бир қанча молекулаларнинг химиявий боғлар билан ўзаро боғланиб, юқори молекуляр модда ҳосил қилиш реакцияси полимерланиш дейилади. Полимерланиш натижасида қўшимча модда ажралиб чиқмайди, яъни мономернинг бошланғич таркиби ўзгармай қолади. Полимерланиш реакциясига таркибида бир, икки ва ундан ортиқ қўш боғ бўлган полиенлар, ацетилен ва унинг винилли ҳосилалари, циклик тузилишдаги бирикмалар кириши мумкин. Полимерланиш реакцияси ўз тезлигига қараб, занжирсимон ва босқичли реакцияларга бўлинади. Босқичли полимерланишда мономер молекулаларининг бирикиши ва узайиши секин-аста — бир неча соат давомида амалга ошади. Занжирсимон полимерланишда эса мономер молекулаларининг полимер молекулаларига айланиши учун секунднинг миллиондан бир улушлари кифоя. Занжирсимон полимерланиш, ўсувчи молекула учиди содир бўлаётган реакцияларга қараб, радикалли ва ионли бўлади. Радикалли полимерланишда актив марказ жуфтланмаган электрон, яъни эркин радикал таъсирида вужудга келиб, бошқа мономерлар билан шиддатли равишда реакцияга кириша бошлайди. Полимерланишнинг бу тури иссиқлик, ультрабинафша нурлар, рентген нурлари ва радиоактив нурлар таъсирида бошланади. Баъзи ҳолларда эса радикалли полимерланишни бошлаб юбериш учун махсус инициатор моддалар ишлатилади. Инициатор моддаларнинг аҳамияти уларнинг паст температурада осон парчаланиши ва эркин радикаллар ҳосил қилишидадир. Бу турдаги полимерланиш иссиқлик чиқариш билан тобора тезлашиб боради. Шунинг учун, баъзи реакцияда секинлаштирувчи махсус моддалар — ингибаторлар қўшилади.

Ионли ёки каталитик полимерланиш реакцияси шу реакцияда иштирок этиб, пировардида ажралиб чиқувчи моддалар — катализаторлар иштирокида боради. Ионли полимерланишда занжир учиди катион ёки анион мавжуд бўлиб, улар ўз зарядларини занжир бўйлаб узатиши орқали молекуланинг узайишига имконият туғдиради. Демак, катализаторларнинг ҳосил қиладиган ионига қараб, каталитик полимерланиш катионли ёки анионли бўлади. Ҳозирги вақтда каталитик полимерланиш реакцияси қонунларини кўпгина олимлар қунт билан ўрганмоқдалар, чунки, бу реакция одатдаги шароитда ва, баъзи ҳолларда, жуда паст температурада ҳам изотактик ёки стереорегуляр тузилишдаги ажойиб хоссали полимерлар олиш имкониятини беради.

Амалда, икки ва ундан ортиқ хил мономерларни қўшма полимерлаш йўли билан юқори молекуляр моддалар олинади, бу моддалар сополимер деб, реакция эса сополимерланиш деб аталади. Бундай реакцияда мономерларнинг хилларини ва ўзаро

нисбатларини ўзгартириш йўли билан сополимер хоссаларини чексиз равишда турлаш мумкин бўлади. Шунинг учун ҳам сополимерлар ишлаб чиқариш кенг кўламда амалга оширилмоқда.

Полимерлар олишнинг энг муҳим реакцияларидан бири поликонденсатланиш реакциясидир. Бир неча молекула бирикиб, сув, спирт, аммиак ва шунга ўхшаш моддалар ажралиб чиқиши натижасида юқори молекуляр бирикмалар ҳосил бўлиш реакцияси поликонденсатланиш дейилади. Поликонденсатланиш, полимерланишнинг аксича, унча тез бормади ва ташқаридан иссиқлик таъсир эттиришни талаб қилади. Поликонденсатланиш реакциясининг тўла бориши учун иккита муҳим шарт бажарилиши, биринчидан, реакцияда икки мономер сон жиҳатидан тенг, яъни эквимолекуляр бўлиши ва ҳар хил функционал группалар иштирок этиши, иккинчидан, мувозанат характеридаги бу реакцияда ажралиб чиқувчи сув ёки паст молекуляр бошқа моддалар ўз вақтида муҳитдан чиқариб юборилиши керак. Бифункционал бирикмаларнинг поликонденсатланиши натижасида фақат чизиқсимон полимерлар ҳосил бўлади. Реакцияга киришаётган мономерларнинг бирида уч ва ундан ортиқ функционал группа мавжудлиги поликонденсатланиш реакциясини мураккаблаштириб, тўрсимон ҳамда уч ўлчамли тузилишга эга бўлган полимерлар ҳосил қилади. Агар реакцияда қатнашувчи моддаларнинг эквимолекуляр миқдори тенг бўлмаса, у ҳолда, юқори молекуляр полимерлар ҳосил бўлмайди, чунки системада бирор функционал группа иккинчисидан кўплик қилиб, занжирларнинг узилишга сабаб бўладиган—деструктив процесслар вужудга келади ва реакция барвақт тўхтаб қолади. Ҳозирги вақтда бир қатор органик ва кўпчилик кремний-органик полимерлар фақат поликонденсатланиш реакцияси асосида ишлаб чиқарилади.

Келгусида эса бу процесснинг янги турлари аралашмас икки суюқлик чегарасида поликонденсатланиш реакцияси ўтказишнинг такомиллаштирилиши билан юқори молекуляр бирикмалар синтез қилишда, айниқса, металл-органик полимерлар олишда самарали йўллардан бўлиб қолади.

Умуман, полимерлар ўз занжир асосларини тузишда иштирок этган элементларга қараб, гетерозанжирли ва карбозанжирли синфларга бўлинади. Карбозанжирли полимерларнинг занжир негизлари фақат углерод-углерод боғларидан тузилган бўлади. Гетерозанжирли полимерларда эса макромолекула негизида углерод-углерод боғларидан ташқари, углерод-азот, углерод-кислород, углерод-фосфор ва бошқа боғларни ҳам учратиш мумкин.

Барча полимерлар иссиқликка бўлган муносабатига қараб, термопластик полимерлар группаси билан терморреактив полимерлар группасига бўлинади.

Термопластик полимерлар температурани ошириш билан пластик ва оқувчан ҳолатга ўтиб, совутилганда яна қаттиқ ҳо-

латга қайтади. Бу процесслар вақтида полимерларнинг химиявий таркиби ўзгармайди. Бундай моддаларга чизиқсимон тузилишдаги кўпчилик полимерлар мисол бўла олади. Чизиқсимон полимерларнинг асосий хусусияти шундан иборатки, уларда ҳар бир углерод атоми қўшни атомга нисбатан чекланган орбитада айланади. Барча атомларнинг шу йўсинда айланиши натижасида полимер молекулалари тўғри чизиқ шаклида бўлмай, турлича чалкаш (ғужанак) шакллар ҳосил қилади. Аммо ташқаридан куч таъсир эттириб, молекулаларнинг жойлашув шаклини ўзгартириш мумкин. Масалан, илгари чалкашган макромолекулаларни чўзганда улар тўғриланади, чўзиш тўхтатилганда эса яна аввалги ҳолига келади. Бу ажойиб ҳодиса фақат полимер моддалар учунгина хос бўлиб, юқори эластик деформация дейилади.

Термопластик полимерларнинг ишлатилиш сифатларини аниқловчи уч температура интервали ва икки температура қиймати топилган. Биринчи температура қиймати шишаланиш температураси бўлиб, бу температурадан пастда полимер шишасимон ва мўрт ҳолатда, ундаги макромолекулалар эса тартибсиз равишда қотиб қолган бўлади. Иккинчи температура қиймати оқувчанлик температураси бўлиб, бунда полимер оқиш ҳолатига ўтади, чунки иссиқлик таъсирида полимер занжирлари жуда чаққон ҳаракат қилиб, молекулалараро таъсир кучлар жуда камайиб кетади ёки йўқолади. Термопластик полимерларнинг юқори эластик деформация интервали шишаланиш температураси билан оқувчанлик температураси орасида бўлади. Бу интервалда полимер занжирларининг айрим звенолари иссиқликдан ҳаракатланади-ю, лекин макромолекулалар ўз ўрнидан силжймайди.

Термопластик полимерлар органик эритувчиларда эрий олади ва, шунинг учун, уларнинг молекуляр оғирлигини топиш қийин бўлмайди. Бироқ полимерларнинг молекуляр оғирлиги ҳақидаги тушунча паст молекуляр бирикмаларнинг молекуляр оғирлиги ҳақидаги тушунчадан фарқ қилади.

Паст молекуляр бирикмаларнинг молекуляр оғирлиги шу бирикмаларни ҳосил қилган элементлар атом оғирликларининг арифметик йиғиндисидан иборат аниқ сондир. Масалан, этил спиртнинг молекуляр оғирлиги 46 га тенг. Аммо полимерланиш ва поликонденсатланишда актив марказларнинг бирин-кетин пайдо бўлиши, уларнинг ҳар хил шароитда ўсиши ва узилиши натижасида турли узунликдаги макромолекулалар ҳосил бўлади. Демак, полимер занжирлари тартиб ва тузилиши бир хил, аммо молекуляр оғирлиги ҳар хил бўлган макромолекулалардир, улар полимер гомологик қатори дейилади. Баъзи макромолекулаларда мономернинг минглаб қолдиқлари бўлса, баъзиларида бу қолдиқлар камроқ, бошқа баъзиларида эса мономер молекулалари янада камроқ бўлади. Одатда, макро-

молекулани ташкил қилувчи мономерлар сони полимерланиш даражаси дейилади ва n ҳарфи билан белгиланади. Полимерланиш даражаси ҳар хил бўлган макромолекулалар аралашмасини, яъни полидисперс полимерни айрим ва тенг қийматли молекулаларга ажратиб бўлмайди. Шу сабабли ҳар бир занжирнинг молекуляр оғирлигини алоҳида-алоҳида аниқлаб бўлмаслиги ҳам табиийдир. Бундай аҳволдан чиқиш учун химиклар полимерларни ўртача молекуляр оғирлик қиймати билан характерлайдилар. Макромолекулалар оғирликлари йиғиндисининг шу молекулалар сонига нисбати полимернинг ўртача молекуляр оғирлигини ифодалайди. Масалан, полистиролнинг ўртача молекуляр оғирлиги 200 000 дейилса, бу полимерда кўпчилик занжирларнинг оғирлиги шу қиймат чамасида эканлиги тушунилади. Ҳақиқатан ҳам, айни намунанинг ўзида молекуляр оғирлиги 200 000 дан ортиқ ва ундан кам молекулалар борлигини аниқлаш мумкин.

Полимерларнинг полидисперслик хусусиятини ўрганиш уларнинг механик хоссаларини яхшилаш нуқтаи назаридан муҳим аҳамиятга эгадир; полимерларнинг бу хусусияти фракциялаш усули билан ўрганилади. Фракциялаш натижасида полимер бир неча қисмга ажралиб, бу қисмлардаги полидисперслик даражаси анча камаяди.

Термореактив полимерлар иссиқлик таъсирида суюқланмай, балки тобора қаттиқлашиб боради. Бундай полимерлар тўрсимон ёки уч ўлчамли ҳолатларга ўтиб, органик эритувчиларда ҳам мутлақо эримайди. Шу сабабли, термореактив полимерларнинг полимерланиш даражасини ва молекуляр оғирлигини аниқлаш деярли мумкин бўлмайди.

Биз юқорида полимерлар химиясининг асосий қонунлари билан қисқача танишиб ўтдик. Ушбу китобда юқори молекуляр моддаларнинг энг муҳим назарий ва амалий масалалари кўриб чиқилади, бу масалалар, асосан, бир-бири билан чамбарчас боғлиқ беш бобга бўлинган.

Биринчи бобда полимерларнинг физик ва химиявий хоссалари, жумладан, эрувчанлиги, молекуляр оғирлиги, қовушоқлик хусусиятлари, шишаланиш ва оқувчанлик температуралари ҳамда бу кўрсаткичларни аниқлаш учун лозим бўлган методикалар акс эттирилган.

Иккинчи бобда полимерланиш реакциясининг назарий асослари, жумладан, босқичли ва занжирсимон полимерланиш, унинг радикали ва каталитик турлари, полимерланишнинг технологик усуллари ҳамда назарий масалаларни билиб олиш учун керак бўладиган қирқдан ортиқ амалий топшириқ келтирилган.

Учинчи боб поликонденсатланиш реакциясининг муҳим назарий масалаларига, аралашмас икки суюқлик чегарасидаги поликонденсатланишга ва кремний-органик полимерлар химия-

сига бағишланган бўлиб, ўттизга яқин лаборатория топширини ўз ичига олади.

Тўртинчи бобда полимер молекулаларини оддий органик реакцияларга киритиб, унга янги хоссалар бериш имконияти, яъни полимераналогик реакциялар ва бир неча аниқ тажрибалар кўриб чиқилади.

Китобнинг сўнгги, яъни бешинчи боби табиатда энг кўп тарқалган полимер — целлюлозанинг физик-химиявий хоссаларини, унинг оксидланиш, парчаланиш хусусиятларини, оддий ва мураккаб эфирларини ҳосил қилиш ва уларни ишлатиш усулларини ўрганишга бағишланган. Бу бобда ҳам целлюлозани химиявий қайта ишлаш, ундан хилма-хил маҳсулотлар тайёрлаш ва бу маҳсулотларнинг хоссаларини текширишга оид амалий топшириқлар берилган.

Китобда келтирилган амалий топшириқларни танлашда полимерлар химиясида маълум бўлган беҳисоб синтетик мисоллардан фақат саноат аҳамиятига эга бўлган, айниқса, яқин келажакда ишлатиладиган полимерларга алоҳида аҳамият берилди. Қўлланмада барча топшириқларни бажаришда лозим бўлган моддалар физик-химиявий хоссаларининг жадваллари ва асбобларнинг расмлари ҳам келтирилди.

Бўлажак мутахассисларимизнинг бутун дунёда чиқадиган химиявий адабиётдан унумли фойдаланишларини осонлаштириш мақсадида рефератив журналлардан фойдаланиш усуллари ҳам берилди.

БИРИНЧИ БОБ

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФИЗИК-ХИМИЯВИЙ ХОССАЛАРИ

Юқорида айтиб ўтилганидек, юқори молекуляр моддалар бир қанча хоссалари жиҳатидан паст молекуляр моддалардан бутунлай фарқ қилади. Бу фарқлардан бири полимер молекулаларларининг жуда катталиги ва полидисперслигидир. Полимер моддалар химиявий таркиби ва молекуляр тузилиши бир хил, лекин узунлиги ҳар хил бўлган полимергомолардан тузилган. Бу полимергомолар ўзларининг химиявий ва физик-химиявий хоссалари жиҳатидан бир-биридан жуда кам фарқ қилади. Шунинг учун уларни алоҳида-алоҳида макромолекулаларга ажратиб бўлмайди. Полимерлар фракцияларга ажратилганда ҳам полидисперс ҳолда бўлиб, макромолекулалар учун ўр. ача статистик молекуляр оғирлик деган тушунча юргизилади. Ўртача молекуляр оғирлик полимерларнинг ҳосил қилиниш йўллари ва молекуляр оғирликнинг аниқланиш усулларига боғлиқдир.

Полимерларга хос хусусиятлардан яна бири улар буғ босимларининг нолга тенглиги, яъни температура кўтарилиши билан буғ ҳолатига ўтмаслигидир. Шунинг учун юқори молекуляр моддалар фақат икки агрегат ҳолатда — қаттиқ ва суюқ ҳолатлардагина бўлади. Температура жуда юқори бўлганда юқори молекуляр моддалар химиявий боғларнинг узилиши ҳисобига парчаланиб, паст молекуляр моддаларга айланади.

Полимерларнинг паст молекуляр моддалардан яна бир фарқи шуки, полимерларда макромолекула хоссалари молекула заنجирини ҳосил қилувчи элементар звено табиатига боғлиқдир. Амалда полимер молекуласининг барча элементар звенолари бир хил химиявий хоссаларга эга бўлади ва реакцияларга мустақил равишда киришади. Полимернинг химиявий хоссалари элементар звенога боғлиқ бўлса, уларнинг физик-химиявий хоссалари макромолекулаларнинг маълум бўлаклари ёки сегментларининг табиатига боғлиқдир. Макромолекула сегментининг узунлиги унинг эгиловчанлигига боғлиқ бўлиб, эгиловчанлик ортган сари камайиб боради. Макромолекулалар жуда узун бўлганлигидан, уларнинг баъзи бўлаклари бир-биридан

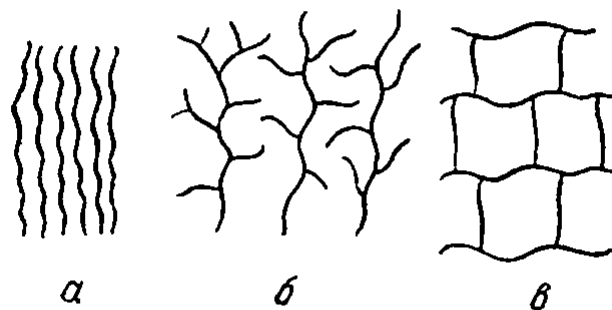
узоқ масофада туради ва уларнинг ўзаро таъсир кучи жуда кам бўлади. Макромолекуладаги сегментлар эриш ёки деформация процессларида кинетик мустақил ҳолда ҳаракат қилади. Полимер молекуласи сегментининг узунлиги температура, ташқи куч, эритувчи модда ва бошқаларга ҳам боғлиқдир. Асосан, полимернинг макромолекулалари чизиқсимон, тармоқланган ёки тўрсимон тузилишда бўлади (1-расм).

Чизиқсимон полимерларнинг ҳаммаси маълум эритувчиларда эрийди, уларнинг паст концентрацияли эритмалари ҳам жуда катта қовушоқликка эга бўлиб, унинг қиймати паст молекуляр моддаларникидан бир неча ўн ва, ҳатто, бир неча юз марта ортиқдир.

Чизиқсимон полимерларнинг бу хоссалари макромолекулаларнинг ўзаро таъсир кучига боғлиқдир, молекула узунлашган сари бу кучнинг қиймати ортиб боради.

Макромолекулаларнинг иккинчи хили тармоқланган шаклда бўлади, бундай полимерлар чизиқсимон полимерлардан катта фарқ қилади. Тармоқланган полимерлар ҳам яхши эрийди. Улар бир хил ўртача молекуляр оғирликка эга бўлган тақдирда чизиқсимон полимерлардан кўра кўпроқ эрийди ва эритмаларининг қовушоқлиги камроқ бўлади. Макромолекулаларнинг тармоқланиши улар мустаҳкамлигининг камайишига сабаб бўлади, чунки бундай молекулалар зич жойлашмайди, уларнинг ўзаро таъсир кучи ҳам чизиқсимон молекулаларникидан камроқ бўлади.

Тўрсимон макромолекулалар чизиқсимон ва тармоқланган полимерларга бутунлай ўхшамайди. Бундай полимерлар ҳеч қачон эримайди ва температура кўтарилиши билан суюқланмайди. Тўрсимон молекулалар химиявий боғлар билан ўзаро боғланган бўлиб, бундай полимерларда молекуляр оғирлик деган тушунчанинг физик маъноси йўқолади. Уларни эритмага ўтказиш ёки суюқлантириш учун макромолекулалар ўртасидаги химиявий боғларни узиш, яъни полимерни парчалаш керак бўлади. Тўрсимон полимерларнинг барча хоссалари макромолекулалар ўртасидаги кўндаланг химиявий боғларнинг қандай жойлашганлиги ва табиатига боғлиқ. Бу боғлар сонининг ортиши билан полимернинг қаттиқлиги ва иссиққа чидамлилиги ортиб, деформацияга учраш қобилияти пасаяди. Юқорида кўрсатиб ўтилганлардан ташқари, полимерлар температура, таъсир этувчи куч ва бошқаларга қараб, қуйидаги уч ҳолатда бўлиши мумкин:



1-расм. Чизиқсимон (а), тармоқланган (б), тўрсимон (в) полимерлар схемаси.

1. Қаттиқ ҳолатдаги полимерлар. Булар ўз хоссалари жиҳатидан паст молекуляр шишасимон моддаларга ўхшайди, чунки бундай полимерларнинг шаклини озгина ўзгартириш учун жуда катта куч сарф қилиш керак, бу куч олиб ташланиши билан полимерлар бошланғич шаклларига қайтади. Шунинг учун полимерларнинг бундай ҳолати шишасимон ҳолат дейилади.

2. Эластик ҳолатдаги полимерлар. Бундай ҳолатдаги полимерлар куч таъсири остида ўз шаклини бир неча хил ўзгартириб, куч таъсири йўқолиши билан бошланғич шаклига қайтади. Эластиклик хоссалари паст молекуляр бирикмаларниқидан бир неча ўн ва, ҳатто, бир неча юз марта ортиқ бўлган бундай моддалар юқори эластиклик ҳолатидаги полимерлар дейилади.

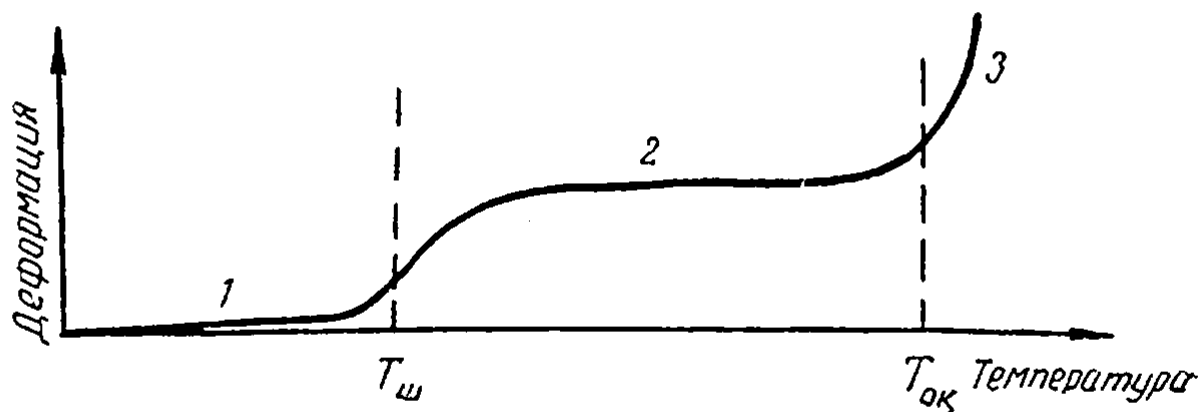
3. Оқиш хусусияти бор ҳолатдаги полимерлар. Полимерлар бу ҳолатда озгина куч таъсирида ўз шаклини тез ўзгартира олади ва куч таъсири йўқотилганда ҳам бошланғич шаклига қайта олмайди. Лекин полимер бундай ҳолатда ҳам ўз қовушоқлигининг катталиги жиҳатидан паст молекуляр моддалардан фарқ қилади; шунинг учун, бундай ҳолат қовушоқ-оқувчан ҳолат дейилади. Шундай қилиб, полимерлар шишасимон, юқори эластиклик ва қовушоқ-оқувчан ҳолатларида учрайди. Айтиб ўтилган барча ҳолатларда полимер аморф бўлади; бу полимерни фақат аморф ҳолатдаги паст молекуляр моддалар билан солиштириш мумкин. Лекин полимерлар ҳам маълум шароитда кристалл ҳолга ўта олади. Кристалл полимерлар ҳам ўзига хос бир қанча хусусиятлари жиҳатидан, бир томондан, аморф ҳолдаги полимерлардан кескин фарқ қилса, иккинчи томондан, уларнинг кристаллари паст молекуляр моддаларнинг кристалларига мутлақо ўхшамайди. Демак, полимерлар, бир томондан, паст молекуляр моддалардан мутлақо фарқ қилса, иккинчи томондан, ўз табиати, молекулаларининг шакли, фазовий ҳолатлари жиҳатидан ҳам бири-биридан анчагина фарқ қилади. Шунинг учун юқори молекуляр моддаларнинг химияси ёки физик-химиясини ўрганар эканмиз, уларнинг бири-биридан кескин фарқ қилишини ҳам кўзда тутишимиз керак.

АМОРФ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ УЧ ФИЗИК ҲОЛАТИ

Полимерларнинг механик хоссалари уларнинг энг асосий ва аҳамиятли хоссаларидандир. Шунинг учун ҳар хил шароитда механик хоссаларини ўрганиб, полимернинг қандай ҳолатда эканлигини ва саноатнинг қайси тармоғида ишлатилиши мумкинлигини айтса бўлади. Агар уй температурасида шишасимон ҳолатдаги аморф полимер намунасини олиб, унинг ҳар хил температурада деформацияга учрашини кўздан кечирсак, қа-

рийб ҳамма полимерларнинг шишасимон юқори эластик ва қовушоқ-оқувчан ҳолатларда бўла олишини кўрамиз. Полимернинг бу хоссаси термомеханик хосса деб, олинган график эса термомеханик график деб аталади (2-расм).

Одатда, паст температурада барча полимерлар шишасимон ҳолда бўлади. Полимерларнинг бундай ҳолатда бўлиш температураси уларнинг табиатига (химиявий таркиби, молекуляр



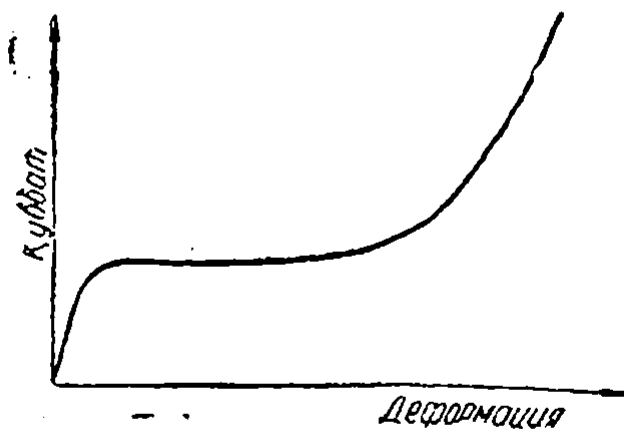
2-расм. Полимернинг термомеханик графиги:

1 — шишасимон ҳолат; 2 — юқори эластик ҳолат; 3 — қовушоқ-оқувчан ҳолат.

оғирлиги ва молекуласининг шакли, функционал группаларининг хоссаларига) боғлиқ бўлиб, бу температура ҳар хил полимерлар учун кенг кўламда ўзгаради. Бундай шишасимон полимер секин-аста иситилганда ўзининг бошланғич ҳолатини сақлайди ва куч таъсирида жуда кам даражада деформацияланади. Таъсир этувчи куч олинганда бу деформация тез йўқолади ва полимер ўзининг бошланғич шаклига қайтиб келади. Лекин температура ортиши билан полимернинг деформацияланиши осонлашиб боради ва маълум температурада у юмшоқ ҳолатга ўтиб, жуда катта даражада деформациялана оладиган бўлиб қолади. Полимерда шишасимон ҳолатнинг йўқолиш температураси полимернинг шишаланиш температураси дейилади ва $T_{ш}$ билан белгиланади. Полимернинг шишасимон ҳолати 2-расмдаги графикнинг 1-қисмига тўғри келади. Полимер шишаланиш температурасидан юқорида эластик ҳолатда бўлади. Бу вақтда у катта даражада деформацияланади ва бу хоссасини маълум температурагача сақлаб туради. Таъсир этувчи куч олиб ташланганда, деформация секин-аста йўқолади ва маълум вақт ичида полимер ўзининг бошланғич шаклига келади. Бу ҳолат графикнинг 2-қисмида тасвирланган. Температура янада оширилса, полимер қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтади; бу температура полимернинг оқиш температураси дейилади ва $T_{оқ}$ билан белгиланади. Полимернинг оқувчан ҳолати графикнинг 3-қисмида кўрсатилган. Барча уч ҳолатдаги полимерларнинг ўзига хос механик хоссалари бўлади.

Шишасимон ҳолат. Графикдан кўриниб турибдики, шишасимон ҳолатдаги полимерлар жуда кам деформацияланади;

полимерларнинг бу хоссаси $T_{ш}$ гача қиздирилганда ҳам деярли ўзгармайди. Бу ҳолатда макромолекулаларнинг музлаш олдидаги тасодифий шакллари мустаҳкамланиб қолган бўлади. Макромолекулалар шишасимон ҳолатда у қадар зич жойлашган бўлмайди, уларнинг зичлиги полимернинг молекуляр оғирлигига ва тузилишига боғлиқ бўлади. Полимернинг шишасимон ҳолатда бундай ғовакроқ бўлиши макромолекулаларнинг ҳаракатланишига имконият беради. Шунинг учун полимерлар



3-расм. Юқори эластик ҳолатдаги шишасимон полимернинг мажбурий чўзилиши.

шишасимон ҳолатда бўлса ҳам мўрт бўлмай, балки эластик деформациялана оладиган бўлади. Макромолекулалар эгилувчанлигининг ортиши билан уларнинг зич жойлашиш имконияти ҳам ортади.

Шишасимон ҳолатдаги полимернинг ўзига хос хусусияти шуки, у куч таъсирида юқори даражада деформацияланади. Агар бундай полимер намунаси чўзилса, бошқа қаттиқ моддалар каби, аввал жуда оз узаяди (3-

расм). Лекин таъсир этаётгач кучнинг миқдори ортиши билан унинг чўзилиш даражаси орта боради ва, ниҳоят, полимернинг узунлиги дастлабкисига қараганда бир неча марта ортади. Намунанинг узайиш даврида таъсир этувчи кучнинг қиймати қарийб ўзгармайди. Чўзилиш маълум даражага етгандан кейин графикдаги учинчи босқич бошланади. Бу босқичда намунани чўзиш учун жуда катта куч керак бўлади ва намуна оз узайиб, тезда узилиб кетади. Намунанинг биринчи ва учинчи босқичларидаги эластиклик модулининг қиймати бир неча минг $кг/мм$ га етади. Бу босқичлардаги чўзилишлар таъсир этувчи куч олинганда тез йўқолади ва намуна ўзининг бошланғич шаклига қайтади. Иккинчи босқич давридаги чўзилиш турғун бўлиб, берилган кучнинг таъсири йўқолганда ҳам намуна шакли ўзининг бошланғич ҳолатига қайтиб келмайди. Полимернинг бу деформацияси пластик деформация деб ҳам аталади.

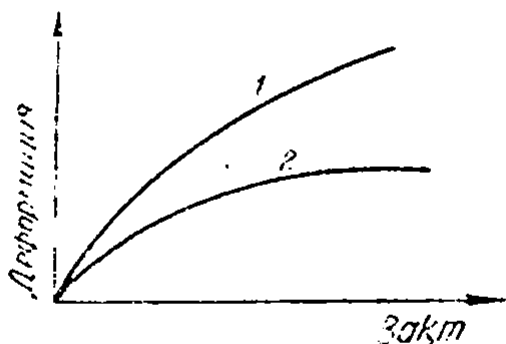
Полимер чўзилишининг 2-босқичидаги деформация юқори эластик деформацияга киради. Полимер намунаси таркибидаги чўзилаётган макромолекулалар 2-босқич вақтида ўз шаклини ўзгартиради. Чўзишдан олдин улар ғужанак ва тартибсиз ҳолда бўлса, деформациялангандан кейин тўғриланади ва куч таъсир қилаётган томонга қараб йўналади. Бу ҳол юқори эластик деформацияга ўхшайди, бироқ бунда катта куч керак бўлади. Макромолекулаларнинг ҳаракатланиши учун зарур бўлган иссиқлик энергияси уларнинг шаклини ўзгартириш учун етарли эмас. Шунинг учун молекулалар бошланғич, ғужанак ва тар-

тибсиз ҳолатга қайта олмайди. Шишасимон полимерда макро-молекулалар мустаҳкамланиб қолган бўлади, уни бузиш учун жуда катта механик куч талаб қилинади. Шунинг учун шишасимон полимерларнинг юқори даражада чўзилиши мажбурий эластик деформация деб, ҳодисанинг ўзи эса мажбурий юқори эластиклик деб аталади. Мажбурий юқори эластиклик фақат полимерларга хос хусусият бўлиб, паст молекуляр моддалар кўп деформацияланмай, парчаланиб кетади. Агар макромолекулалар ўзаро кучли таъсир этса ва полимер у қадар мустаҳкам бўлмаса, мажбурий юқори эластиклик пайдо бўлмайди. Бундай полимер куч таъсирида паст молекуляр қаттиқ моддалар каби синиб кетади. Полимернинг тузилиш графиги 1-қисмида тугайди. Микромолекулаларда мажбурий юқори эластиклик хосса пайдо қилувчи куч температуранинг пасайиши билан ортиб боради, чунки паст температураларда молекулаларнинг иссиқликдан ҳаракатчанлиги камаяди ва уларнинг ўзаро таъсир кучи жуда ортиб кетади. Шишасимон полимерда мажбурий юқори эластиклик хоссасининг бўлиши шу полимер молекулаларининг эгилувчанлик даражасига ҳам боғлиқ. Макромолекулалар эгилувчанлигининг ортиши билан уларнинг юқори эластиклик деформациялана олиш хусусияти ортади. Шунинг учун баъзи полимерлар маълум температурада мажбурий юқори эластиклик хоссасига эга бўлса, баъзиларида бу хосса бутунлай бўлмайди.

Юқори эластиклик ҳолат. Юқори эластиклик ҳолат фақат полимерларгагина хос бўлиб, макромолекулаларнинг эгилувчанлиги туфайли вужудга келади. Агар макромолекулалар эгилувчан бўлмай, қаттиқ ёки юқори даражада тўрсимон бўлса, полимерда юқори эластиклик хоссаси бўлмайди. Юқори эластиклик ҳолатидаги полимерлар учун кучли деформацияланиш ва бу деформациянинг, асосан, эластик, яъни тезда йўқолувчан бўлиши хосдир. Бундай полимерлар чўзилган вақтда, асосан, ундаги молекулаларнинг шакли ўзгаради. Лекин улар бир-бирига нисбатан кўзга кўринарли даражада сурилмайди. Бу ҳолатда молекулалар гужанак шаклдан чизиқсимон кўринишга ўта бошлайди ва куч таъсир қилувчи томонга қараб йўналади. Бу ҳолатда паст молекуляр моддаларда оқин ҳодисасини кузатиш мумкин. Лекин полимер молекулалари бир-бирига таъсир этганлиги туфайли, уларнинг қовушоқлиги жуда катта бўлади ва, шу сабабли, уларнинг оқинини амалда кўриш мумкин бўлмайди. Демак, молекулаларнинг ўзаро ўрин алмаштириш ҳодисаси кам бўлгандагина, полимерда юқори эластиклик хоссаси вужудга келади. Лекин юқори эластик ҳолатдаги полимерлар таъсир куч таъсири остида мувозанат ҳолатида бўлмагани билан бу ҳолатда макромолекулалар чўзиқ, чизиқсимон шаклда, яъни йўналган бўлиб бошланғич, гужанак ҳолатга қайтиб кетмайди. Лекин, бундай ҳолатга

ўтишига йўл қўймайди ва полимернинг деформацияланиши таъсир этувчи кучдан орқада қолади. Агар ташқи куч узоқ вақт давомида таъсир этса, макромолекулалар ўзаро ўрин алмаштиради. Юқори эластик полимерлардаги бу ҳодисалар механик хоссалар релаксацияси дейилади. Механик хоссаларнинг релаксациясига бир неча мисол келтириш мумкин.

Агар тасма ҳолидаги полимер намунасига маълум миқдордаги куч таъсир эттирилса (тасманинг учига тош осиб қўйилса), у борган сари узаяди. Бу ҳодисани график билан тасвирлаш мумкин (4-расм).

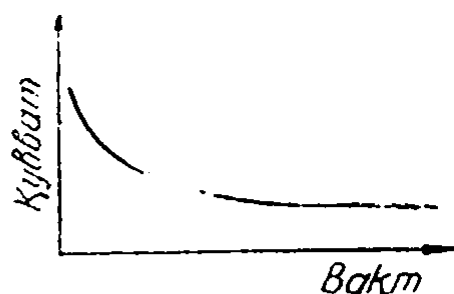


4-расм. Юқори эластик ҳолатдаги полимерлар чўзилишининг вақт ўтиши билан ортиши:

1 — чизикли полимер; 2 — тўрсимон полимер.

лекулаларнинг батартиб жойланиши туфайли ҳосил бўлган деформацияда қайтиш хусусияти бор: бу деформация қайтувчи ёки эластик деформация дейилади. Лекин макромолекулаларнинг қовушоқ-оқишидан ҳосил бўлган деформация қайтмайди ва у пластик деформация деб аталади.

Полимердаги релаксация ҳодисасини полимерга таъсир этувчи қувватнинг ўзгаришига қараб ҳам билиш мумкин. Агар тасма ҳолидаги полимер намунасини турғун даражада чўзсак, вақт ўтиши билан уни шу ҳолда сақлаш учун зарур бўлган қувватнинг миқдори камайиб боради. Қувватнинг релаксацияга учраш ҳодисасини қуйидаги графикда кўриш мумкин (5-расм). Намунани чўзар эканмиз, макромолекулалар батартиб жойланишга ёки ўзаро ўрин алмаштириб оқишга улгура олмайди. Натижада полимерни чўзишга жуда катта куч керак бўлади. Агар полимер бир қадар вақт ана шу аҳволда қўйилса, молекулаларнинг секин-аста чўзилиб, батартиб жойланишини ва ўзаро ўрин алмаштириб, қовушоқ оқа бошлаганини кўрамиз. Шунинг учун намуна узаяди ва унга таъсир этувчи куч камая боради. Агар шу аҳволдаги полимердан ташқи кучни олиб ташласак, молекулаларнинг батартиб жойланиши ҳисобидаги деформация йўқолиб, намуна бошланғич



5-расм. Полимернинг чўзилишидаги қувват релаксацияси.

шаклига қисман қайтади. Лекин қовушоқ-оқувчанлик ҳисобидаги деформация йўқолмайди ва полимер ўзининг бошланғич шаклига тўла қайта олмайди. Келтирилган бу мисоллар чиқиқсимон ёки озгина тармоқланган полимерларга хосдир. Агар полимер тўрсимон бўлса, унинг таркибидаги молекулаларнинг ўзаро ўрин алмаштиришига имконият бўлмайди. Шунинг учун тўрсимон полимерларга куч таъсир эттирилса, молекулаларнинг батартиб жойланиши ҳисобига деформация бўлади. Юқори эластик ҳолатдаги полимерларнинг деформацияланиш қобилиятига кучнинг қандай тезлик билан таъсир этиши ҳам катта аҳамиятга эга, чунки куч жуда тез таъсир этса, молекулалар оқишга ёки батартиб жойланишга улгурмайди ва уларнинг деформацияланиш қобилияти паст бўлади. Полимер эгилувчанлигининг камайиши билан уларнинг юқори эластиклик хоссалари ҳам йўқола боради. Демак, полимерларнинг юқори эластиклик хоссалари макромолекулалар етарли даражада эгилувчан бўлгандагина, яъни куч таъсири остида ўз шаклини тез ўзгартириш қобилияти бўлгандагина вужудга келади. Молекулаларнинг ўзаро таъсирланиши эса уларнинг ўрин алмаштириб сурилишига йўл қўймайди ва, натижада, полимерларда юқори эластик релаксация ҳодисалари пайдо бўлади.

Қовушоқ-оқувчан ҳолат. Полимернинг молекулалари чиқиқсимон ва катта бўлганлиги учун, оқувчан ҳолатда ҳам унинг ўзига хос хусусияти бўлади. Бу ҳолатда полимер, паст молекуляр моддалар каби, ташқи куч таъсирида ҳақиқий оқиш процессига учрайди. Полимернинг қовушоқ-оқувчан ҳолатини ўрганишнинг аҳамияти жуда катта, чунки полимерлардан ҳар хил буюмлар (толалар, плёнкалар, ҳар хил деталлар ва бошқалар) шу полимерларнинг оқувчан ҳолатида тайёрланади.

Бироқ қовушоқ-оқувчан полимерларнинг оқиш процесси механизми бутунлай бошқача. Паст молекуляр моддалар оққан вақтда ҳаракатланувчи звено уларнинг бутун молекулалари бўлади. Шунинг учун уларнинг қовушоқлиги ва оқувчанлигини активлаштириш энергияси бутун молекуланинг табиатига боғлиқ бўлади. Полимерларда эса оқиш процессида ҳаракатланувчи звено ролни сегментлар ўйнайди. Қовушоқ-оқувчан ҳолатда макромолекулалар куч таъсирида ўз шаклини ўзгартира бошлайди ва тартибсиз ҳолдаги ўралган сегментлар кучнинг таъсир этиш томонига қараб секин-аста силжий бошлайди. Бу вақтда айрим сегментлар мустақил равишда ҳаракатланиб, ташқи куч томонига қараб сурилганлиги туфайли, полимер молекулалари тўғриланиб, батартиб жойлашган ҳолга ўтади. Демак, макромолкуланинг силжиши барча сегментларининг сурилиши натижасида майдонга келади. Шунинг учун полимерлар қовушоқ-оқувчанлигининг энергияси улар сегментларининг активланиш энергиясига тенгдир. Ҳақиқатан ҳам, қовушоқ-оқувчанликнинг активланиш энергияси полимер моле-

куласи сегментининг табиати ва оғирлигига боғлиқ. Шу сабабли, бу энергияни аниқлаб, молекула сегментининг узунлиги, оғирлиги, тузилиши ва табиатини ўрганиш мумкин. Бироқ полимер молекуляр оғирлигининг ортиши билан полимернинг қовушоқлиги ортади. Бунинг натижасида қовушоқ-оқувчанликка қарши таъсир этувчи кучнинг миқдори кўпаяди. Молекулаларнинг батартиб жойланиши қийинлашади ва полимернинг эгилувчанлиги камайиб кетади. Полимерларнинг қовушоқ-оқувчан ҳолатидаги бундай ўзгаришлар макромолекулаларнинг оқишини тўхтатиб, уларни шишасимон ҳолатга келтиради. Бу ҳодиса, кўпинча, молекулаларининг эгилувчанлиги кам бўлган полимерларда рўй беради ва механик шишаланиш деб аталади. Полимернинг механик шишаланган қисми мустаҳкамлиги молекулалар батартиб жойлашганлиги туфайли юқори-роқ бўлади. Қовушоқ-оқувчан ҳолатдаги полимернинг бу хусусияти ундан толалар, плёнкалар та ёрлашга имкон беради. Ҳақиқатан ҳам, тола ёки плёнканинг ишлатилиш вақтида узилиб кетмаслиги учун, ундаги оқиш процесси тўхташи керак; толанинг оқиш процесси бир қисмининг ўзида давом этаверса, бу қисм узилиб кетиши мумкин. Қовушоқ-оқувчан ҳолатдаги полимерга ташқи куч таъсир этганда икки хил деформация вужудга келади. Бу деформациялар молекулаларнинг ўрин алмаштириши ҳисобига пайдо бўлган пластик деформация билан молекулаларнинг батартиб жойланиши натижасида пайдо бўлган юқори эластик деформациядир. Бу икки хил деформациянинг ўзаро нисбати макромолекулаларнинг эгилувчанлигига ва температурага боғлиқ. Деформацияларнинг юқори эластик ёки пластик эканлигини полимер тузилишида содир бўлган ўзгаришлардан билиш мумкин. Агар полимернинг тузилиши деформациядан олдин ҳам, кейин ҳам бир хил, лекин шакли ҳар хил бўлса, демак, бу деформация пластикдир. Агар полимер деформацияга учрагандан кейин вақт ўтиши ёки температуранинг кўтарилиши билан ўз шаклини ўзгартирса, бу деформация юқори эластик деформация бўлади. Кўриб ўтилган хоссалар чизиқсимон ёки қисман тармоқланган полимерларга хосдир. Лекин тармоқланишнинг кўпчилиши, айниқса, тўрсимон шаклга ўтиши полимернинг қовушоқ-оқувчанлик хоссасини йўқотади. Бундай ҳолларда полимер намунаси макромолекулалар ўртасидаги химиявий боғларнинг узилиши ҳисобига оқади.

ПОЛИМЕР ЭРИТМАЛАРИ ВА ПЛАСТИФИКАЦИЯ

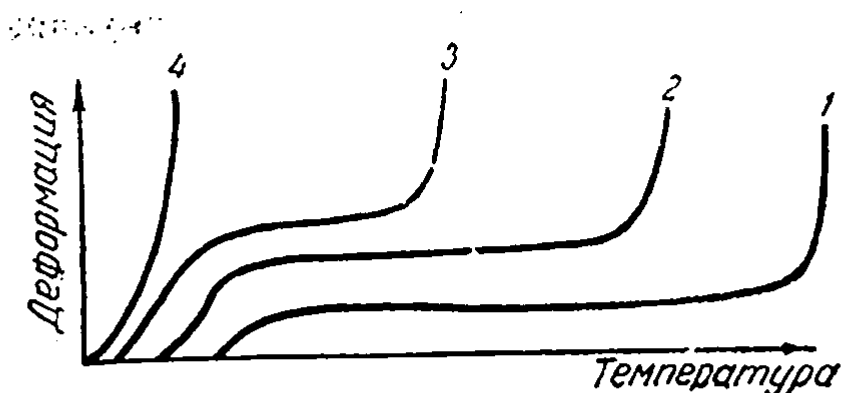
Полимерлар, паст молекуляр моддалар каби, ҳар хил эритувчиларда эрийди. Термодинамика нуқтаи назаридан олганда мувозанатдаги полимер эритмалари эритувчи модда молекулалари билан яхши аралашган бўлади. Лекин полимер молекулаларининг жуда катталиги ва полидисперслиги, эриш про-

цессини анча ўзгартиради, ҳосил бўлган эритмалар ҳам ўзига хос хусусиятга эга бўлади. Макромолекулалар суств ҳаракатчанлиги туфайли эритувчига солинганда жуда секин диффузиланади. Шу сабабли эритманинг барқарор мувозанат ҳолатга ўтиши, яъни полимер ва эритувчи молекулаларининг бир жинсли эритма ҳосил қилиши учун узоқ вақт кетади. Эриш процессининг биринчи босқичида эритувчи молекулалари полимер макромолекулалари орасига кира бошлайди. Бу босқичда намунанинг ҳажми бир неча марта ортса ҳам, аммо намуна ўзининг бошланғич шаклини сақлаб қолади.

Полимернинг эриши олдидаги бу ҳодиса *бўкиш* деб аталади; бўкишни эритувчининг полимердаги эритмаси деб қараш мумкин. Агар эритувчи модда полимерда чегарали эриса, у ҳолда, бундай система термодинамика нуқтаи назаридан барқарор бўлади, яъни бўккан полимер билан эритма ўртасида мувозанат вужудга келади. Агар эритувчи полимерда чексиз эрий олса, унинг молекулалари макромолекулалар орасига кириб, уларни бир-биридан ажрата бошлайди. Натижада макромолекулалар бутунлай ажралиб, эритмада диффузиланади ва полимернинг бир жинсли, ҳақиқий эритмасини ҳосил қилади. Шунинг учун полимерларнинг эрувчанлиги уларнинг молекуляр оғирлигига боғлиқдир, чунки молекулалар катталашган сари уларнинг ўзаро таъсир кучи ортиб, молекулаларнинг эритмага ўтиши қийинлашади. Полимерларнинг полидисперслиги уларнинг эриш процессига яна бир янгилик беради. Паст молекуляр моддалар эритувчиларда чекланган даражада эрийди ва уларнинг эриш даражаси эритувчининг табиатига ва температурага боғлиқ бўлади. Полимерларда эса намунадаги макромолекулалар орасида кичикроқ молекулалар сони ортиши билан эрувчанлик ортади, чунки, молекулалар кичиклашган сари уларнинг ўзаро таъсир кучи камаяди ва эритмага ўтиши осонлашади. Натижада полимер таркибидаги жуда катта молекулалар чўкма ҳолида қолиб, кичикроқ молекулалар эритмага ўтади. Лекин шуни ҳам айтиш керакки, фақат молекулалари чизиқсимон ёки озгина тармоқланган полимерлардагина эриш хусусияти бор. Молекулаларнинг кучли тармоқланиши, айниқса, тўрсимон ҳолатга ўтиши уларнинг эрувчанлигини жуда камайтириб юборади. Тўрсимон полимерлар ҳеч қандай эритувчида эримайди. Лекин макромолекулалар орасидаги кўндаланг химиявий боғлар у қадар кўп бўлмаса, тўрсимон полимерларда бўкиш хоссаси бўлади. Улар эритувчиларда яхши бўкади ва эритувчи молекулалари билан мувозанатда бўлади, чунки, полимер молекулалари ўзаро химиявий боғлар билан уланган бўлиб, эритмага ўта олмайди. Тўрсимон полимер бўккан вақтда унинг ичига эритувчи молекулалари кириб, макромолекулаларни чўза бошлайди. Тўрсимон макромолекулаларнинг чўзилиши натижасида таранглик ҳосил бўлиб, эритувчи моле-

кулаларининг полимер ичига киришига қаршилиқ кўрсатади. Бу таранглик эритувчи молекулаларининг диффузиланишини чегаралаб қўяди. Тўрсимон полимерда кўндаланг боғлар сонини ортган сари уларнинг бўкиш даражаси камаяди ва ҳажми унча ўзгармайди. Агар полимернинг барча звенолари кўндаланг химиявий боғлар билан уланган бўлса (масалан, эбонит), бу полимер бутунлай бўкмайди ва эритувчиларда ўз шаклини ўзгартирмайди. Полимер эритмаларида „суюлтирилган“ термини ҳам янги маънони англатади. Полимерларнинг макромолекулалари ўзаро тўқнашмайди эритма, шартли равишда, суюлтирилган эритма деб аталади. Лекин полимер молекуласи оғирлигининг ортиши билан макромолекулаларнинг эритмада учрашиш эҳтимоллиги ортади. Амалда суюлтирилган эритмалар концентрацияси процентнинг ўндан ва, ҳатто, юздан бир улушларига тенг бўлади. Полимерларнинг суюлтирилган эритмаларини ўрганиб, уларнинг молекуляр оғирлигини аниқлаш мумкин. Полимерларнинг хоссаларини суюлтирилган эритмалари асосида ўрганиш имконияти туғилса, уларнинг қуюқ эритмалари саноатда жуда катта аҳамият касб этади. Полимерларнинг қовушоқлиги жуда катта бўлганлигидан уларнинг баъзи эритмалари (масалан, таркибида 30% гача эритувчи бўлган намуна) ўз механик хоссалари жиҳатидан бошланғич полимерга ўхшайди. Бироқ бундай полимерлар бошланғич ҳолатдагидан анча юмшоқ ва пластик бўлади, уларга қўшилган моддалар *пластификаторлар* деб, ҳодисанинг ўзи эса *пластификация* деб аталади. Агар пластификатор модда полимерларда кам эриса, унинг ортиқчаси вақт ўтиши билан ажраб чиқади ва полимернинг муҳим хоссаларини пасайтириб юборади. Полимерлар таркибида пластификаторнинг миқдори қанча кўп бўлса, полимерларнинг шишаланиш ва қовушоқ-оқувчанлик температураси шунча камаяди. Пластификация ҳодисасидан фойдаланиб, эгилувчанлиги жуда кичик бўлган полимерлар ишлатишга яроқли ҳолга келтирилади. Агар полимер молекулалари эгилувчан бўлса, пластификатор молекулалари уларнинг макромолекулаларини ҳаракатчан қилади. Бу ҳол шишаланиш ва оқувчанлик температурасини пасайтириб, бу температуралар орасидаги фарқни камайтиради (6-расм). Полимер таркибида пластификатор миқдори ортган сари полимернинг юқори эластиклик хоссаси камайиб боради ва эритма ҳосил бўлди дегунча эластиклик бутунлай йўқолади (6-расм, 4-график). Агар макромолекулалар эгилувчан бўлмай, қаттиқ бўлса, лекин пластификатор молекулалари билан ўзаро кучли даражада таъсирлашса, полимер молекулалари эгилувчан ҳолатга ўтади. Бунда эгилувчанлигининг ортиши туфайли, полимернинг шишаланиш температураси пасайиб кетади. Полимернинг оқиш температураси эса одатдагича кўп пасаймайди ва, натижада, пластификацияланган полимернинг юқори эластиклик температуралари

интервали кенгаяди. Лекин пластификатор миқдори янада ортса, эгилувчанликнинг ошуви тўхтайди ва полимер эритма ҳолига ўтади-да, унинг юқори эластиклик хоссаси йўқолади. Полимерни юқори эластик ҳолатга ўтказишдан амалда жуда кўп фойдаланилади, чунки бу усулда шишасимон, жуда қаттиқ полимерлардан ҳар хил буюмлар тайёрлаш имконияти туғилади. Агар шишасимон ҳолатдаги полимернинг макромолекулалари



6-расм. Пластифакаторнинг полимер термомеханик хоссаларига таъсири:

1 — бошланғич полимер; 2,3 — пластификацияланган полимер (пластификатор 3-намунада 2-намунадагидан кўпроқ); 4 — полимернинг пластификатордаги эритмаси.

пластификатор билан ўзаро кучли таъсирлашмаса, полимерни пластификациялаб ҳам уни юқори эластик ҳолатга ўтказиб бўлмайди. Бу ҳолда шишасимон полимер тўғридан-тўғри оқувчан ҳолатга ўтиб кетади. Демак, пластификацияланган полимер жуда қуюқ эритмалар қаторига киради ва уларнинг хоссалари пластификаторнинг табиати ва миқдорига боғлиқ бўлади.

ПОЛИМЕРЛАРНИ ТЕКШИРИШ УСУЛЛАРИ

Полимерларни текшириш макромолекуланинг тузилишини ўрганиш, уларнинг химиявий ва физик хоссаларини аниқлашдан иборатдир. Биринчи навбатда, полимернинг химиявий таркибини, молекуласида тармоқланиш ва функционал группалар бор-йўқлигини аниқлаш, охири группаларнинг табиатини ўрганиш ва полимернинг молекуляр оғирлигини топиш зарур. Бунинг учун моддаларни ўрганишнинг ҳозиргача маълум бўлган барча физик ва химиявий усулларида фойдаланиш керак бўлади.

Полимерлар таркибида ҳар хил қўшимчалар, жумладан, мономер қолдиқлари, катализатор ва ҳоказолар бўлгани учун, текширишдан олдин уларни яхшилаб тозалаш муҳим роль ўйнайди. Полимерни тоза ҳолда ажратиш олиш учун фракцион эритиш ёки фракцион чўктириш усулларида фойдаланилади. Тозаланган полимернинг эрувчанлигини, ўртача молекуляр оғирлигини, молекуласининг шакли ва полидисперслигини аниқ-

лаш бу полимер хоссаларини ўрганишда катта аҳамиятга эга, чунки полимернинг молекуляр оғирлиги, геометрик шакли ва химиявий тузилиши унинг эрувчанлигига, физик ва механик хоссаларига катта таъсир этади. Агар полимер тузилиши жиҳатидан чизиқсимон бўлмай, жуда тармоқланган ёки тўрсимон бўлса, унинг эритувчиларда эриши қийинлашади ва, ҳатто, бутунлай эримайдиган бўлиб қолади. Эримайдиган бундай полимерларни тозалаш жуда қийин бўлганидан уларни ўрганиш усуллари ҳам кўп эмас.

Бу ҳолда молекуляр оғирлик деган тушунчанинг физик маъноси йўқолади, чунки барча макромолекулалар ўзаро химиявий боғлар билан уланган бўлиб, эритмага ўта олмайди. Шунинг учун ҳозирги вақтда фақат чизиқсимон ёки тармоқланган полимерларни тозалаш ва уларни ўрганиш имконияти бор, холос. Бундай полимернинг эрувчанлиги ва молекуляр оғирлигини ўрганишдан ташқари, бир қанча усуллар ёрдамида унинг механик хоссаларини (мустаҳкамлиги, чўзилувчанлиги, қаттиқлиги, мўртлиги, эластиклиги, пластиклиги ва бошқаларни), термомеханик хоссалари, солиштирма оғирлиги ва бошқа хоссаларини ҳам ўрганиш мумкин. Қуйида полимерни текширишнинг айтиб ўтилган барча усуллари алоҳида-алоҳида кўриб чиқамиз.

ПОЛИМЕРЛАРНИ ТЕКШИРИШНИНГ ФИЗИК-ХИМИЯВИЙ УСУЛЛАРИ

Бу усуллар ёрдамида полимер молекуласининг химиявий таркибини ва оғирлигини ўзгартирмай туриб, уни эритмада ёки қаттиқ ҳолда текшириш мумкин. Полимерлар эрувчанлик хоссалари жиҳатидан паст молекуляр моддалардан фарқ қилади. Паст молекуляр моддаларнинг эрувчанлиги маълум температурада ўзгармас бўлиб, модда миқдорига боғлиқ эмас. Полимерлар эса эришдан олдин чегараланган миқдорда бўкиб, сўнгра исталган миқдорда эрийди ёки бутунлай эримайди. Бунинг устига, полимерлар полидисперс бўлганлиги учун улардаги кичикроқ молекулалар тез ва кўп миқдорда эрийди. Катта макромолекулалар кам эрийди ёки бутунлай эримай, бўкиш билан чегараланади. Полимернинг бу хоссасидан фойдаланиб, уларни фракцион эритиш ва чўктириш натижасида бир неча фракцияга ажратиш мумкин.

Полимерларнинг эриш процессини асосан тўрт босқичга бўлиш мумкин:

1. Полимернинг эритувчи билан аралашмаси. Бу ҳолда, системада полимер ва эритувчи фазалари бўлади.

2. Полимернинг эритувчида қисман бўкиши. Система бўккан полимер ва эритувчи фазаларидан иборат бўлади.

3. Полимернинг эритмага ўта бошлаши. Системада полимернинг эритмаси ва эритувчининг полимердаги эритмаси бор.

4. Полимер бутунлай эриб кетади ва иккала фазада концентрация тенглашади. Агар полимерлар тўрсимон тузилишда бўлса, улар тўртинчи босқичга ўтмайди. Демак, бу йўл билан полимернинг чизиқсимои ёки тўрсимон тузилиши ҳақида маълумот олиш мумкин.

Полимер эритмасининг хоссаларини ўрганишда тўртинчи босқич кўзда тутилади. Лекин шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, полимерларнинг бир қанча хоссаларини (қовушоқлик, осмотик босим ва ҳоказоларни) ўрганиш учун уларнинг ўтасуюлтирилган эритмаларини тайёрлаш керак, чунки полимер молекулалари катта ва узун бўлганлигидан эритмада жуда кучли таъсирланиб, ассоциланган ҳолда бўлади. Натижада полимернинг алоҳида молекуласининг эмас, балки ассоциланган молекулаларининг хоссаси ўрганилади. Полимерни эритма ҳолида ўрганиш усуллари уларнинг қовушоқлиги, осмотик босими, полидисперслигини текширишдан иборат. Полимернинг солиштирма оғирлиги, термомеханик ва механик хоссалари унинг қаттиқ ҳолатида ўрганилади.

ПОЛИМЕР ХОССАЛАРИНИ ПОЛИМЕРНИНГ ЭРИТМА ҲОЛИДА ЎРГАНИШ

Эрувчанликни аниқлаш. Оғзи маҳкам ёпиладиган пробиркага майдаланган полимер намунасида 1 г ва эритувчидан 10 мл солиниб, уй температурасида 2 соат сақланади. Бу вақт ичида, баъзан, пробиркани чайқатиб туриш керак. Орадан 2 соат ўтгач, пробиркадаги ўзгаришга қараб, полимернинг эриган ёки бўкканлиги аниқланади. Агар полимер қисман эриган ёки бўккан бўлса, унинг эрувчанлигини юқорироқ температурада текшириш керак. Бунинг учун пробирканинг оғзига қайтарма совуткич ўрнатиб, пробирка 30 минут давомида сув ҳаммомида иситилади-да, намунанинг эриганлиги ёки бўкканлиги кузатиб турилади.

Эрувчанликни миқдорий жиҳатдан аниқлаш. Кўпинча, эритувчиларнинг эритиш хусусиятини билиш кифоя қилмай, балки полимерни қанча миқдорда эрита олишини ҳам билиш зарур бўлади. Бундай ҳолларда полимер эритмасини лойқатиш учун сарфланган чўктирувчи миқдори аниқланади. Сўнгра чўктирувчи модданинг эритувчи ҳажмига нисбати ҳисоблаб топилади ва бу нисбат полимернинг эриш миқдорини характерлайди. Демак, эритмани лойқатиш учун чўктирувчи қанча кўп керак бўлса, эритувчининг эритиш хусусияти шунча яхши деб ҳисобланади.

Тажриба ўтказиш тартиби: конуссимон колбага майдаланган полимердан 1 г солиниб, 10 мл эритувчида эритилади, эритма устига бюреткадан чўктирувчи томизилади (колбани доимо чайқатиб туриш зарур). Колбадаги тиниқ эритма лойқаланган-

дан сўнг, чўктирувчи модда томизиш тўхтатилади ва 1 мл эритувчига тўғри келадиган чўктирувчи миқдори (мл) ҳисоблаб топилади. Қуйидаги жадвалда баъзи полимерлар учун эритувчи ва чўктирувчилар кўрсатилган.

1-жадвал

Баъзи полимерлар учун тавсия этилган эритувчи ва чўктирувчилар

Полимер	Эритувчи	Чўктирувчи
Полиизобутилен Поливинилхлорид Перхлорвинил смоласи	Бензол Дихлорэтан Ацетон, аммиак эрит- маси	Метил ёки этил спирт Этил спирт Сув, этил ва метил спиртлар
Полистирол Поливинил спирт	Бензол Сув, формамид	Метил спирт, бензин Метил ва этил спирт- лар
Полиметилметакрилат Полибутилметакрилат Поливинил ацетат	Бензол Ацетон Метил ва этил спирт- лар	Бензин Метил спирт Сув, эфир
Поливинилбутирал Полиуретанлар Полиэфирлар	Этил спирт Циклогексанон Ацетон	Сув, эфир Сув Сув, метил ва этил спиртлар
Полиамидлар	Крезол	Метил ва этил спирт- лар
Фенол-формальдегид смоласи	Ацетон, этил спирт	Сув
Мочевина-формальдегид смоласи	Сув	Хлорид кислота эрит- маси

Полимерларни тозалаш. Одатда, янги олинган полимерларда ҳар хил қўшимчалар (кўпинча, реакцияга киришмай қолган мономер) бўлади. Полимернинг хоссаларини ўрганишдан олдин, уни қўшимчалардан тозалаш зарур, чунки қўшимчалар жуда оз миқдорда бўлса ҳам полимернинг хоссаларига кучли таъсир кўрсатади. Полимер бу қўшимчалардан қайта чўктириш йўли билан тозаланади.

3—5 г оғирликдаги намуна 50 мл эритувчида эритилади. Ҳосил бўлган эритма бошқа колбадаги 100 мл чўктирувчи устига қуйилади. Полимернинг тўла чўкканлигини аниқлаш учун тиниган эритма ва чўктирувчи аралашмасига чўктирувчидан яна бир неча мл қуйилади. Бу вақтда лойқа ҳосил бўлмаса, полимер тўла чўккан бўлади. Чўктирилган полимер ажратиб олинган, у эритувчи ва чўктирувчи моддалар аралашмаси билан бир неча марта ювилади-да, вакуум остида оғирлик ўзгармай қолгунча қуритилади.

Полимерларнинг полидисперслигини аниқлаш. Полимерлар узунлиги ҳар хил, лекин химиявий тузилиши ва таркиби бир хил бўлган полимергомологик макромолекулалар аралашмаси-

дан иборатдир. Демак, полимернинг барча молекулалари бир хил звенолардан тузилган бўлиб, уларнинг полимерланиш даражаси ҳар хилдир.

Масалан, $(-CH_2-CHR-)_n$ формула билан ифодаланадиган полимерни олайлик, бу формуладаги n — молекулаларнинг ўртача полимерланиш даражасини кўрсатади.

Полимерларнинг полидисперслигини аниқлаш учун, улар алоҳида-алоҳида фракцияларга бўлинади. Бу фракциялардаги макромолекулаларнинг оғирликлари тахминан бир хил бўлади. Сўнгра, уларнинг молекуляр оғирликлари топилиб, олинган натижалар асосида полимернинг дифференциал ва интеграл тақсимланиш графиги чизилади.

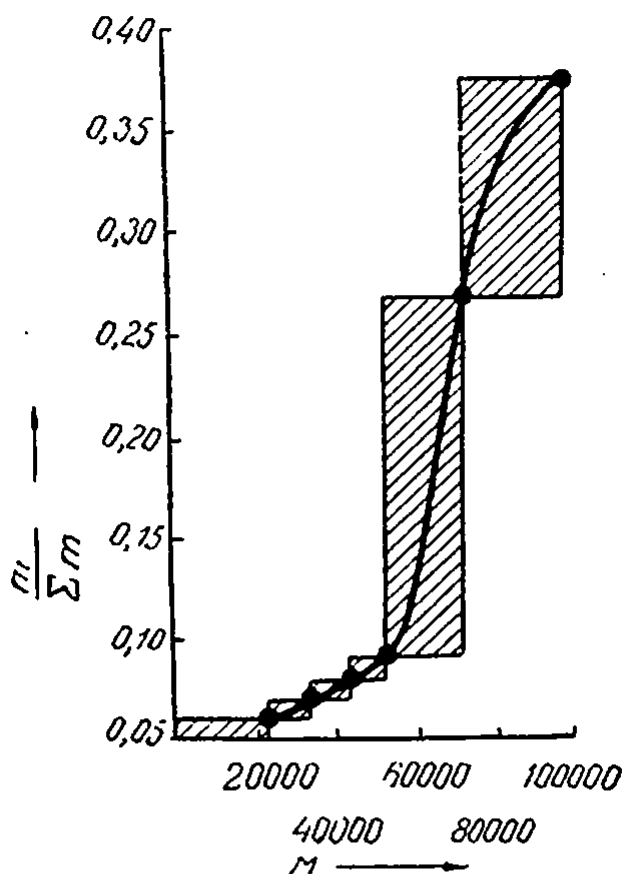
Полимерларни фракцияларга ажратиш. Полимерларни фракцияларга ажратиш улар эрувчанлигининг молекуляр оғирлигига боғлиқ эканига асосланган, чунки молекуляр оғирлиги катта бўлган гомологлар оз, кичик бўлганлари эса кўп эрийди. Демак, полимернинг молекуляр оғирлиги ортган сари бу полимерни эритмага ўтказиш учун зарур эритувчи миқдори ҳам ортиб боради. Полимер эритмасига чўктирувчи қўшилганда ҳам каттароқ молекулалар олдин чўкади.

Лекин полимерларни фракцияларга ажратишда ҳам оғирлиги бир хил бўлган молекулаларни ажратиш бўлмайди, чунки эритувчиларда оғирлиги жиҳатидан бир-биридан кам фарқ қиладиган моддаларни алоҳида-алоҳида эритиш хусусияти бўлмайди. Натижада фракцияларга ажралган полимер ҳам аралашмадан иборат бўлиб, унинг полидисперслик даражаси аввалгига қараганда анча камайган бўлади.

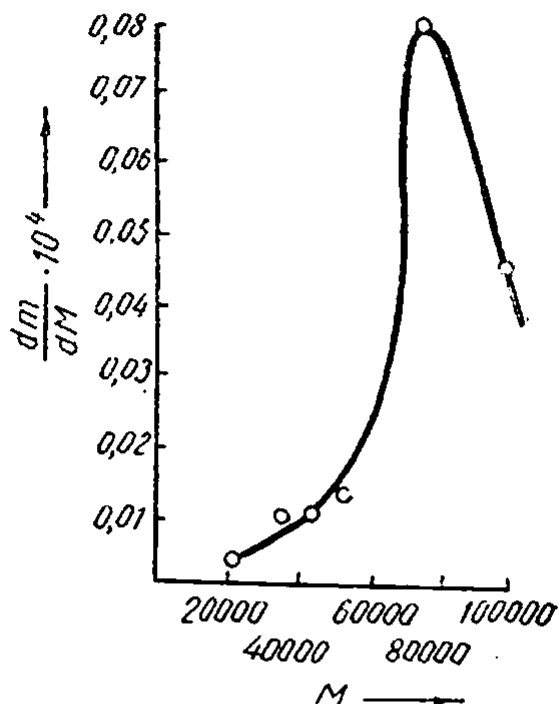
а) Фракцион эритиш усули. Сифими 250 *мл* бўлган конуссимон колбага яхши майдаланган полимердан 10 г, эритувчидан эса 25 *мл* қуйиб, аралашма уй температурасида 3 соат сақланади. Колба ичидагилар, баъзан, аралаштириб қўйилади. Сўнгра эритма чўккан полимердан декантация усулида ажратиш олинади. Қолган полимер устига яна 25—30 *мл* эритувчи қуйилади ва 3—4 соатдан сўнг полимернинг иккинчи фракцияси биринчи галдаги каби ажратиш олинади. Бу фракциянинг молекуляр оғирлиги биринчи фракцияникидан каттароқ бўлади. Шу тариқа полимер бир неча фракцияга ажратилади. Бу фракциялар конуссимон колбаларга алоҳида-алоҳида солиниб, оғирлиги ўзгармай қолгунча сув ҳаммомида қуритилади. Сўнгра фракцияларнинг молекуляр оғирлиги аниқланиб, уларнинг оғирлик миқдорлари полимер оғирлик миқдорининг неча процентини ташкил этиши ҳисоблаб чиқилади.

б) Фракцион чўктириш усули. Сифими 1 *л* бўлган томчилатиш воронкаси ва қориштиргич ўрнатилган колбага 200 *мл* эритувчи ва 10 г полимер солинади. Намуна эригандан кейин, колбага томчилатиш воронкасида чўктирувчи модда томизилади ва аралашма ўзгармас температурада қориштириб

турилади. Эритма лойқалангандан кейин, ундан чўккан полимер ажратиб олинади. Бунинг учун эритма декантация усулида бошқа колбага қўйилиб, колбадаги чўкма ажратилади. Сўнгра қолган эритма аралаштириб турилиб, унинг устига яна чўктирувчи қўйилади. Эритма лойқалангач, у чўкмадан биринчи



галдаги каби ажратиб олинади. Натижада, полимернинг молекуляр оғирлиги кичикроқ бўлган иккинчи фракцияси ажра-



7-расм. Полимерларнинг интеграл тақсимланиш графиги.

8-расм. Полимерларнинг дифференциал тақсимланиш графиги.

либ чиқади. Фракцияларга ажратиш эритмадаги полимер батамом чўккунча давом эттирилади. Фракциялар эритувчи ва чўктирувчининг аралашмаси билан ювилиб, ювинди эритмага қўшилади. Ажратилган фракциялар стаканларга солиниб, қайта эритилади ва чўктирувчи воситасида тўла чўктирилади. Фракциялар стаканлар тагига чўккандан кейин, суюқликлар тўкиб ташланади ва чўкмалар вакуум остида оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

Олинган натижалар асосида, полимернинг молекуляр оғирлигига кўра, интеграл тақсимланиш графиги чизилади. Бунинг учун абсциссалар ўқига ўртача молекуляр оғирликнинг қиймати, ординаталар ўқига эса фракцияларнинг оғирлик хиссаси $\frac{m}{\Sigma m}$ қўйилади (7-расм).

График полимерда оғирлиги M дан то $M+dM$ гача бўлган молекулаларнинг тақсимланишини кўрсатади. Интеграл тақсимланиш графиги асосида, абсциссалар ўқига молекуляр оғирликнинг қиймати, ординаталар ўқига эса фракциянинг оғир-

лиги dm га ўзгарганда молекуляр оғирликнинг dM га ўзгаришини $\left(\frac{dm}{dM}\right)$ ни қўйиб, дифференциал тақсимланиш графиги чизилади (8-расм).

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР ОҒИРЛИГИНИ АНИҚЛАШ

Полимерларда узилишга мустаҳкамлик, чўзилувчанлик, эластиклик, пластиклик ва бошқа хоссалар борлигининг асосий сабабларидан бири макромолекула узунлигининг диаметрига қараганда бир неча юз ва ҳатто бир неча минг марта ортиқлигидир.

Шунинг учун, полимернинг молекуляр оғирлигини аниқлаш катта аҳамиятга эга. Лекин полимер молекулаларининг полидисперслиги ва молекуляр оғирлиги уларни аниқлаш усулига боғлиқ бўлади. Шу сабабли, полимерлар молекуляр оғирлигининг ўртача ададий ва ўртача вазний қийматлари деган тушунчалар киритилган.

Молекуляр оғирликлар йиғиндисининг молекулалар сонига нисбати молекуляр оғирликнинг ўртача ададий қиймати деб аталади ва қўйидаги формуладан топилади:

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

бу формулада, M_x — x звенодан иборат молекулаларнинг молекуляр оғирлиги; N_x — x звенодан иборат молекулалар сони.

Полимерлар эритмасининг осмотик босимини ўлчаш, криоскопия, эбулиоскопия ва химиявий усуллар қўлланилганда полимерлар молекуляр оғирлигининг ўртача ададий қиймати аниқланади.

Агар вискозиметрия, диффузия, ультрацентрифуга усулларидан фойдаланилса, молекуляр оғирликнинг ўртача вазний қиймати топилади. Макромолекулалар оғирлигининг улар ўртача оғирлигига нисбати молекуляр оғирликнинг ўртача вазний қиймати деб аталади ва қўйидаги формуладан топилади:

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

Одатда, молекуляр оғирликнинг ўртача вазний қиймати ўртача ададий қийматидан ортиқ бўлади. Уларнинг ўзаро нисбати қўйидагича ифодаланади:

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

бу формулада, P — полимернинг полидисперслик даражасига қараб, 0 дан 1 гача ўзгариши мумкин. Молекуляр оғирлик, асосан, икки хил усулда — химиявий ва физик-химиявий усулларда аниқланиши мумкин.

Химиявий усуллар. Макромолекулалар оғирлигини аниқлашнинг химиявий усуллари уларнинг учларидаги группалар сонини топишга асосланган, чунки макромолекулаларнинг бир ёки икки учиди ўзига хос функционал группалар бўлади. Химиявий усуллар воситасида полимер молекуляр оғирлигининг ададий қиймати аниқланади. Молекуляр оғирликни топишнинг физик-химиявий усуллари ёрдамида эса молекуляр оғирлиkning ададий қийматини аниқлаб бўлмайди.

Физик-химиявий усуллар. Бу усуллар молекуляр оғирлигининг ортиши билан полимер эритмалари физик-химиявий хоссаларининг (қовушоқлиги, эритмасининг осмотик босими, қайнаш ва музлаш температуралари, ультрацентрифугада чўкиши, диффузия тезлиги, шишалануш ва қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтиш температурасининг) кескин ўзгаришини аниқлашга асосланган. Бу усулларнинг бир нечасини татбиқ этиш асосида молекуланинг шаклини ва полимернинг полидисперслигини ҳам топиш мумкин.

Қовушоқликни ўлчаш усули. Ҳозирги вақтда бу усул энг кўп тарқалган бўлиб, чизиқли полимерларнинг молекуляр оғирлигини ўлчашда яхши натижалар беради.

Штаудингер полимернинг молекуляр оғирлиги билан эритмасининг қовушоқлиги орасида қуйидаги боғланиш борлигини топди:

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{\text{сол}}}{C}$$

бу тенгламада:

M — молекуляр оғирлик;

K_m — полимер ва эритувчи табиатига боғлиқ константа;

$\eta_{\text{сол}}$ — эритманинг солиштирма қовушоқлиги;

C — эритманинг концентрацияси.

Сўнги вақтларда, Штаудингер тенгламасига янгиликлар киритилиб, характеристик қовушоқлик билан молекуляр оғирлик орасидаги боғланишни ифодаловчи қуйидаги иккита тенглама топилди:

а) чизиқли тенглама:

$$[\eta] = K_m \cdot M + y$$

б) даражали тенглама:

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

бу тенгламаларда:

$[\eta]$ — характеристик қовушоқлик;

y — эмпирик константа;

α — макромолекула ва эритувчининг хоссаларига ҳамда уларнинг ўзаро таъсирига боғлиқ сон.

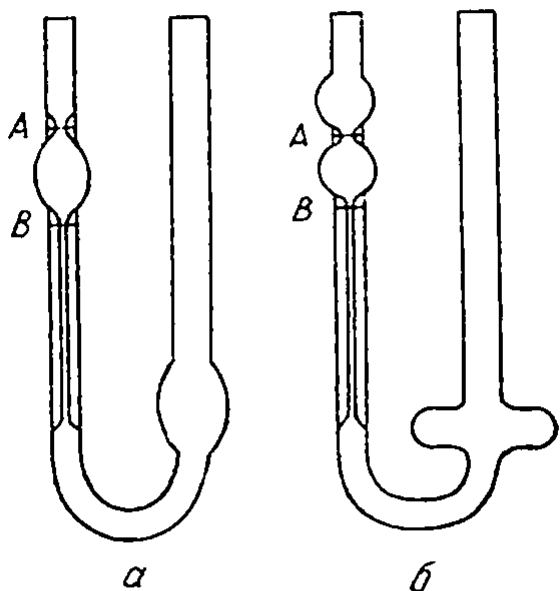
2-жадвалда баъзи полимерлар учун K_m ва α нинг сон қийматлари ва ишлатиладиган эритувчилар келтирилган. Полимер

Баъзи полимерлар учун K_m билан α нинг сон қийматлари
ва эритувчилар

Полимерларнинг номи	Звено	Эритувчи	Температура (°C)	K_m	α
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	диметил- формамид	20	$1,75 \cdot 10^{-4}$	0,66.
Полибутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	толуол	25	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,62
Поливинилацетат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{O}-\text{COCH}_3 \end{array}$	ацетон	50	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,67
Поливинил спирт	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	сув	50	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,67
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	тетрагидро- фуран	20	$0,26 \cdot 10^{-3}$	0,92
Полигексаметиленадипинамид	$\begin{array}{c} -\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO} \\ (\text{CH}_2)_4\text{CO}- \end{array}$	90 % ли чумоли кис- лота	25	$1,05 \cdot 10^{-4}$	1,0
Полиизобутилен (оп- панол)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	бензол	60	$11,0 \cdot 10^{-4}$	0,72
Полиизопрен	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	толуол	25	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,64
Поликапролактан	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	40% ли сульфат кис- лота	20	$5,02 \cdot 10^{-4}$	0,67
Полиметилметакри- лат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	бензол	20	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,54
		хлороформ	20	$0,94 \cdot 10^{-4}$	0,76
		толуол	85	$0,49 \cdot 10^{-3}$	0,82
Полипропилен	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	толуол	20	$9,6 \cdot 10^{-4}$	0,63.
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	толуол	30	$1,28 \cdot 10^{-4}$	0,70
			30	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,621
Полихлоропрен	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	толуол	25	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,62
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	декалин мис-аммиак	70	$0,39 \cdot 10^{-4}$	0,74
Целлюлоза	$-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n-$	реактиви	25	$0,85 \cdot 10^{-4}$	0,81
Целлюлоза икки- ламчи ацетати	$-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{OCOCH}_3)_2-$	ацетон	25	$1,49 \cdot 10^{-4}$	0,82
Нитроцеллюлоза	$-(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)(\text{ONO}_2)_3-$	ацетон	27	$0,82 \cdot 10^{-4}$	1,0
Этилцеллюлоза	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-$	ацетон	20	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,71
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	ацетон	20	$0,45 \cdot 10^{-4}$	1,0

эритмасининг абсолют қовушоқлиги эритма концентрациясига боғлиқ бўлганлигидан, молекуляр оғирлигини ҳисоблашда солиштирма ва характеристик қовушоқликлардан фойдаланилади. Шунинг учун полимернинг нисбий қовушоқлигини ўлчаб, ундан солиштирма ва характеристик қовушоқликнинг қийматлари ҳисоблаб топилади.

Полимер эритмасининг нисбий қовушоқлиги вискозиметр ёрдамида ўлчанади (9-расм). Вискозиметр U шаклидаги шиша



9-расм. Вискозиметрлар:

a — Оствальд вискозиметри; *b* — Оствальд-Пинкевич вискозиметри.

найдан иборат бўлиб, унинг бир тирсаги кенгроқ бўлади. Ингичка тирсагига диаметри 0,7—1,0 мм ли капилляр уланган бўлиб, капиллярнинг усти 2—3 мл сифимли шардан иборатдир. Шарнинг устки қисми ҳам тор бўлади. Шарнинг устки ва остки қисмларига *A* ва *B* белгилар қўйилган. Шарнинг учига резина най кийдирилади-да, вискозиметр термостатга жойлаштирилади.

Полимер эритмасининг нисбий қовушоқлигини аниқлаш учун даставвал, тоза эритувчининг вискозиметр капилляридан оқиб тушиш вақти ўлчанади. Бунинг учун вискозиметрга 5 мл эритувчи солиниб, термостатда 20

минут сақланади. Сўнгра эритувчи резина най орқали сўрилиб, шарнинг устки белгиси (*A*) дан ошгунча кўтарилади. Сўриш тўхтатилгандан сўнг, эритувчи капилляр орқали оқиб туша бошлайди. У шарнинг устки (*A*) белгисига келганда, секундомер юргизиб юборилади-да, эритувчи шарнинг остки (*B*) белгисидан ўтиб кетгунча кутилади. Эритувчи остки белгидан ўтганда секундомер тўхтатилади ва эритувчининг устки белгидан остки белгигача тушиш вақти ёзиб қўйилади. Бу процесс 3—4 марта такрорланади-да, нагижанинг ўртача қиймати олинади. Шу усулда полимернинг ҳар хил (0,5 процентдан 0,1 процентгача) бўлган концентрацияли эритмасининг оқиш вақти аниқланади. Нисбий қовушоқлик қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилади:

$$\eta_{\text{нис}} = \frac{t_1}{t_0}$$

бу тенгламада:

$\eta_{\text{нис}}$ — эритманинг нисбий қовушоқлиги;

t_1 ва t_0 — эритма ва эритувчининг оқиш вақти, сек ҳисобида.

Полимер эригандан кейин эритувчи қовушоқлигининг ортиши эритманинг солиштира қовушоқлиги деб аталади ва қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилади:

$$\eta_{\text{сол.}} = \eta_{\text{нис.}} - 1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0}$$

Полимернинг молекуляр оғирлиги эса қуйидаги тенгламадан топилади:

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{\text{сол.}}}{C}$$

бу тенгламада:

C — эритманинг моляр концентрацияси;

K_m — константа (унинг қиймати жадваллардан олинади).

Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, молекуляр оғирликни бу усул билан аниқлашда эритманинг концентрацияси жуда кичик бўлиши керак.

Бу ҳолда нисбий қовушоқликнинг эритма концентрациясига нисбати ўзгармас катталик бўлиши лозим.

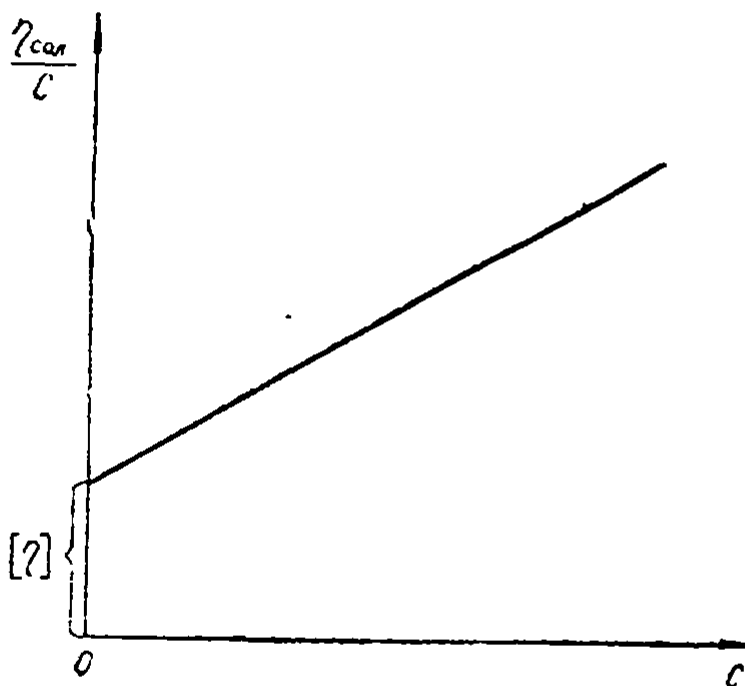
Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, молекуляр оғирлик характеристик қовушоқликни аниқлаш йўли билан ҳам топилиши мумкин. Характеристик қовушоқликни аниқлаш учун полимернинг 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8% концентрацияли эритмалари тайёрланиб, уларнинг нисбий ва солиштира қовушоқлиги аниқланади.

Олинган натижалар асосида солиштира қовушоқликнинг эритма концентрациясига нисбати билан концентрация орасидаги боғланиш графиги тузилади (10-расм). График то ордината ўқини кесиб ўтгунча давом эттирилади.

Характеристик қовушоқликнинг қиймати график билан ординаталар ўқининг координаталар бошигача бўлган ораликка тенг; у қуйидаги тенглама асосида ҳисоблаб топилади:

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

бу тенгламадаги K_m ва α нинг сон қийматлари жадвалларда берилган бўлади. Баъзи полимер ва эритувчилар учун K_m ва α нинг сон қийматлари 2-жадвалда келтирилган.



10-расм. Характеристик қовушоқликни аниқлаш графиги.

Осмометрия усули. Бу усул полимер эритмасининг осмотик босимини ўлчашга асосланган бўлиб, унда молекуляр оғирликнинг ўртача ададий қиймати топилади. Эритманинг осмотик босими шу эритмада эриган заррачаларнинг сонига пропорционал бўлгани учун, осмотик босими ўлчаниши лозим бўлган эритма паст концентрацияли бўлиши зарур.

Молекуляр оғирликни топишнинг бу усули суюлтирилган эритмалар осмотик босими билан концентрацияси орасидаги нисбатга (Вант-Гофф нисбатига) асосланган бўлиб, қуйидаги тенгламадан топилади:

$$Pv = nRT \quad . .$$

бу тенгламада:

P — эритманинг осмотик босими;

v — эритманинг ҳажми;

n — эриган модданинг миқдори, асосий моллар ҳисобида;

R — 0,02 атм/град;

T — абсолют температура.

Агар, $n = \frac{Cv}{M}$ эканлиги ҳисобга олинса, юқоридаги тенглама қуйидаги шаклга келади:

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

Осмотик босимни ўлчаш учун осмометрлардан фойдаланилади. Энг оддий осмометр Б. А. Догадкиннинг шишадан ясалган осмометридир (11-расм). Осмотик босимни ўлчаш учун олдин ярим ўтказгич мембрана тайёрланади. Мембрананинг тешикларидан эритувчи молекуласи бемалол ўта олиши ва эриган модда молекуласи ўта олмаслиги керак.

Одатда, бундай мембрана целлофандан тайёрланади. Бунинг учун целлофан пардаси рух хлориднинг 60—65 процентли эритмасида 20—40°C да 20 минут сақланади. Сўнгра, дастлаб хлорид кислотанинг суюқ эритмаси, сўнгра сув билан ва охирида спирт билан ювилади. Мембранадаги спирт эса осмотик босими ўлчаниши лозим бўлган эритувчи билан чайиб ташланади ва тайёр бўлган мембраналар шу эритувчида сақланади. Уларни ишлатиш олдидан ҳавода 15—20 минут қуритиш зарур.

Осмометр тайёрлаш ва унда эритманинг осмотик босимини ўлчаш тартиби қуйидагичадир.

Тахминан 15 мл суюқлик сиғадиган ячейка (1) остига силлиқланган шиша ҳалқа (7) ёрдамида мембрана ёпиштирилади (11-расм). Бунинг учун, мембрана спирт билан озроқ ҳўлланиб, поливинил спирт эритмаси воситасида ячейканинг ости (2) ва пастки ҳалқа (7) га ёпиштирилади. Сўнгра мембрана ёпиштирилган ячейка 70—80°C да 20—30 мин. қуритилади. 0,05 г полимер намунаси 50 мл эритувчида эритилиб, температураси 20°C бўлган термостатда 15 мин. сақланади. Сўнгра осмометр-

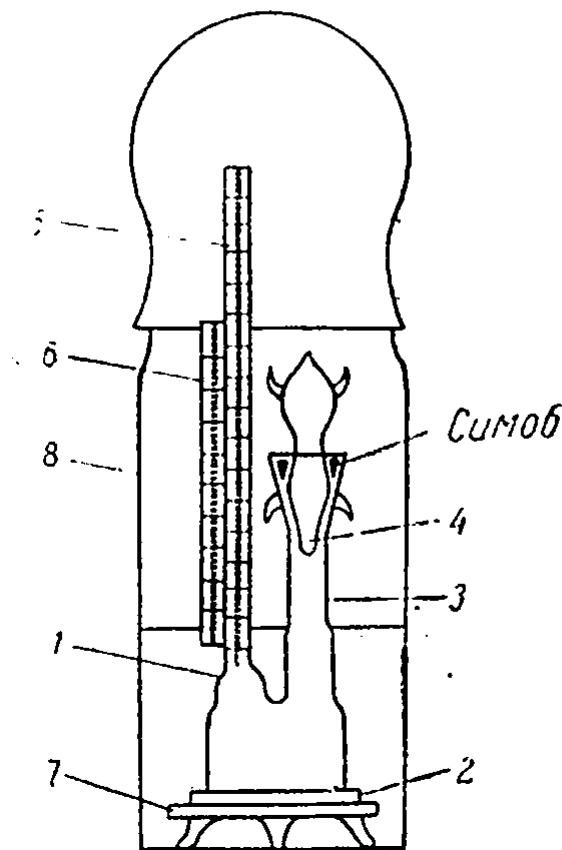
нинг тирсак найи (3) очилиб, ячейкага шу эритмадан қўйилади. Эритма тирсак най (3) нинг силлиқланган юзасигача етказилиб, най пробка (4) билан бекитилади-да, пробка атрофига симоб қўйилади. Сўнгра осмометр ичида эритувчи бўлган стакан (8) га солинади-да, стаканнинг қопқоғи ёпилиб, температураси 20°C бўлган термостатга қўйилади. Осмометр ячейкасининг устки қисмига диаметри 0,7 мм, узунлиги эса 120—150 мм бўлган ва даражаларга бўлинган капилляр (5) уланган. Бу капилляр ёнига эса эритувчининг капиллярда кўтарилишини ҳисобга олиш учун контрол капилляр (6) ўрнатилган. Осмометр солинган стаканни термостатга қўйиш олдидан иккала капиллярдаги суюқликнинг баландлиги ёзиб олинади.

Стакандаги эритувчи билан ячейкадаги эритманинг концентрацияси ҳар хил бўлганлигидан, эритувчи молекулалари мембрана тешикларидан ячейкага ўта бошлайди. Макромолекулаларнинг ҳажми катта бўлгани учун улар мембрана тешикларига сиймайди ва ячейкадан стаканга ўта олмайди. 3—4 соатдан кейин ячейкага уланган капилляр (5) даги суюқликнинг баландлиги ўлчанади. Капиллярдаги суюқликнинг баландлиги ҳар 0,5 соатда ўлчаб турилади. Суюқликнинг кўтарилиши тўхтагандан сўнг, асосий ва контрол капиллярлардаги суюқликнинг баландлиги ўлчанади. Иккала капиллярдаги суюқликлар баландлигининг айирмаси эритманинг осмотик босими (P) га тенг бўлади.

Шундан кейин ячейка қуригилади ва пробка атрофидаги симоб тўкиб ташланади. Тирсак най фильтр қоғоз билан артилиб, пробка очилади ва ячейкадаги эритма тўкиб ташланади. Мембрана эритувчи билан бир неча марта чайилади ва тажриба шу эритма билан такрорланади.

Олинган натижаларнинг ўртача қиймати ҳисоблаб чиқарилади-да, эритманинг осмотик босими топилали. Осмотик босим қиймати симоб устуни босимига айлантирилади:

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



11-расм. Б. А. Догакин осмометри:

1 — ячейка; 2 — ячейка ости; 3 — тармоқ най; 4 — пробка; 5, 6 — капиллярлар; 7 — ҳалқа; 8 — идиш.

бу тенгламада:

P' — симоб устуни босими, мм ҳисобида;

h — эритувчининг капиллярдаги баланглиги, мм ҳисобида;

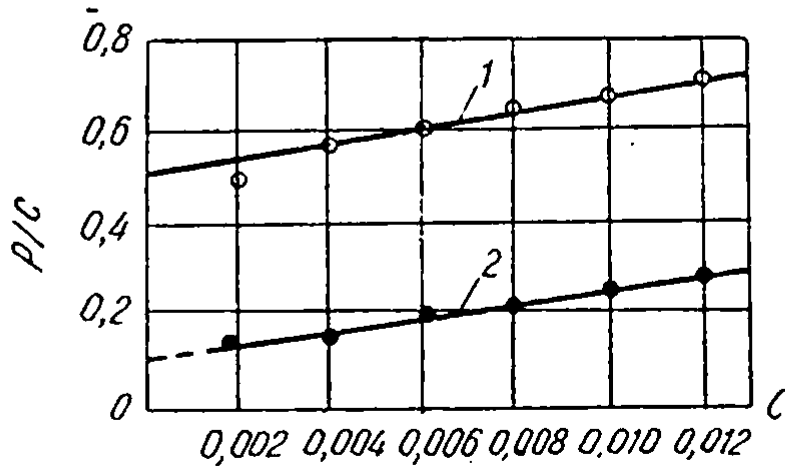
d_2 — эритувчининг солиштирма оғирлиги, г/см³ ҳисобида;

d_1 — симобнинг солиштирма оғирлиги г/см³ ҳисобида.

Осмотик босимни атмосфера босимига айлантириш учун уни 760 га бўлиш керак:

$$P = \frac{P'}{760} \text{ атм}$$

Худди шу усулда 0,075, 0,100 ва 0,125 г полимер ва 50 мл эритувчидан иборат эритмаларнинг ҳам осмотик босими ўлчанади.



12-расм. P/C нинг C га боғлиқлик графиги:

1 — паст молекуляр фракция; 2 — юқори молекуляр фракция.

Олинган натижалар асосида, осмотик босимнинг концентрацияга нисбати билан концентрация қийматлари орасидаги боғланишни ифодалайдиган график чизилади. Графикдаги тўғри чизиқ ординаталар ўқини кесгунча давом эттирилиб, P/C қиймати топилади (12-расм) ва қуйидаги тенгламадан молекуляр

оғирликнинг, ўртача ададий қиймати ҳисоблаб чиқарилади:

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

Нур ёйишни ўлчаш усули. Бу усул ёрдамида полимер молекуляр оғирлигининг ўртача вазний қиймати, шакли ва полидисперслигини ҳам аниқлаш мумкин. Нур ёйишни ўлчаш усули полимер эритмасининг синдириш кўрсаткичини аниқлашга асосланган.

Одатда, суюлтирилган эритмаларда концентрация флуктуацияси натижасида нурнинг ёйилиши молекулаларнинг ҳажмига ҳам боғлиқ бўлиб, қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

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

бу тенгламада:

n — эритманинг синдириш кўрсаткичи;

n_0 — эритувчининг синдириш кўрсаткичи;

λ — тушган нурнинг тўлқин узунлиги, см⁻¹ ҳисобида;

τ — эритманинг лойқалиги;

C — эритманинг концентрацияси;

b — полимернинг эритма билан ўзаро таъсирини кўрсатувчи сон;

M — эриган модданинг молекуляр оғирлиги.

Амалда ҳар хил концентрациядаги эритманинг лойқалиги, синдириш кўрсаткичи ва эритувчининг синдириш кўрсаткичи аниқланади. Сўнгра, олинган натижалар асосида, ординаталар ўқиға $\frac{HC}{\tau}$ нинг қиймати, абсциссалар ўқиға эса C нинг қиймати

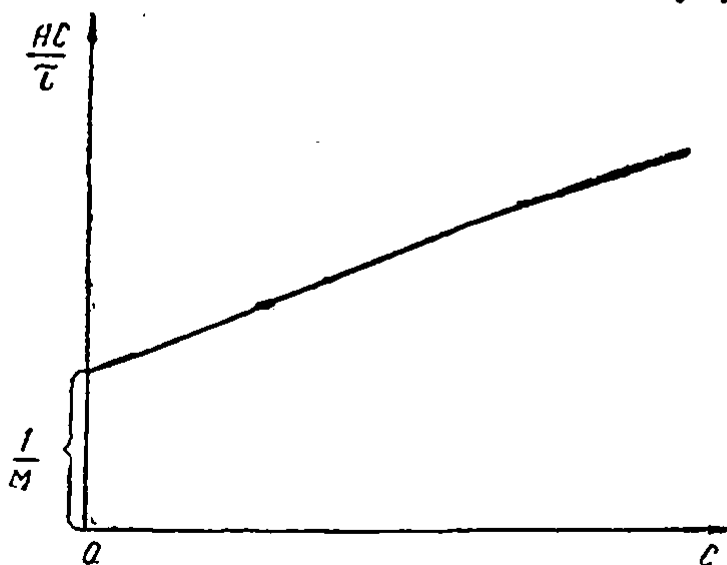
қўйилиб, график чизилади. Графикда ҳосил қилинган тўғри чизиқларнинг ординаталар билан кесишув нуқтасидан координаталар бошигача бўлган оралик $1/M$ га тенгдир (13-расм).

Полимер молекуляр оғирлиг нинг ўртача ададий қийматини шу полимер эритмасининг қайнаш температурасини аниқлаш (эбулиоскопия) ва музлаш температурасининг ўзгаришини аниқлаш (криоскопия) усули билан ҳам топиш мумкин. Аммо бу усуллар полимернинг молекуляр оғирлиги 20000—30000 дан ортиқ бўлса, яхши натижа бермайди, чунки эритмаларнинг қайнаш ва музлаш температуралари эриган модданинг моляр миқдорига тўғри пропорционал бўлиб, полимер молекуляр оғирлигининг ўсиши билан шу полимер эритмасининг бу хоссалари жуда кам ўзгаради. Молекуляр оғирликни бу усулларда топиш тўғри натижа бермайди.

Бундан ташқари, полимер молекуласининг ўртача вазний оғирлигини турбодиметрик титрлаш усулида, диффузиланиш хусусиятини аниқлаш йўли билан топиш мумкин. Бу усулларда полимернинг полидисперслигини аниқласа ҳам бўлади.

Молекуланинг ўртача вазний оғирлигини ультрацентрифуга ёрдамида ҳам аниқлаш мумкин. Бу усул полимер молекулаларининг ўз оғирлигига қараб, ультрацентрифуга пробиркасида ҳар хил қаватдан ўрин олишига асосланган бўлиб, бу усулда молекуланинг шакли ва полимернинг полидисперслиги ҳақида ҳам маълумот олинади.

Химиявий усуллар. Макромолекула ҳосил бўлиши учун, албатта, бошланғич моддаларнинг икки ёки ундан кўп



13-расм. Молекуляр оғирликни нур ёйишни ўлчаш йўли билан аниқлаш графиги.

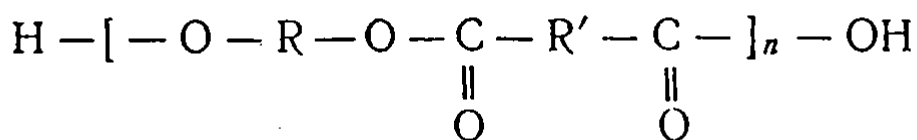
функционал группаси бўлиб, реакциядан кейин бу группаларнинг сони камайиб кетади. Натижада макромолекуланинг учидоги группа унинг элементар звеноси таркибидан фарқ қилади. Поликонденсация усулида олинган макромолекулаларнинг учидоги группалар бошланғич моддаларнинг функционал группалари билан бир хил бўлади. Бундай вақтларда полимернинг молекуляр оғирлиги шу полимер молекуласи учидоги группаларнинг йиғиндисини аниқлаш йўли билан ҳисоблаб топилади.

Полимерланиш реакцияси ёрдамида ҳосил қилинган полимерларда ҳам макромолекуланинг бир томонида инициатор модда, яъни ингибитор қолдиқлари бўлиши шарт. Бундай группаларни миқдорий жиҳатдан аниқлаш йўли билан полимер молекуляр оғирлигининг ўртача ададий қиймати топилади. Макромолекула тармоқланган бўлиб, ҳар бир тармоқнинг учидоги функционал группалар бўлса, бу усулда молекуланинг қанчалик тармоқланганлиги ҳақида маълумот олинади, полимернинг молекуляр оғирлиги эса бошқа усулда аниқланади. Молекула учларидаги группаларни бу группалар ўзига хос хусусиятли бирор атом (азот, галлойд ва бошқалар) ёки атомлар группаси ($-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{CHO}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{OCOCH}_3$; ва бошқалар) дан иборат бўлгандагина аниқлаш мумкин.

Лекин уларни аниқлаш вақтида полимернинг молекуляр оғирлиги ўзгармаслиги (гидролиз ёки деструкция бўлмаслиги) керак.

Бу усул полимер молекуляр оғирлигининг ортиши билан ёмон натижалар бера бошлайди, чунки молекуляр оғирлик ортиши билан молекула учларидаги атом ёки атомлар группасининг сони камайиб боради. Шунинг учун амалда бу усуллар ёрдами билан молекуляр оғирлиги 50000 дан ошмаган полимерларнигина ўрганиш мумкин. Лекин химиявий усулларнинг физик-химиявий усуллардан афзаллиги шундаки, бу усуллар полимерларнинг ассоциланган молекулаларини эмас, балки алоҳида молекулаларини ўрганишга имкон беради.

Чизиқли полиэфирларнинг молекуляр оғирлигини топиш. Чизиқли полиэфирлар юқори молекуляр кислоталар деб қабул қилинса, уларнинг молекуляр оғирлиги карбоксил группалар сонини аниқлаш йўли билан топилиши мумкин:



Бундай полимерларни калий гидроксид билан титрлаб, кислота сони (к. с.) аниқланади. Молекуляр оғирликни қуйидаги формуладан ҳисоблаб топиш мумкин:

$$M = \frac{56 \cdot 100}{\text{к. с.}}$$

бу формулада:

56—калий гидроксиднинг молекуляр оғирлиги;

к. с.—кислота сони, яъни калий гидроксиднинг 1 г полимерни титрлаш учун сарфланган миқдори, *мг* ҳисобида.

Лекин полиэфир молекулаларининг иккала учида гидроксил группа ёки карбоксил группалар бўлиши мумкин. Шунинг учун, бу гидроксил группани ва карбоксил группалар йиғиндисини аниқлаб, уларнинг молекуляр оғирлигини топиш усули ишончлироқ усулдир:

$$M = \frac{56.2 \cdot 1000}{к. с. + 2. с.};$$

бу формулада:

к. с. — кислота сони;

г. с. — гидроксил сони.

Кислота сонини аниқлаш. Ҳар бирининг сифими 250 *мл* бўлган конуссимон иккита колбага калий гидроксиднинг спиртдаги 0,1 н ли эритмасидан 25 *мл* ва 1 г полимер солинади. Шу билан бир вақтда, полимер солинмаган контрол тажриба ҳам ўтказилади. 2 соатдан кейин аралашма хлорид кислотанинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади (индикатор сифатида фенолфталеин олинади). Кислота сони қуйидаги формуладан топилади:

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

бу формулада:

a — хлорид кислотанинг контрол тажрибада титрлашга сарф бўлган 0,1 н ли эритмаси ҳажми, *мл* ҳисобида;

b — хлорид кислотанинг асосий тажрибада титрлашга сарф бўлган 0,1 н ли эритмаси ҳажми, *мл* ҳисобида;

T — хлорид кислота эритмасининг калий гидроксид бўйича титри, *г/мл* ҳисобида;

g — намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида.

Ўтказилган икки тажриба натижаларининг ўртача қиймати олинади.

Гидроксил сонини аниқлаш. Қайтарма совутгич ўрнатилган иккита колбанинг ҳар бирига полимердан 1 г ва ацетилловчи аралашмадан (12 ҳисса сувсиз сирка ангидрид билан 88 ҳисса пиридин аралашмасидан) 25 *мл* солинади. Учинчи колбага эса контрол тажриба учун ацетилловчи аралашмадан 25 *мл* солинади (полимер намунаси солинмайди). Колбалар сув ҳаммомида 60°C да 2 соат иситилади. Совутгичларнинг устига кальций хлоридли шиша найлар қўйиш керак.

Колбалар совугач, уларнинг ҳар бирига дистилланган сувдан 25 *мл* қўйилиб, эритмалар калий гидроксиднинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида эса фенолфталеин ишлатилади. Калий гидроксиднинг 1 г полимерга тўғри

келадиган миқдори (*мг* ҳисобида) гидроксиллар сони (*г. с.*) дейилади ва қуйидаги формуладан топилади:

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

бу формулада:

a — калий гидроксид 0,1 н ли эритмасининг контрол тажрибада сарф бўлган миқдори, *мл* ҳисобида;

b — калий гидроксид 0,1 н ли эритмасининг асосий тажрибада сарф бўлган миқдори, *мл* ҳисобида;

g — намуна оғирлиги, *г* ҳисобида;

T — калий гидроксид эритмасининг титри.

Полиамидларнинг молекуляр оғирлигини аниқлаш. Полиамидлар тузилиши жиҳатидан юқори молекуляр аминокислоталар деб қаралиши мумкин. Карбоксил ёки аминогруппаларнинг 1 *г* полимерга тўғри келадиган миқдори уларнинг молекуляр оғирлигига боғлиқ. Шу сабабли уларнинг молекуляр оғирлиги кислоталар сони (*к. с.*) ва аминлар сони (*а. с.*) ни аниқлаш йўли билан топилиши мумкин.

Спиртда эримайдиган полиамид намунаси ҳовончада туйилади ва крезолда эритилади. Эритма аралаштириб турилгани ҳолда спиртга қуйилади. Ажралиб чиққан полиамид кукуни Бюхнер воронкасида филтрланади, спирт билан ювилади ва ҳавода қуритилади. Агар полиамид спиртда эриса, у спиртдаги эритмасидан сув қўшиб чўктирилади, чўкма Бюхнер воронкасида филтрланади, иссиқ сув билан ювилиб, вакуум эксикаторда қуритилади. Натижада полиамид намунаси анализга тайёр бўлади.

Полиамиднинг кислоталар сони худди полиэфирларники каби аниқланади.

Амин сонини аниқлаш. 250 *мл* сиғимли конуссимон иккита колбанинг ҳар бирига полиамиддан 1 *г* ва хлорид кислотанинг 0,1 н ли эритмасидан 25 *мл* қуйилади. 3 соат ўтгач, аралашма калий гидроксиднинг спиртдаги 0,1 н ли эритмаси билан (метилоранж иштирокида) титрланади. Хлорид кислотанинг 1 *г* полиамидга тўғри келган миқдори (*мг* ҳисобида) амин сони (*а. с.*) дейилади ва қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

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

бу формулада:

a — хлорид кислота 0,1 н ли эритмасининг намунага қўйилган миқдори, *мл* ҳисобида;

b — калий гидроксиднинг спиртдаги 0,1 н ли эритмасининг титрлашга сарф бўлган миқдори, *мл* ҳисобида;

T — хлорид кислота эритмасининг титри, *г/мл* ҳисобида;

*T*₁ — калий гидроксид эритмасининг титри, *г/мл* ҳисобида;

g — намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида.

Полимернинг молекуляр оғирлиги қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$M = \frac{56.2 \cdot 1000}{a.c. + k.c.}$$

ҚАТТИҚ ҲОЛАТДАГИ ПОЛИМЕРНИ ЎРГАНИШ

Полимернинг солиштирма оғирлигини аниқлаш. Полимернинг солиштирма оғирлиги 20°C да пикнометр билан ўлчанади (14-расм). Тажриба қуйидагича бажарилади.

25 мл сифимли пикнометр яхшилаб ювилади-да, дистилланган сув билан бир неча марта чайилади. Сўнгра у температураси 100°C бўлган термостатда қуритилиб, сульфат кислота солинган эксикаторда совутилади ва аналитик тарозида тортилади. Пикнометрга майдаланган полимердан 1 г чамаси солиниб, у яна тортилади. Натижада пикнометр ичидаги полимернинг оғирлиги аниқланади. Сўнгра пикнометрнинг 3/4 қисмига етказиб суюқлик қўйилади ва 20°C ли термостатда 120 минут давомида сақланади. Пикнометр ичида қолган ҳавони чиқариб юбориш учун пикнометрни ёғоч таёқча билан бир неча марта чертиб туриш зарур. Шундан кейин, пикнометрнинг белгисигача суюқлик қўйилади-да, яна тортиб кўрилади. Шу усулда, 20°C ли пикнометр суюқлик билан ва сув билан тўлдирилиб, алоҳида-алоҳида тортилади.

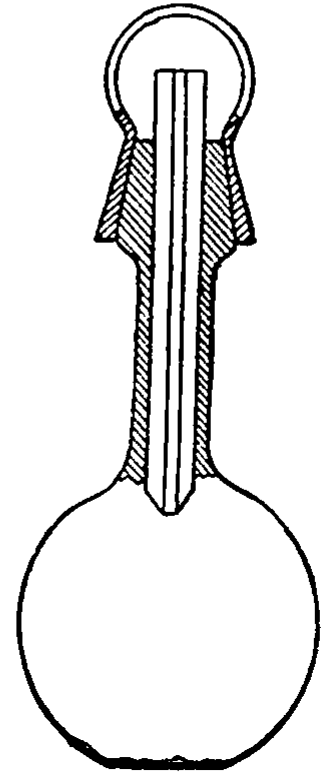
Полимернинг солиштирма оғирлиги қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

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

бу формулада:

- d — полимернинг солиштирма оғирлиги, g/cm^3 ҳисобида,
- a — суюқлик ва полимер намунаси солинган пикнометрнинг оғирлиги, g ҳисобида;
- a_1 — суюқлик солинган пикнометрнинг оғирлиги, g ҳисобида.
- a_2 — сув солинган пикнометрнинг оғирлиги, g ҳисобида,
- a_3 — бўш пикнометрнинг оғирлиги, g ҳисобида;
- g — полимернинг оғирлиги, g ҳисобида.

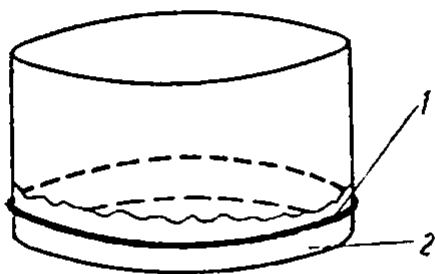
Полимер пардаси ҳосил қилиш. Полимерларнинг механик хоссаларини ўрганиш учун улардан ҳар хил усулларда парда ҳосил қилинади. Бу пардалар, одатда, полимер эритмаларини текис юзага қўйиб, эритувчиларни буғлатиб юбориш орқали ҳосил қилинади.



14-расм. Пикнометр.

200 мл сифимли колбага 5—10 г полимер ва 100 мл эритувчи солинади. Полимер эриб кетгандан сўнг, эритма филтър қўйилган шиша воронкада филтърланиб, текис юзага қўйилади.

Текис юза қўйидаги усулларда ҳосил қилиниши мумкин: иккала асоси текис ва очиқ, диаметри эса 5—10 см шиша цилиндрининг тубига целлофан ёки полиэтилен парда (эритувчининг



15-расм. Парда ҳосил қилинадиган шиша цилиндр:

1 — резина ҳалқа; 2 — цилиндр тубига тортилган парда.

хоссаларига қараб) таранг қилиб тортилади. Парданинг четлари цилиндрга резина ҳалқа ёрдамида маҳкамланади (15-расм). Сўнгра цилиндрининг парда тортилган томони шиша пластинка устига шайтон ёрдамида горизонтал қилиб қўйилади-да, унга филтрлаб олинган полимер эритмаси қўйилиб, устига ёпилади. Эритувчи учиб кетгач, полимер пардаси цилиндрдан кўчириб олинади.

Баъзан, полимернинг эритмаси текис шиша цилиндр устига қўйилади ва эритувчи буғланиб кетгунча шу ҳолда сақланади. Бунда полимер пардаси шишага ёпишган ҳолда бўлади ва у бир четидан пичоқ билан кўчириб олинади.

Полимер эритмасини симоб сатҳига қўйиб ҳам парда ҳосил қилиш мумкин. Лекин парда ҳосил қилишнинг бу усулида жуда кўп симоб ишлатиш керак бўлади, шу сабабли бу усулдан лабораторияларда кам фойдаланилади.

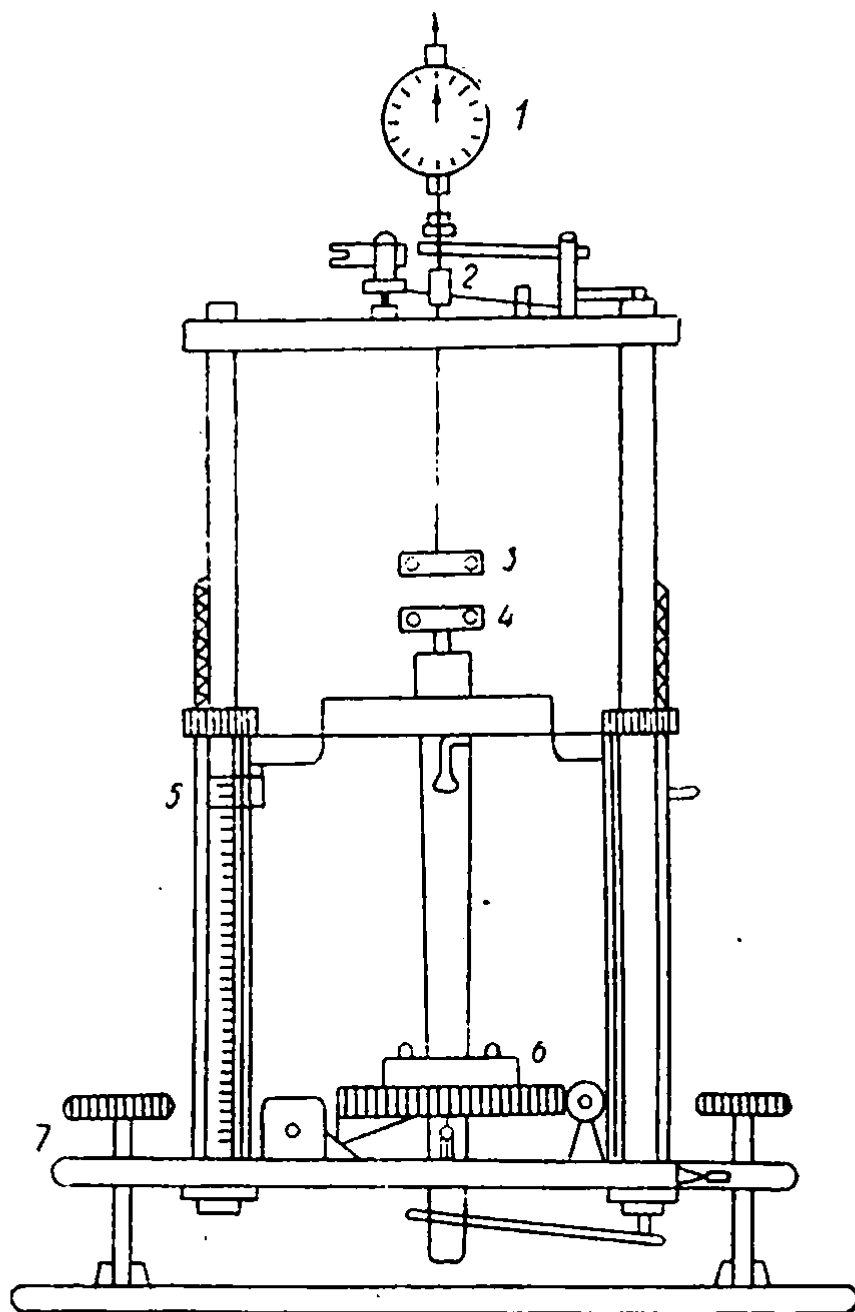
ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МЕХАНИК ХОССАЛАРИНИ ЎРГАНИШ

Полимерларнинг механик хоссаларини ўрганиш учун уларнинг пардаларидан махсус пресс-пичоқлар ёрдамида намуна тайёрланади. Намуналар икки учи белча шаклида бўлиб, чўзиладиган қисмининг кенглиги 5 мм, узунлиги эса 10 мм га тенг. Бу намуналар узиш машинаси (динамометр) ёрдамида текширилади (16-расм).

Намунанинг бир учи узиш машинасининг устки қисқичи (3) га ўрнатилади, сўнгра эластик пружина (2) ёрдамида индикатор (1) нинг стрелкаси нолга келтирилади. Шундан кейин намунанинг иккинчи учи остки қисқич (4) га ўрнатилиб, машина двигатель (7) воситасида ишга солинади. Машина ишга тушгач, ҳар 5 секундда индикаторнинг кўрсатиши ёзиб борилади. Остки қисқичнинг ҳар секундда неча см пастга тушиши илгари аниқланган бўлади.

Ҳар 5 секундда индикатор кўрсатган қувват чўзилишнинг қайси даражасига тўғри келишини ҳисоблаб топса бўлади. Намунанинг умумий чўзилишини линейка (5) ва диск (6) дан кўриш мумкин.

Эластик пружина (2) калибрланган бўлиб, индикаторнинг ҳар қайси бўлинмасининг қанча қувватга тўғри келиши ўзгармасдир. Намуна узилгандан сўнг машина ўз-ўзидан тўхтайди.



16-расм. Динамометр:

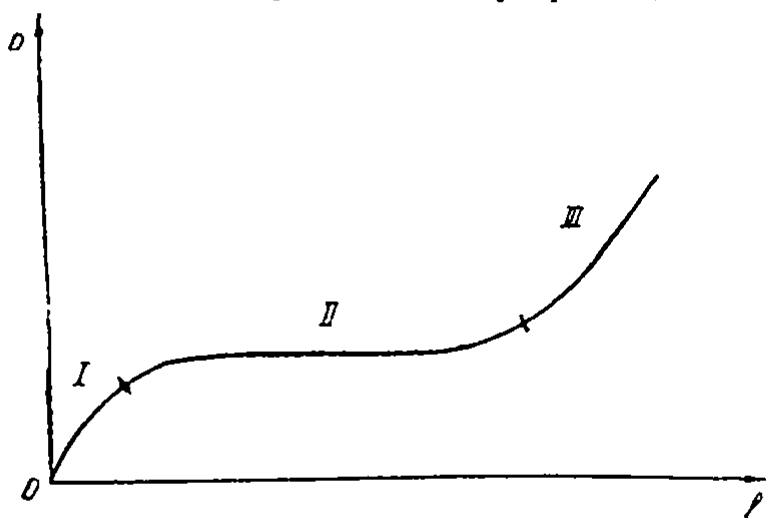
1 — индикатор; 2 — эластик пружина; 3 ва 4 — устки ва остки қисқичлар; 5 ва 6 — чўзилишни кўрсатувчи шкалалар; 7 — мотор.

Олинган натижалар қуйидагидек жадвалга ёзиб борилади.

Полимернинг механик хоссаларни ўлчаш натижалари

Тартиб номери	Намуна-нинг кенглиги, см	Намуна-нинг қалинлиги, см	Намуна-нинг узунлиги, см	Ўлчаш вақти, сек	Намуна-нинг чўзилиши, см	Индикаторнинг кўрсатиши	Қувват, кг	Текшириш температураси, °С
1	0,5	0,01	1,0	5	<i>a</i>	n_1	p_1	20°
2	0,5	0,01	1,0	1,0	<i>b</i>	n_2	p_2	20°

Олинган натижалар асосида полимернинг чўзилиш графиги тузилади. Бунинг учун ординаталар ўқига намунани чўзиш учун сарфланган қувват, абсциссалар ўқига эса намунанинг ҳар бир қувватга тўғри келувчи умумий чўзилиши қўйилади. Натижада 17-расмдаги график ҳосил бўлади.



17-расм. Полимернинг чўзилиш графиги.

Кристалл ҳолатдаги полимерларда графикнинг I қисмидан II қисмига ўтиш кескин бўлиб, III қисмининг баландлиги рекристалланиш қувватини кўрсатади. Олинган натижалар ва чизилган графиклар асосида полимернинг механик хоссалари аниқланади.

а) Полимерни узиш учун сарф қилинган қувват полимернинг мустаҳкамлиги деб аталади ва қўйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$P = \frac{\rho}{n \cdot d};$$

бу формулада:

P — полимернинг узилишга мустаҳкамлиги, $кг/см^2$ ҳисобида;

ρ — намунани узишга сарфланган куч, $кг$ ҳисобида;

n — намунанинг кенглиги, $см$ ҳисобида;

d — намунанинг қалинлиги, $см$ ҳисобида.

б) Полимер намунаси узилгунча чўзилишининг дастлабки узунлигига нисбати полимернинг нисбий чўзилиши деб аталади ва қўйидаги формуладан топилади:

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

бу формулада:

l — полимернинг нисбий чўзилиши, $\%$ ҳисобида;

l_1 — намунанинг узилиш олдидаги узунлиги, $см$ ҳисобида;

l_0 — намунанинг дастлабки узунлиги, $см$ ҳисобида.

в) Полимер намунаси узилгандан кейинги чўзилишининг дастлабки узунлигига нисбати полимернинг пластик чўзилиши деб аталади ва қўйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

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

бу формулада:

θ — полимернинг пластик чўзилиши, $\%$ ҳисобида;

Δl — намунанинг дастлабки ва узилгандан кейинги узунликлари орасидаги фарқ, $см$ ҳисобида;

l_0 — намунанинг дастлабки узунлиги, $см$ ҳисобида.

г) Полимер намунасига таъсир этувчи кучнинг шу кучни бериш вақтида намунанинг чўзилишига нисбати полимернинг эластиклик модули деб аталади ва қуйидаги формуладан топилади:

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

бу формулада:

E — полимернинг эластиклик модули, $кг/см^2$ ҳисобида;

P — намунага берилган куч $кг/см^2$ ҳисобида;

l — намунага P куч берилган вақтдаги нисбий чўзилиш.

Эластиклик модули полимернинг чўзилиш графигидаги 1 участкада ҳисобланади, бу вақтда чўзилиш Гук қонунига бўйсунди.

д) Полимер намунасининг чўзилиш вақтида рекристалланиши учун сарфланган куч полимернинг рекристалланиш кучи деб аталади ва қуйидаги формуладан топилади:

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

бу формулада:

σ — полимернинг рекристалланиш кучи, $кг/см^2$ ҳисобида;

P — намунанинг рекристалланиши учун сарфланган куч, $кг$ ҳисобида;

n — намунанинг кенглиги, $см$ ҳисобида,

d — намунанинг қалинлиги, $см$ ҳисобида.

ПОЛИМЕРНИНГ ШИШАЛАНИШ ВА ҚОВУШОҚ-ОҚУВЧАНЛИК ТЕМПЕРАТУРАЛАРИНИ В. А. КАРГИН ТАРОЗИСИДА ТЕКШИРИШ

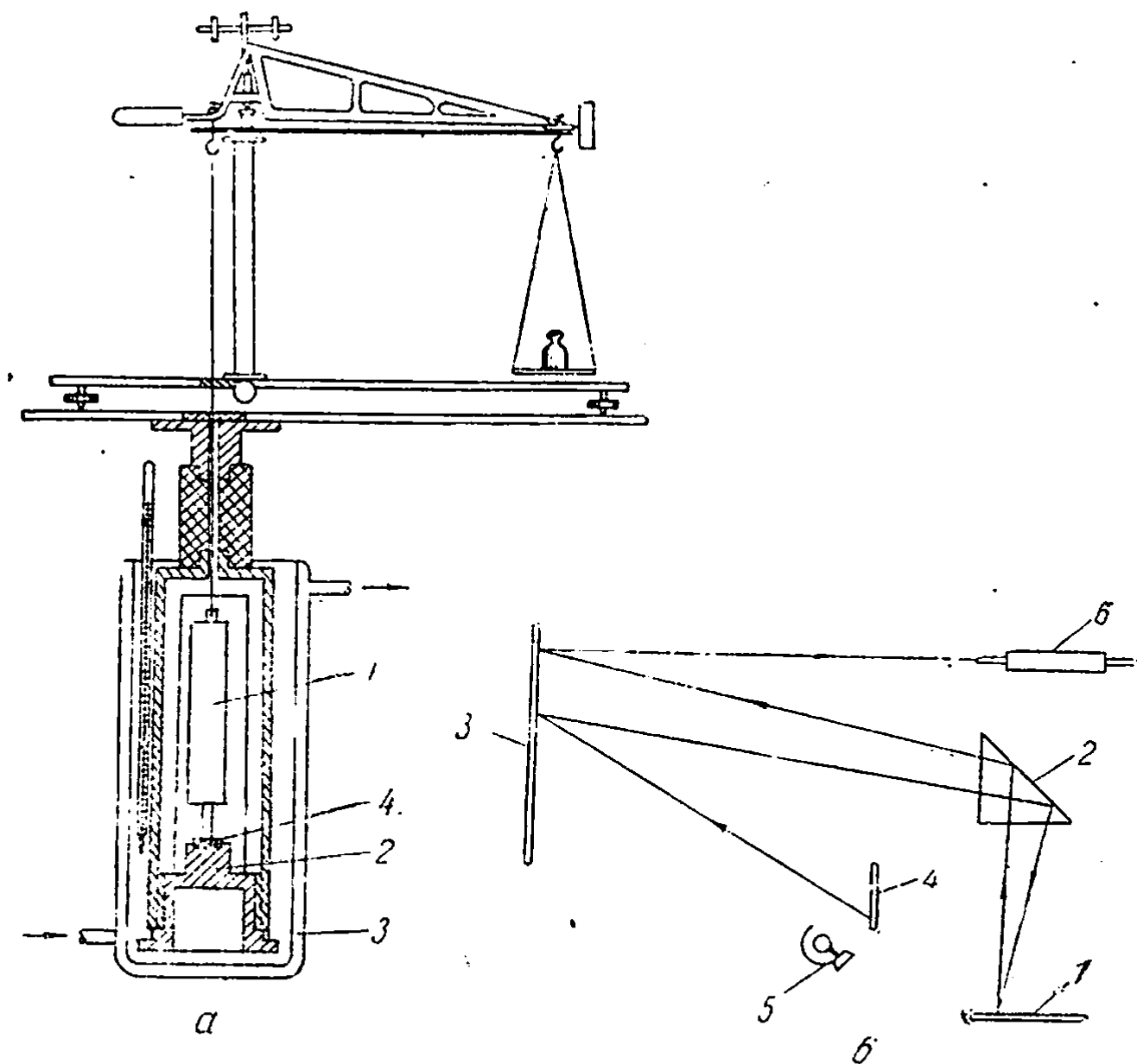
Бу усул температуранинг кўтарилиши билан полимернинг деформацияланиш хусусияти ортишини ўрганишга асосланган.

В. А. Каргин тарозиси елкаларининг нисбати 1:10 бўлган аналитик тарозидир (18-расм, а). Тарозининг бир палласи ўрнига иссиқда жуда кам чўзиладиган ингичка сим қўйилган бўлиб, унинг учига тош (1) боғланган. Тарозининг иккинчи палласига ҳам тошлар қўйидиб, тарози мувозанатга келтирилган. Полимернинг тугмача шаклида қилиб олинган намунаси (4) винт билан ҳаракатлантирилувчи столча (2) га ўрнатилиб, унинг устига тош (1) туширилади. Сўнгра тарозининг елкалари мувозанатга келтирилади. Столча (2) намуна (4) билан бирга термостат (3) га урнатилади ва термостат минутига $1^\circ C$ тезлик билан қиздирилади.

Намунанинг қалинлиги $2,8 \pm 0,02$ мм, диаметри эса 10 мм бўлади. Намунанинг деформацияланиш хусусияти тарози ёнига қўйилган оптик конструкция (18-расм, б) ёрдамида аниқланади. Конструкция тарози елкасига ўрнатилган кўзгу (1), оптик приз-

ма (2), қайтаргич (3), шкала (4), ёритгич (5) ва кўриш труба-
си (6) дан иборат. Деформация қўйидагича ўлчанади:

Елкалари мувозанатда турган тарозидаги тош (1) столча
(2) устига туширилади ва шкаланинг кўрсатиши труба орқали
аниқланади. Сўнгра тарозининг иккинчи палласидан 5 г тош
олиб қўйилади. Натижада тарози елкасидаги кўзгу ўз ҳолатини.



18-расм. В. А. Каргин тарозиси:

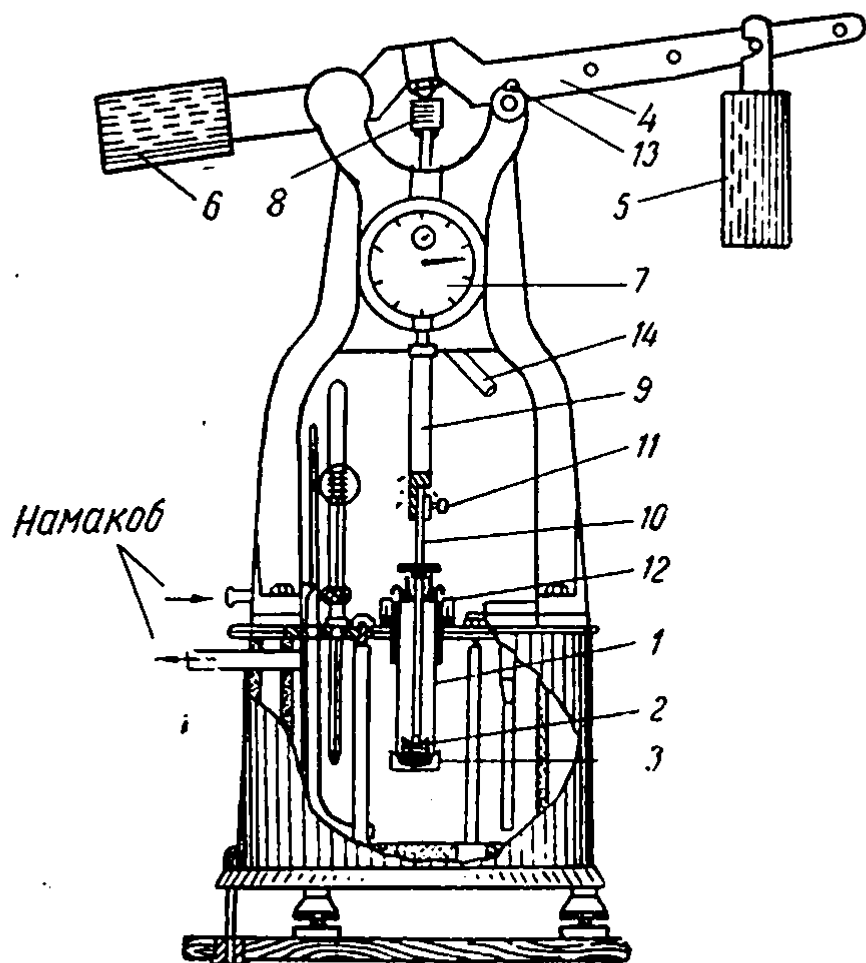
a — асбобнинг схемаси: 1 — тош; 2 — буралувчи столча; 3 — термостат; 4 — полимер намунаси;
б — оптик қисмининг схемаси: 1 — кўзгу; 2 — призма; 3 — қайтаргич; 4 — шкала;
5 — ёритгич; 6 — қуриш трубкаси.

маълум бурчакка ўзгартиради ва трубада шкаланинг бошқа
қисми кўринади. Намуна деформациясининг қийматига қараб,
трубада шкаланинг сурилиши ҳар хил бўлади. Тош намуна
устига туширилгандан 10 сек ўтгач труба орқали шкаланинг
кўрсатиши аниқланади. Шкаланинг палладан 5 г тош олингунча
ва олингандан кейинги кўрсатишлари фарқи намунанинг дефор-
мациясига пропорционал бўлади.

Температура 2—5°C ўзгартирилиб, деформацияни ўлчаш яна такрорланади. Ҳар қайси температурага тўғри келган деформациялар ҳисобланиб, натижада полимернинг термомеханик графиги чизилади. График 2-расмда кўрсатилган шаклда бўлади, бу графикдан фойдаланилиб, полимернинг шишаланиш ва қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтиш температураси топилади.

КОНСИСТОМЕТР ЁРДАМИДА ТЕРМОМЕХАНИК ГРАФИКНИ ЧИЗИШ

Консистометр (19-расм) термостатдан иборат бўлиб, унинг ичида намуна (2) солинадиган стакан (1), оғир тош (5), посанги (6), осиб қўйиладиган даста (4) ва индикатор (7) жойлашган. Индикатор консистометрнинг қаршисига ўрнатилган.



19-расм. Консистометр:

1 — стакан; 2 — намуна; 3 — идишча; 4 — даста; 5 — тош; 6 — посанги; 7 — индикатор; 8 — қалпоқча; 9 — тутғич; 10 — стержень; 11 — винт; 12 — йўналтирувчи най; 13 — планка; 14 — индикатор арретири.

Полимер намунаси цилиндр шаклида бўлиб, унинг диаметри 11,28 мм, баландлиги эса 10 мм дир. Бу намуна юқори температурада махсус қолин ёрдамида пресслаш ёки полимер блокдан арралаб олиш йўли билан тайёрланиши мумкин. Намуна стакан (1) ичига ўрнатилган махсус идиш (3) га жойлаштирилади.

Консистометрда ҳосил бўладиган оғирлик 0,075 дан 75 кг/см² гача ўзгаради. Оғирлик намунага қалпоқча (8), тутқич (9) ва учи текис юзали стержень (10) орқали берилади. Улар винт (11) билан ўзаро бириктирилган.

Стержень (10) стаканнинг ўртасига най (12) воситасида тўғриланади. Ўлча ш олдидан намуна термостатда 15 минут сақланади. Шундан кейин тутқич планка (13) сурилиб, даста тошсиз қалпоқча (8) устига туширилади. Сўнгра арретир (14) очилиб, стержень (10) намуна устига оҳисталик билан қўйилади. 10 сек ўтгач индикатор (7) дан ноль нуқта (l_0) аниқланади. Шундан кейин даста ёрдамида стержень кўтариб қўйилади ва керакли тош осиб қўйилади-да, юқорида кўрсатилган иш такрорланиб, иккинчи нуқта (l) аниқланади. Индикатор кўрсатишларининг фарқи ($l - l_0$) деформацияни билдиради. Термомеханик график чизиш учун температура 5°C оширилиб, ўлча ш бир неча марта такрорланади (температуранинг оширилиш тезлиги минутига 1°C бўлиши керак). Одатда, намунага таъсир этувчи куч 5 кг/см² бўлади. Лекин полимер қаттиқроқ бўлса, кучни ошириш керак. Олинган натижалар асосида Δl нинг температурага боғлиқлик графиги чизилади. Графикдаги бурилишлар полимернинг шишаланиш ва оқиш температурасини кўрсатади.

ЮМШАШ ТЕМПЕРАТУРАСЕНИ АНИҚЛАШ

Юмшаш температурасини аниқлашнинг жуда кўп қўлланиладиган иккита усули бор. Бу усуллардан бири „ҳалқа ва шар“ усули, иккинчиси эса Кремер — Сарнов усулидир. Иккала усулда ҳам маълум шаклдаги идишчалардаги полимер намунаси термостатда секин-аста қиздирилади. Намунани қиздириш вақтида унга маълум қийматдаги куч таъсир эттирилади. Намуна кўзга кўринарли даражада деформацияланган температура полимернинг юмшаш температураси деб олинади. Лекин амалда топилган бу температура нисбий бўлиб, унинг қиймати тажриба олиб бориш йўлларига боғлиқдир. Одатда „ҳалқа ва шар“ усулида топилган юмшаш температураси Кремер — Сарнов усулидагидан 10°C чамаси ортиқ чиқади.

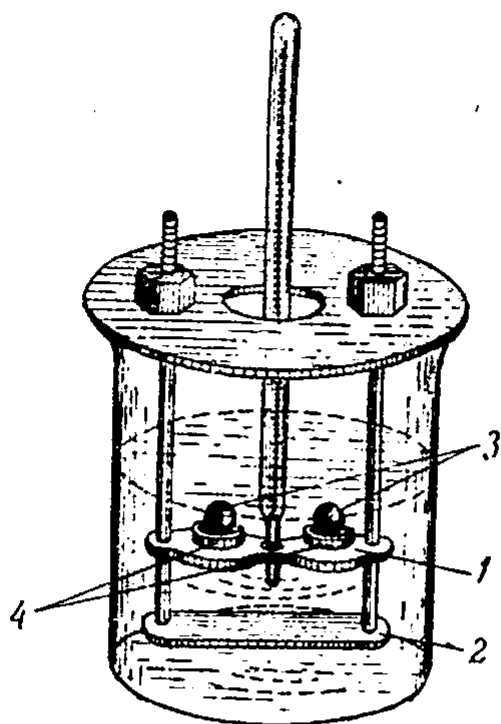
Шуни ҳам эслатиб ўтиш керакки, бу усулларда молекуляр оғирлиги унча катта бўлмаган чизиқли ва тармоқланган полимерларнинг юмшаш температураси аниқланади, чунки полимер молекуляр оғирлигининг ортиши билан унинг суюқ ҳолга ўтиш имконияти камаяди. Тўрсимон полимерлар эса суюқланмайди ва, шунинг учун, уларнинг юмшаш температурасини бу усулларда аниқлаб бўлмайди.

„Ҳалқа ва шар“ усули. Бу усулда ишлатиладиган асбоб бири иккинчисининг ичига тушадиган иккита стакандан иборатдир. Ташқи стакан термостат родини ўйнайди. Унинг баланд-

лиги 15 см ва диаметри 12 см бўлиб, ичига 5 см баландликда қилиб глицерин солинади. Иккинчи стаканнынг диаметри 9 см бўлиб, ичига латунь штатив ўрнатилган (20-расм). Унинг ости ва устига пластинкалар ёпиштирилган. Устки пластинка (1) да учта тешикча бор, бу тешикчаларнинг иккитасига ҳалқалар (4) ва биттасига термометр ўрнатилади. „Ҳалқалар“ устида эса „шар“лар (3) туради. Остки пластинка (2) шар тушганда стакан синиб кетмаслиги учун қўйилган. Шарларнинг оғирлиги 3,45—3,55 г ва диаметри 9,53 мм. Ҳалқанинг ички диаметри 15,875 мм, баландлиги 6,35 мм ва йўғонлиги 2,25 мм. Пластинкалар қўндирилган штатив латунь қопқоққа бириктирилган. Пластинкадаги ҳалқаларнинг ораси 2,54 см.

Намуна тайёрлаш учун ҳалқалар текис юза устига қўйилиб, ичига суюқлантирилган полимер қўйилади. Агар полимер тошиб кетса, ортиқчаси иситилган пичоқ билан кесиб ташланади. Сўнгра совиган полимер устига шар қўйилиб, ҳалқа устки пластинка (1) га жойлаштирилади. Штатив глицерин ҳаммомига солиниб, минутига 1°С тезлик билан қиздирилади. Полимер суюқланган вақтда шар осилиб, остки пластинкага тегади. Ана шу температура полимернинг юмшаш температураси бўлади.

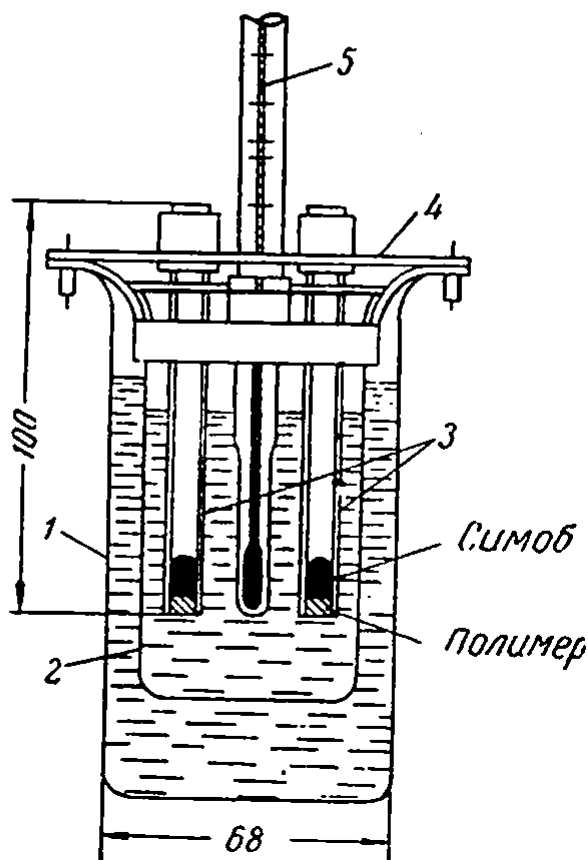
Кремер — Сарнов усули. Бу усулда ишлатиладиган асбоб ҳам бири иккинчиси ичига тушувчи стакандан иборат (21-расм). Ташқи стакан (1) глицерин ҳаммоми вазифасини ўтайди. Ички стаканда 6 мм диаметрли иккита най (3) ва термометр (5) бор, улар металл диск (4) га ўрнатилган. Полимер чинни товоқчада суюқлантирилиб, диаметри 8 мм, узунлиги эса 5 мм шиша найга қўйилади. Бунинг учун найнинг бир томони текис юзага қўйилиб, иккинчи томонидан суюқ полимер қўйилади. Полимер совутилиб, узунлиги 10 см бўлган иккинчи шиша найга резина воситасида уланади. Сўнгра полимер устига 5 г симоб солиниб, стакандаги термометр ёнига жойлаштирилади. Асбоб асбест қоғози устига қўйилиб, минутига 1—2° С тезлик билан қиздирилади. Температура маълум даражага борганда, полимер юмшайди ва унинг устидаги симоб ўз оғирлиги таъсирида стакан тубига тушади. Бу температура полимернинг юмшаш температураси бўлади.



20-расм. Юмшаш температура-сини аниқлаш учун ишлатиладиган „ҳалқа ва шар“ асбоби:

1 — устки пластинка; 2 — остки пластинка; 3 — шарлар; 4 — ҳалқалар.

Полимернинг юмшаш температураси, юқорида айтиб ўтилган усуллардан ташқари, металл қопланган электр плитада ҳам аниқланиши мумкин. Бу усулда, майдаланган полимердан 1 г олиниб, плита устига қўйилади-да, қиздирилади. Плитага махсус тешик қилинган бўлиб, бу тешикдан термометр ўтказиб, плитанинг температурасини ўлчаш мумкин.



21-расм. Юмшаш температурасини аниқлаш учун ишлатиладиган Кремер — Сарнов асбоби:

1 — ташқи стакан; 2 — ички стакан;
3 — найлар; 4 — диск; 5 — термометр.

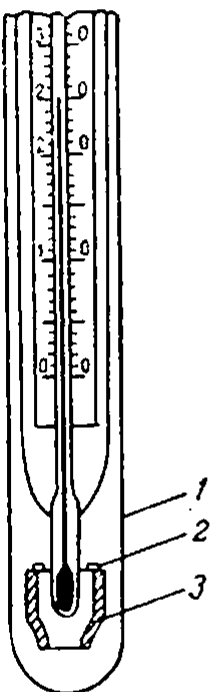
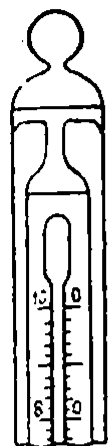
пробиркага жойлаштиришда бу пробирка тубида озгина бўш жой қолдириш керак. Иккинчи пробирка глицерин ҳаммомида қиздирилади.

Иш бошладан олдин, суюқлантирилган полимерни биринчи пробиркага қўйиб, унинг ичига термометр жойлаштирилади. Намуна қотгандан кейин асбоб йнғилади ва глицерин ҳаммомида қиздирилади. Маълум температурада полимер суюқланиб, пробирка остидаги тешикдан томчи ҳолида туша бошлайди, ана шу температура полимернинг томчиланиш температураси бўлади.

Полимернинг иссиққа чидамлилигини аниқлаш. Полимернинг маълум куч таъсирида кўринарли даражада эгилиш температураси унинг иссиққа чидамлилиги деб аталади. Иссиққа чидамlilik Мартенс асбобида аниқланади (23-расм).

Стул устига бириктирилган плитага ўрнатилган учта қисқич (1) га призма шаклидаги полимер (2) қисиб қўйилади.

Намунанинг узунлиги 120 мм, кенглиги 15 мм ва қалинлиги 10 мм бўлиши керак. Устки қисқич узун стерженга ўрнатилган бўлиб, бу стерженга сурилувчи тош (4) кийдирилган, шу стерженнинг иккинчи учига яқин жойга шкалани кўрсатувчи иккинчи стержень (5) ўрнатилган.



22-расм. Томчилаш температурасини аниқлаш асбоби:

- 1 — пробирка;
- 2 — гильза;
- 3 — идишча;

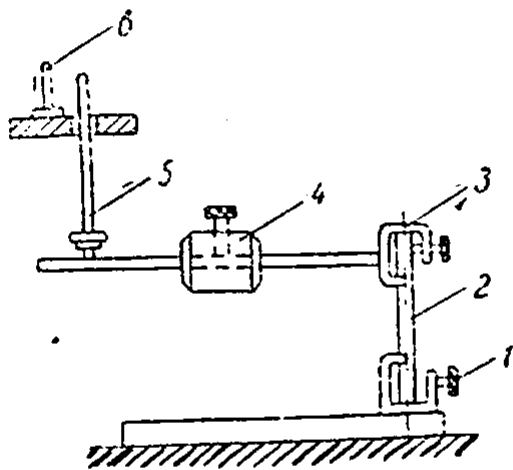
Кўрсаткич стержень (5) нинг учи шкала бўйлаб ҳаракатланиб, намунанинг қанча букилганини кўрсатади. Намунани қисқичларга ўрнатишда улар вертикал ҳолда, стержень эса горизонтал ҳолда бўлиши зарур. Иш бошлаш олдидан кўрсаткич стержень (5) нинг учи шкаланинг бошланиш нуқтасига келтирилади. Асбоб термостатга жойлаштирилади, бунда кўрсаткич стерженнинг учи термостатдан чиқиб, шкаланинг бошланиш нуқтасида туриши керак. Температуранинг кўрсатувчи термометр намунадан 25 мм узоқликда туриши лозим.

Термостатни бир меъёрда, соатига 60° С тезлик билан иситиш керак. Сурилувчи тошни стерженнинг шундай жойига келтириш керакки, бунда намуна кўндаланг кесимининг 1 см² юзига 50 кг эгувчи куч тўғри келадиган бўлсин. Термостат секин-аста қиздирилиб, кўрсаткич учининг шкалада сурилишига қараб турилади. Кўрсаткичнинг учи шкалада 6 мм пастга тушгандаги температура полимернинг иссиққа чидамлилиги температураси бўлади.

Агар намуна 6 мм дан кам деформацияда синиб кетса, иссиққа чидамлилиги температу-

раси сифатида унинг синиш олдидаги температураси олинади.

Полимернинг сув шимувчанлигини аниқлаш. Узунлиги 120 мм, кенглиги 15 мм ва қалинлиги 10 мм дан бўлган уч дона намуна олиниб, бу намуналар 50°С да 1 сутка қуритилади (баъзи полимерлар 105—110°С да қуритилади). Сўнгра тарозидан тортилган намуналар 20° температурали термостатдаги дистилланган сувга солинади. Орадан 24 соат ўтгач, намуналар сувдан олиниб, сирти фильтр қоғоз билан артилади-да, яна



23-расм. Иссиққа чидамлилигини ўлчаш учун ишлатиладиган Мартенс асбоби:

- 1 — остки қисқич; 2 — намуна; 3 — устки қисқич; 4 — сурилувчи тош; 5 — кўрсаткич стержень; 6 — шкала.

гортиб кўрилади. Полимернинг сув шимувчанлиги қуйидаги тенгламадан топилади:

$$B = \frac{P_2 - P_1}{F};$$

бу тенгламада:

B — полимернинг сув шимувчанлиги, $г/дм^2$ ҳисобида;

P_1 — намунанинг дастлабки оғирлиги, $г$ ҳисобида;

P_2 — намунанинг 24 соат сувда тургандан кейинги оғирлиги, $г$ ҳисобида;

F — намунанинг умумий юзи, $дм^2$ ҳисобида.

Одатда, учта намуна текширилиб, уларнинг ўртача қиймати олинади.

ПОЛИМЕРНИ ЎРГАНИШНИНГ ХИМИЯВИЙ УСУЛЛАРИ

Полимерларнинг сифат анализи. Химиявий усуллардан фойдаланиб, полимерларнинг таркиби, функционал группаси, табиати ва тармоқланиши аниқланади. Бунинг учун, биринчи гада, полимер таркибидаги ўзига хос хусусиятли атом ва атомлар группаси аниқланади. Полимерларни химиявий анализ қилиш учун, дастлаб, улар чет модда ва қўшимчалардан тозаланиши зарур. Сўнгра, полимернинг тахминий таркибини билиш мақсадида уни газ алангасида ёндириб кўриш ҳам мумкин. Полимер намунасининг қандай алангаланишига қараб, унинг қандай полимер эканлиги ҳақида бир фикрга келиш мумкин. Баъзи полимерларнинг алангадаги хоссалари 3-жадвалда келтирилган:

3-жадвал

Моддаларнинг алангадаги хоссалари

Алангада бўладиган ўзгариш	Аланганинг ранги	Чиқаётган ҳид	Қайси полимер бўлиши мумкинлиги
Ўз шаклини сақлайди ва ёнмайди	—	Формальдегид ва аммиак ҳиди	Мочевина-формальдегид смоласи
	—	Ўткир балиқ ҳиди	Меламин-формальдегид смоласи
	—	Фенол ва формальдегид ҳиди	Фенол-формальдегид смоласи
Ёнмайди, лекин парчаланаяди	—	Ўткир ҳид	Политетрафторэтилен
Ёнади, лекин алангадан олинса, ўчиб қолади	Аланганинг остида кўк зона	Ўткир ҳид	Полихлорпрен

Алангада бўладиган ўзгариш	Аланганинг ранги	Чиқаётган ҳид	Қайси полимер бўлиши мумкинлиги
		Водород хлориднинг ўткир ҳиди	Поливинил хлорид
		Ўткир ҳид чиқади	Поливинилиденхлорид
		Куйган сут ҳиди	Казеин
Ёнаётганда эрийди	Сарғиш-яшил, алангада учқунлар чиқади	Сирка кислота ҳиди	Ацетилцеллюлоза
Алангадан олинганда ҳам ёнади	Оқ, тез ёнади	Камфора ва азот оксидлари ҳиди	Целлюлоид ва нитроцеллюлоза
	Ҳаво ранг, усти оқ	Гул ва мева ҳиди	Полиметакрилат
		Кучсиз формальдегид ҳиди	Поливинил формаль
		Ёнган ёғ ҳиди	Поливинил бутираль
	Яшил	Куйган резина ҳиди	Резина, эбонит
	Аланга атрофи кип-қизил	Сирка кислота ҳиди	Поливинил ацетат
	Оч сарғиш, алангада учқунлар чиқади	Бутил кислота ҳиди	Целлюлоза ацетобутират
	Оч сарғиш, аланга тутайди	Гул ҳиди	Полистирол
		Ёнган қоғоз ҳиди	Целлюлоза
	Аланга атрофи сарғиш-яшил	Ёқимлироқ ҳид	Этилцеллюлоза

Сўнгра 3-жадвалдаги тахминий анализларга асосланиб, полимердаги атом ёки атомлар группаси химиявий анализ қилинади.

Азотни аниқлаш. Қуруқ пробиркага бир хил миқдорда полимер ва калий солинади-да, аралашиб кетгунча қиздирилади. Натижада, полимер билан калий орасида реакция бориб, калий цианид ҳосил бўлади. Иссиқ пробирка стакандаги сувга оқисталик билан туширилади. Пробирка синади-да, ичидаги қотишма сувда эриб кетади. Эритмадан озгина олиниб, унинг устига темир сульфат ва темир хлорид эритмаларидан бир неча томчи ва хлорид кислотанинг 10% ли эритмасидан озгина қўшилади. Полимерда азот бўлса, эритма кўкаради ва бир оздан сўнг берлин зангори чўкади.

Олтингугуртни аниқлаш. Қуруқ пробиркага бир хил миқдорда полимер ва натрий солинади-да, қотишма ҳосил бўлгунча очиқ алангада қиздирилади. Иссиқ пробирка стакандаги сувга солинса, пробирка синади-да, қотишма сувда эриб кетади. Ҳосил бўлган эритмага қўрғошин ацетат эритмасидан солинади. Агар полимер таркибида олтингугурт бўлса, қора чўкма — қўрғошин сульфид ҳосил бўлади.

Галлоидларни аниқлаш. Полимер таркибида галлоид бор-йўқлигини бир неча усулда аниқлаш мумкин.

а) Мис (II)-оксид қўшилган озгина полимер платина сими учида қиздирилади. Полимер таркибида галлоид бўлса, аланга яшил тусга киради.

б) Азоти аниқланган эритмадан озгина олиб, унинг устига нитрат кислотанинг 10% ли эритмаси билан кумуш нитратнинг 10% ли эритмасидан озгина қуйилади. Унинг таркибида галлоид бўлса, паға-паға чўкма ҳосил бўлади.

в) Пробиркага 0,2 г полимер ва 0,5 г химиявий тоза кальций оксид солиниб, очиқ алангада қиздирилади. Қизиган пробирка стакандаги 10 мл сувга туширилади. Пробирка синиб, унинг ичидаги қотишма озгина нитрат кислотада эрийди. Эритма филтрлаб олиниб, унинг устига кумуш нитрат эритмаси қуйилса, паға-паға чўкма ҳосил бўлади; бу ҳодиса полимер таркибида галлонд борлигини билдиради.

Бром ва йодни аниқлаш. Пробиркага озроқ полимер ва озроқ натрий солиниб, улар қиздирилади ва қизиган пробирка сувга ботириб синдирилади-да, унинг ичидаги эритма олинади (олтингугурт ва азот аниқлангандаги каби). Бу эритмага озгина сульфат кислота қуйилиб, учдан бир қисми қолгунча буғлатилади. Эритма ажратиш воронкасига солиниб, унинг устига уч томчи нитрозил сульфат кислота ва 5 мл углерод сульфид қуйилади.

Полимер таркибида йод бўлса, эритма қизил тусга киради. Агар эритма қизармаса, бром аниқланиши керак. Бунинг учун ажратиш воронкасида углерод сульфид ажратиб олиниб, эритма думалоқ колбага қуйилади. Колба қийшайтирилиб, унинг ичига 0,7 г калий бихроматдан 0,7 г, сульфат кислотанинг 10% ли эритмасидан эса 6 мл солинади. Колбанинг оғзини сув билан

чайиб, колба ичига бир неча бўлак ғовак кесак солинади ва эритма қаттиқ қайнатилади. Полимер таркибида бром бўлса, колбанинг оғзига бир бўлак флуоресцеин қоғози қўйилганда, қоғоз пушти тусга киради.

Фторни аниқлаш. Тик вазиятда маҳкам ўрнатилган пробиркага бир бўлак натрий ва озгина полимер солиниб, пробирка алангада қиздирилади. Пробиркадаги натрий парчалангандан кейин яна озгина полимер солинади ва пробирка қизаргунча очиқ алангада қиздирилади. Пробирка совутилиб, унинг ичида қолган натрийни эритиш учун 1 мл этил спирт қўйилади. Сўнгра пробирка яна қиздирилади-да, қизиган пробирка 20 мл сувли стаканга солиб синдирилади. Стакан ичидаги суюқлик қайнатилади-да, сўнгра филтрланади. Филтрланган эритма рангсиз бўлиши керак. Эритмада фтор борлигини қўйидаги икки усул билан аниқлаш мумкин.

а) 4 мл эритмага озгина сирка кислота қўшилиб, 1 минут қайнатилади ва унга кальций хлориднинг тўйинган эритмасидан 2—5 томчи қўшилади. Эритма бир неча соат сақланади. Полимер таркибида фтор бўлса, эритма қуюқлашиб, кальций фторид ҳосил бўлади.

б) 2 мл эритмага озгина сирка кислота қўшилиб, суюқлик қиздирилади. Эритманинг бир томчиси цирконий-ализарин қоғозига томизилади. Агар қоғозда сариқ доғ ҳосил бўлса, полимер таркибида фтор бор дейиш мумкин.

Кремнийни аниқлаш. Полимер намунаси сода ёки поташ билан аралаштирилиб, платина тигелда қаттиқ қиздирилади. Агар платина тигель бўлмаса, сода билан натрий пероксид аралашмаси никель тигелда ҳам қиздирилиши мумкин. Ҳосил бўлган қотишмага хлорид кислота эритмаси қўйилади. Ҳосил бўлган эритма чинни косачага солиниб, қуригунча буғлатилади. Сўнгра, чўкмага бир неча мл хлорид кислота қўшилади. Чўкмадан озгинаси филтр қоғозга олиниб, унга метилен кўкининг 10 процентли сирка кислотадаги 0,1% ли эритмаси сепилади. Чўкма сувда яна ювилади. Агар полимерда кремний бўлса, чўкма тўқ кўк тусга киради.

Фосфорни аниқлаш. Никель тигелга 0,05 г полимер, 2 г сода ва 3 г натрий пероксид солиниб, яхшилаб аралаштирилади. Тигель олдин аста-секин, сўнгра эса 10 минут давомида қаттиқ қиздирилиб, аралашма суюқлантирилади. Шундан кейин у сувда эритилиб, филтрланади-да, унга нитрат кислота қўшилади. Иссиқ эритмага аммоний молибдат эритмаси қўйилганда сариқ чўкма ҳосил бўлса, полимер таркибида фосфор бор дейиш мумкин.

Юқорида баён этилган сифат анализи натижасида полимернинг таркибини тахминан айтиш мумкин. 4-жадвалда бунга бир неча мисол келтирилган.

Полимерни таркибидаги азот, галлоид, олтингугурт ва бошқа элементларга қараб аниқлаш

Топилган элемент	Бўлиши мумкин бўлган полимер	Топилган элемент	Бўлиши мумкин бўлган полимер
Фақат хлор	Поливинилхлорид, хлорпрен, поливинилиден хлорид, полихлорстирол	Фақат олтингугурт	Резиналар
		Азот ва олтингугурт	Тиомочевина-формальдегид смоласи
Фақат фтор	Политетрафторэтилен	Азот, хлор ва фосфор	Полифосфор нитрилхлорид
Фақат азот	Нитроцеллюлоза, полиакрилонитрил ва унинг сополимерлари, полиамидлар, мочеви-на ва меламина формальдегид смолалари	Фақат кремний	Кремний-органик бирикмалар

ОРГАНИК МОДДАЛАР ВА ФУНКЦИОНАЛ ГРУППАЛАРНИ АНИҚЛАШ

Фенолни аниқлаш. Фенол, асосан, фенолформальдегид смолалари таркибида бўлади. Уни уч хил усул билан аниқлаш мумкин.

I. Пробиркага 5,0 г полимер солиниб, пробирка оғзи шиша най ўтказилган пробка билан бекитилади-да, найнинг иккинчи учи дистилланган сувли бошқа бир пробиркага туширилади. Намуна солинган пробирка очиқ алангада қиздирилади. Смола парчаланаяди, ажралиб чиққан моддалар эса сувда эрийди. Эритмада фенол борлигини қуйидаги йўллар билан билиш мумкин:

а) эритма ишқорий қилиниб, сўнгра совутилади-да, унинг устига фенол диазонийнинг хлорид кислота тузи қўшилади. Агар эритмада фенол бўлса, қизғиш рангдаги чўкма — оксизобензол ҳосил бўлади;

б) эритмага темир (III)-хлорид қўшилади; агар эритмада фенол булса, эритма бинафша тусга киради.

II. Пробиркага 1 г полимер, 1 г фталъ ангидрид ва 3 томчи сульфат кислота солиб қиздирилади. Ҳосил бўлган тўқ қўнғир тусдаги қотишма совутилади ва сув билан суюлтирилиб, унга ишқорнинг 10% ли эритмаси қўшилади. Полимерда фенол бўлса, фенолфталеин ҳосил бўлиб, эритма қизаради.

Агар эритманинг ўзи рангли бўлса, у яна суюлтирилиб, хлорид кислота қўшилади. Шунда қизил ранг ўчса, эритмада фенол бор дейиш мумкин.

III. Пробиркага тиниқ миллан реактивидан 1 мл ва кичик бир бўлак полимер солиниб, аралашма қиздирилганда эритма қизарса, намунада фенол бор дейиш мумкин. Миллан эритмаси тайёрлаш учун 10 г симоб 10 г нитрат кислотада эритилиб, унга 20 мл сув қўшилади.

Фталатларни ва фталъ ангидридни аниқлашнинг ҳам бир неча усуллари бор.

а) Пробиркага 0,2 г полимер, 0,4 г тоза резорцин ва 1 мл концентрланган сульфат кислота солинади. Аралашма қайнагунча қиздирилади, сўнгра совутилиб, дистилланган сувда эритилади. Эритмага олти ҳисса сув қўшилади ва ишқорий муҳит ҳосил қилинади. Натижада сарғиш-яшил тусда товланиб турадиган флуоресцин ҳосил бўлади.

б) Пробиркага 1 г полимер, 2 г тоза фенол ва 1 мл сульфат кислота солиниб, очиқ алангада қиздирилади. Пробиркада ҳосил бўлган қўнғир тусли қотишма совутилиб, дистилланган сувда эритилади ва натрий гидроксид эритмаси билан нейтралланиб, кучсиз ишқорий муҳит ҳосил қилинади. Полимерда фталъ ангидрид бўлса, эритма пушти рангга киради.

в) Пробиркага 3 г полимер ва 1 г қуруқ борат кислота солиниб, аралашма очиқ алангада қиздирилади. Қотишма совутилиб, 50 мл дистилланган сувда эритилади. Чўкма устига натрий гидроксиднинг 10% ли эритмасидан қуйиб, ишқорий муҳит ҳосил қилинади. Полимерда фталъ кислота қолдиғи бўлса, кучли флуоресценция кузатилади.

Мочевинани аниқлаш. а) Пробиркага 1 г полимер ва натрий нитритнинг хлорид кислотасидаги эритмасидан 5 мл қуйиб, аралашма қиздирилади. Натижада мочевина звеноси азот ва карбон кислотага парчаланadi.

Азот ва карбон кислота одатдаги сифат анализи ёрдамида аниқланади.

б) Полимер пробиркага солиниб, парчалангунча қиздирилади. Сўнгра сувда эритилиб, филтрдан ўтказилади. Филтратга натрий гидроксид эритмаси қўшиб, ишқорий муҳит ҳосил қилинади. Эритмага мис сульфат эритмасидан 1—2 томчи қўшилганда қизил-бинафша ранг ҳосил бўлса, полимерда мочевина бор дейиш мумкин.

Анилинни аниқлаш. Анилин-формальдегид смоласи ҳамда анилин қўшиб модификацияланган фенол-формальдегид смоласининг парчаланиши натижасида анилин ажралиб чиқади. Анилинни аниқлаш учун полимер тўла парчаланиши керак.

Пробиркага 5 г полимер солиниб, пробирка оғзи шиша най ўтказилган пробка билан бекитилади-да, найнинг иккинчи учи

5 мл сувли колбага туширилади. Пробирка очиқ алангада, полимер тўла парчалангунча қиздирилади. Парчаланиш натижасида ажралиб чиққан анилин колбадаги сувда эрийди. Эритмада анилин борлиги қуйидагича аниқланади.

а) Пробиркага 1 мл эритма ва калий бихроматнинг 10% ли сульфат кислотадagi эритмасидан 2 мл қуйилади. Эритмада анилин бўлса, бу эритма олдин кўк, кейин эса қора тусга киради.

б) Пробиркага 1 мл эритма ва филтрланган хлорли оҳадан бир неча мл қуйилади. Эритмада анилин бўлса, у бинафша тусга киради.

Формальдегидни аниқлаш. Пробиркага 1 г полимер солиниб, очиқ алангада қиздирилади. Натижада полимер парчаланиб, сувда эрувчан ҳолатга ўтади. Полимерда формальдегид борлиги ана шу эритмадан аниқланади.

а) Пробиркага пирогаллолнинг 1% ли эритмасидан 1 мл, полимер эритмасидан 1—2 томчи ва хлорид кислотадан 2 мл қуйилади. Эритмада формальдегид бўлса, бир неча минутдан сўнг оқ чўкма ҳосил бўлади. Чўкма аввал қизғиш ва охири тўқ қизил тусга киради.

б) Пробиркага полимернинг кичик бўлаги, сульфат кислотанинг 72% ли эритмасидан 2 мл ва бир неча бўлак хромотроп кислота (1,8-диоксинафталин 3,6-дисульфокислота) солиниб, улар аралаштирилади. Пробирка иссиқ (60—70° С ли) сувда 10 мин. иситилади. Шу билан бир вақтда полимер солинмаган контрол тажриба ҳам ўтказилади. Эритмада формальдегид бўлса, 1 соатдан кейин очиқ бинафша ранг ҳосил бўлади. Бу ранг контрол тажрибада ҳосил бўлмаслиги керак.

Ацетальдегидни аниқлаш. а) Полимернинг парчаланиши натижасида ҳосил бўлган моддалар сувда эритилади. Сўнгра шу эритмадан пробиркага 2 мл солиб, унинг устига натрий гидроксиднинг 20% ли эритмасидан қуйилади. Пробиркадаги аралашма қиздирилганда сарғайиб, кейин лойқаланса, полимерда ацетальдегид бор дейиш мумкин.

б) Резорциннинг 0,1% ли эритмасидан 20 миллилитрига полимернинг юқоридаги эритмасидан 20 мл солинади ва 2 мл қуюқ сульфат кислота идиш девори бўйлаб томизилади. Полимерда ацетальдегид бўлса, эритмада оч яшил тусли ҳалқа ҳосил бўлади.

н-бутил ва изобутил альдегидларни аниқлаш. Полимернинг сувдаги концентранган эритмасига хлорид кислотали семикарбазид ва калий ацетат қўшилади. Эритма тиниқ ҳолатга келгунча этил спирт билан суюлтирилади ва бир неча минут чайқатилади. Аралашма кўпроқ турганда ёки сув ҳаммомида иситилганда семикарбазон ажраб чиқади. н-бутил ва изобутил альдегид семикарбазонларининг суюқланиш температураси тегишлича 104°С ва 125°С га тенгдир.

Бензальдегидни аниқлаш. а) Соат ойнасига полимернинг сувдаги эритмасидан битта томизилади. Эритмада бензальдегид бўлса, 15 мин. ўтгач томчи бензой кислота кристаллари билан қопланади.

б) Кумуш нитратнинг аммиакдаги эритмасидан 2 миллилитрига текшириладиган суюқликдан битта томизилади. Бензальдегид совуқда кумуш ионларини қайтаради ва, натижада, кумуш метали ажралиб чиқади.

в) Пробиркага резорциннинг 0,1%ли эритмасидан 2 мл ва текшириладиган полимер эритмасидан 2 мл солинади. Сўнгра пробирка девори бўйлаб, 2 мл қуюқ сульфат кислота қуйилади. Эритмаларда бензальдегид бўлса, сариқ ҳалқалар ҳосил бўлади.

Фурфуролни аниқлаш. а) Пробиркага полимернинг сувдаги эритмасидан ва анилиннинг сирка кислотадаги 30% ли эритмасидан бир неча томчи қуйилади. Эритмада фурфурол бўлса, эритма қизаради.

Стиролни аниқлаш. Полимернинг кичикроқ бир бўлакчаси пробиркага солиниб, пробирка йиғич колбага най ёрдамида туташтирилади. Сўнгра пробирка очиқ алангада қиздирилиб, ҳосил бўлган дистиллят йиғиб олинади. Дистиллят ҳайдалиб, стиролнинг қайнаш температураси ва бошқа хоссалари аниқланади. Бундан ташқари, стиролнинг ҳидини ҳам сезиш мумкин.

Метилметакрилатни аниқлаш. Полимернинг кичикроқ бир бўлаги Вюрц колбасига солиниб, йиғич колбага най воситасида туташтирилади. Полимер қиздирилса, 300—350° С да парчаланиб, ўткир ҳидли метилметакрилат ажралиб чиқади. Ҳосил қилинган моддани қайнаш температурасига қараб билиш мумкин — метилметакрилатнинг қайнаш температураси 100,3° С дир.

Нитробирикмаларни аниқлаш. Дифениламин кристалларидан бир нечаси 90% ли сульфат кислотанинг 1 миллилитрида эритилади ва шу эритмадан бир томчисини пластинкадаги полимер бўлакчаси устига томизилади. Нитроцеллюлоза ёки нитроцеллюлозага ўхшаш эфирлар бўлса, томчи қуйилган онда кўк ранг ҳосил бўлади.

Агар текшириладиган полимерда нитрогруппалар жуда кам бўлса, ранг секин ҳосил бўлади.

Карбон кислоталарнинг эфирларини аниқлаш. Пробиркага полимернинг кичик бир бўлаги, натрий гидроксиднинг спиртдаги 6% ли эритмасидан 1 мл ва хлорид кислотали гидроксилламиннинг спиртдаги эритмасидан 1 томчи солинади. Аралашма 5 минут сақланиб, 1—2 мин. қайнатилади ва унга темир (III)-хлориднинг 1% ли эритмасидан 1 томчи қўшилади. Бунда темир (III)-гидроксид чўкмаси ҳосил бўлади. Бу чўкма 10 процентли хлорид кислотада эритилади. Эритма рангининг ўзгариши карбон кислоталарнинг эфирларини борлигини кўрсатади. Агар ранг тезда тўқ бўлиб қолса, эритма суюлтирилиб, бинафша тусга киритилади.

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МИҚДОРИЙ АНАЛИЗИ

Полимердаги сув миқдорини аниқлаш. Кўпгина полимерлар синтез қилиш процессида ва очиқ ҳавода сақланганда сув шимиб олади. Бу сув миқдорини аниқлашнинг бир неча усуллари бор. Улардан энг оддийси полимер намунасини бюксга солиб, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритишдир.

2 г полимер ўзгармас оғирликдаги бюксга солиниб, термостатга қўйилади ва 105°C да 2 соат қуритилади. Сўнгра бюкснинг қопқоғи ёпилиб, эксикаторда совутилади ва аналитик тарозида тортилади. Бюкс яна термостатга қўйилади ва 1 соат ўтгач яна тортилади. Бу процесс полимер намунасининг оғирлиги ўзгармай қолгунча такрорланади. Полимер намунасининг оғирлиги ўзгармай қолгандан сўнг, ундаги сув миқдори қўйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

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

бу формулада:

x — полимердаги сув миқдори, % ҳисобида;

g — намунанинг қуритилишдан олдинги оғирлиги, г ҳисобида;

b — намунанинг қуригандан кейинги оғирлиги, г ҳисобида.

Полимердаги сувнинг миқдори органик моддалар ёрдамида ҳайдаш йўли билан ҳам аниқланади (24-расм).

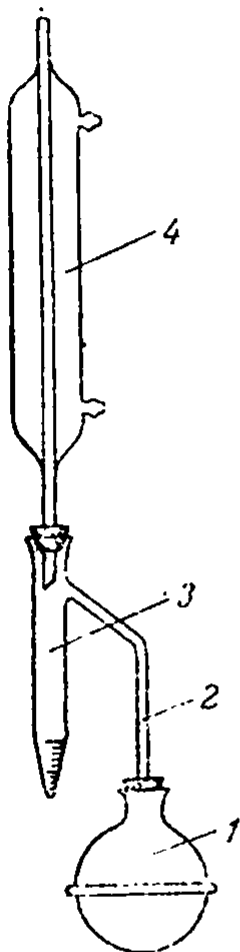
Расмда кўрсатилган 500 мл ҳажмли колба (1) га майдаланган полимердан 20 г, бир неча бўлакча пемза ва қуритилган ксилол ёки толуюлдан 100 мл солинади. Колбага сув йиғгич (3) най (2) орқали уланиб, унинг устига қайтарма совутгич (4) ўрнатилади ва колба секин-аста қиздирилади. Колба қиздирилаётган вақтда сув йиғгичга ҳар секундда 2 — 4 томчи суюқлик тушиши керак. Процесс идиш (3) даги сувнинг миқдори ўзгармай қолгунча ва сув устидаги органик суюқлик тингунча давом эттирилади. Сўнгра идишдаги сув уй температурасигача совутилиб, унинг ҳажми ўлчанади.

Полимердаги сувнинг миқдори қўйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

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

бу формулада:

x — полимердаги сув миқдори, % ҳисобида;



24-расм. Полимерларнинг намлигини аниқлаш асбоби:

1 — колба; 2 — тармоқли най; 3 — сув йиғгич; 4 — совутгич.

g — намунанинг оғирлиги, $г$ ҳисобида;

v — идишга йиғилган сувнинг ҳажми, $мл$ ҳисобида.

Полимердаги кул миқдорини аниқлаш. Ўзгармас оғирликдаги тигелга 1—2 $г$ полимер солиниб, тигель асбест қоғози тешигига ўрнатилади ва секин-аста қиздирилади. Бу вақтда полимер ўт олиб кетмаслиги керак. Тигелдан учувчан моддалар чиқиб бўлгач, тигель муфель печига қўйилиб, ичидаги кул оқаргунча қуритилади. Сўнгра тигель совутилиб, тортилади ва оғирлиги ўзгармай қолгунча бир неча бор қиздирилади. Полимердаги кулнинг миқдори қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

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

бу формулада:

x — полимердаги кулнинг миқдори, % ҳисобида;

a — бўш тигелнинг оғирлиги, $г$ ҳисобида;

a_1 — тигелнинг кул билан биргаликдаги оғирлиги, $г$ ҳисобида;

g — намунанинг оғирлиги, $г$ ҳисобида.

Полимердаги қўш боғларни аниқлаш. Полимер таркибидаги қўш боғларни аниқлашнинг химиявий усуллари бром ва йод сонларини аниқлашдан иборат. 100 $г$ полимерга бириккан галлоиднинг грамм ҳисобидаги миқдори йод ёки бром сони деб аталади.

Йод сонини Ганус усулида аниқлаш. Бу усул полимер билан бром йодид орасида бўладиган реакцияга асосланган. Ганус эритмаси тайёрлаш учун ҳажми 1 $л$ бўлган ўлчов колбасига майдаланган йоддан 6,5 $г$, сувсиз сирка кислотадан озгина ва 8 $г$ бром солиниб, колбадаги белгигача сувсиз сирка кислота қўйилиб, аралашма суюлтирилади.

Бу эритмадан ташқари, калий йодиднинг 10 % ли, натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли ва крахмалнинг 1,0 % ли эритмалари ҳам тайёрланади.

Оғзи зич бекиладиган иккита колбага 0,3—0,5 $г$ дан полимер солиниб, 10 $мл$ хлороформда эритилади. Сўнгра колбаларнинг ҳар бирига 30 $мл$ дан Ганус эритмаси қўйилади. Учинчи колбага полимер солинмай, фақат хлороформ ва Ганус эритмаси солинади. Учала колба яхши чайқатилиб, 15 мин. сақланади ва унга калий йодиднинг 10 % ли эритмасидан 20 $мл$ ва 100 $мл$ сув солиниб, яна чайқатилади. Кейин реакцияга кирмай қолган йод натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Йод сони қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$й. с. = \frac{(a - b) \cdot 0,01269 \cdot 100}{g};$$

бу формулада:

й. с. — йод сони, $г$ ҳисобида;

a — 0,1 н ли натрий гипосульфитнинг контрол тажрибада титрлаш учун сарфланган миқдори, $мл$ ҳисобида;

b — 0,1 н ли натрий гипосульфитнинг асосий тажрибада титрлаш учун сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

0,01269 — натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмасидан 1 миллилитрига эквивалент йод миқдори;

g — намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида.

Йод сонини Вийс усулида аниқлаш. Вийс эритмаси тайёрлаш учун 13 *г* йод 1 *л* сирка кислотада эритилиб, филтрланади ва ундан оҳисталик билан хлор ўтказилади. Эритма тўқ рангга кирди дегунча хлорлаш тўхтатилади. Оғзи зич бекиладиган ва ҳажми 0,5 — 0,8 *л* бўлган иккита колбага 1 *г* дан полимер солиниб, уларнинг ҳар бири 10 *мл* хлороформ ёки тетрахлор метанда эритилади. Сўнгра колбаларга юқорида тайёрланган Вийс эритмасидан 25 *мл* дан қўшилади.

Вийс эритмаси барча колбаларга бир хил тезликда қўйилиши керак. Шу билан бир вақтда полимер солинмаган учинчи колбада контрол тажриба ҳам ўтказилади. Агар чайқатилганда колбадаги суюқлик рангсизланмаса, у қоронғида 10 мин. сақланади ва калий йодиднинг 10 % ли эритмасидан 20 *мл* ва 300—500 *мл* сув қўшилади. Колбалардаги аралашма крахмал иштирокида натрий тиосульфатнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Титрлаш эритманинг ранги ўчгунча давом эттирилади. Ҳисоблаш юқорида кўрсатилган Ганус усулида олиб борилади. Бу усул таркибида аллил группаси бўлган полимерларнинг қўш боғини аниқлашда яхши натижалар беради.

Бром сонини Кнопп усулида аниқлаш. Бромид-бромат эритмасига қуюқ хлорид кислота таъсир эттирилса, эркин бром ажралиб чиқиб, қўш боғлар билан реакцияга киришади.

Кнопп эритмаси тайёрлаш учун 5,568 *г* калий бромат ва 40 *г*, калий бромид 1 *л* сувда эритилади. Бундан ташқари, хлорид кислота ва калий йодиднинг 10 % ли эритмаси, натрий тиосульфатнинг 0,1 н эритмаси ҳам тайёрланади.

Конуссимон иккита колбага 0,1—0,2 *г* дан полимер солиниб унинг устига 10 *мл* хлороформ қўйилади. Полимер солинмаган учинчи колбада контрол тажриба ўтказилади. Полимер эригандан сўнг колбага бюретка ёки пипетка воситасида Кнопп эритмасидан 25 *мл* ва хлорид кислотанинг 10 % ли эритмасидан 10 *мл* қўшиб, қоронғида 4 соат сақланади. Сўнгра колбаларга калий йодид эритмасидан 15 *мл* ва 150 *мл* сув қўйиб, натрий тиосульфатнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида крахмал ишлатилади.

Бром сони қўйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

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

бу формулада:

b — бром сони, *г* ҳисобида;

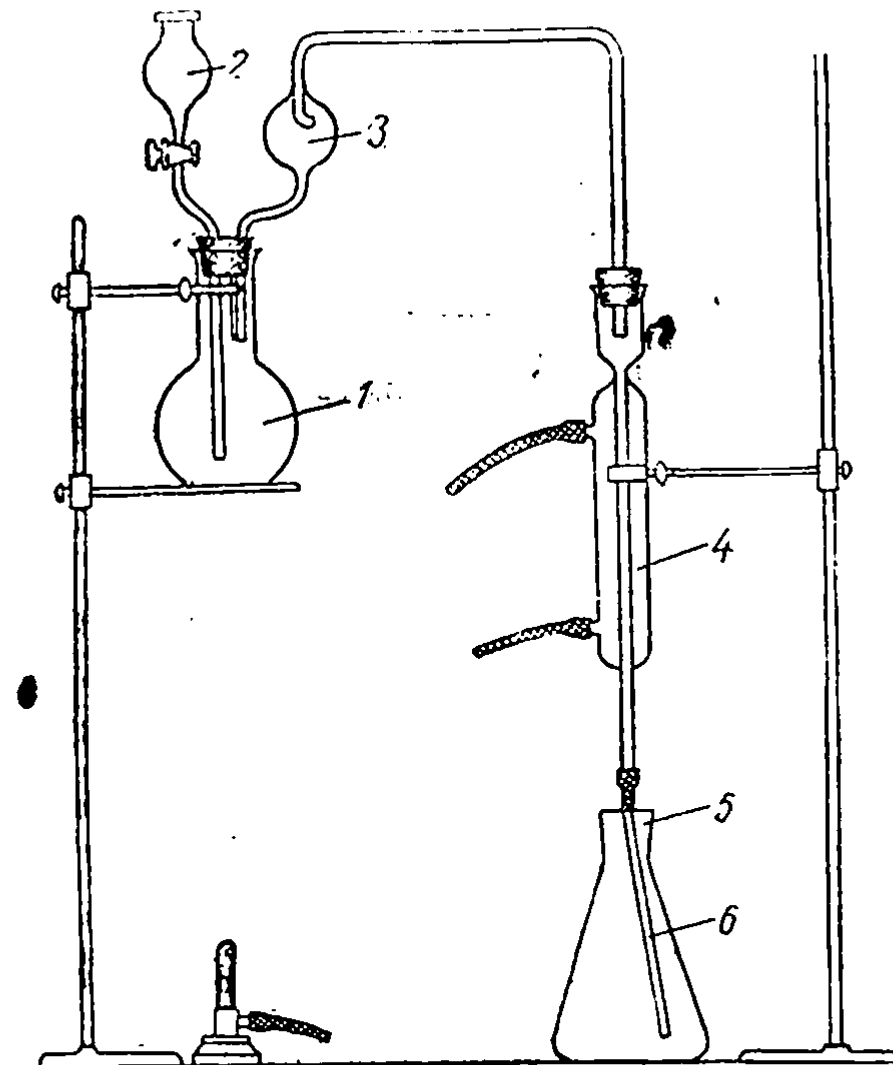
a — натрий тиосульфат эритмасининг контрол тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

b — натрий тиосульфат эритмасининг асосий тажрибада титр-
лашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

0,008 — натрий тиосульфатнинг 0,1 н ли эритмасидан 1 милли-
литрига эквивалент бром миқдори, *г* ҳисобида;

g — намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида.

Полимердаги азот миқдорини аниқлаш. Кьельдал колба-
сига яхши майдаланган полимердан 1 *г*, мис сульфатдан 0,2 *г*,
калий сульфатдан 5 *г* ва сульфат кислотадан 20 *мл* қуйилади.



25-расм. Азотнинг миқдорини ўлчаш асбоби:

1 — реакция колба; 2 — томчилатма воронка; 3 — Кьельдал ас-
боби; 4 — совутгич; 5 — кислотали колба; 6 — шиша най.

Колбанинг оғзига воронка ўрнатилиб штативга маҳкамланади ва олдин оҳисталик билан, сўнгра аралашмадаги органик мод-
далар куйиб тамом бўлгунча очиқ алангада қиздирилади. Эрит-
ма совутилиб, 500 *мл* ҳажмли бошқа колба (1) га қуйилади (25-расм). Кьельдал колбаси чайилиб, чайинди ҳам колба (1)
даги эритмага қуйилади. Колбанинг оғзи иккита тешикли проб-
ка билан маҳкам бекитилади. Тешикнинг бирига томчилатма
воронка (2), иккинчисига эса Кьельдал асбоби (3) ўрнатилиб,
бу асбобнинг бир учига совутгич (4) уланади. Совутгичнинг
иккинчи учида шиша най (6) бўлиб, бу най конуссимон колба

(5) га туширилган. Конуссимон колбага сульфат кислотанинг 0,1 н ли эритмасидан 30 мл қўйилади.

Томчилатма воронка (2) воситасида колба (1) га ишқорнинг 30% ли эритмаси қўйилади. Натижада эритма ишқорий бўлиб қолади ва оч кўк тусга киради. Колба (1) даги эритма қайна-тилади. Эритманинг қайнаши натижасида колбадаги суюқлик буғланиб, сульфат кислота солинган конуссимон колбага ўта бошлайди. Эритманинг тахминан ярми конуссимон колбага ўт-ганда уни қайнатиш тўхтатилади. Совутгич (4) ва шиша най (6) сув билан чайилиб, чайинди конуссимон колбага қўйилади. Сўнгра конуссимон колбадаги сульфат кислота калий гидрок-сиднинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Индикатор сифа-тида метил қизили ишлатилади.

Полимер таркибидаги азотни аниқлашнинг бу усули азотни аммиак ҳолига келтириб, кислота билан нейтраллашга асослан-ган. Полимердаги азот миқдори қўйидаги тенгламадан ҳисоб-лаб топилади:

$$x = \frac{v - v_1}{g} \cdot 0,0014 \cdot 100;$$

бу тенгламада:

x — азот миқдори, % ҳисобида;

v — сульфат кислота 0,1 н ли эритмасининг реакциядан ол-динги ҳажми, мл ҳисобида;

v_1 — сульфат кислота 0,1 н ли эритмасини титрлашга сарф бўлган калий гидроксид ҳажми, мл ҳисобида;

g — полимер намунасининг оғирлиги, г ҳисобида;

0,0014 — сульфат кислотанинг 0,1 н ли эритмасидан 1 мил-лилитрига эквивалент азот миқдори, г ҳисобида.

Полимердаги галогенлар (галоидлар) миқдорини аниқлаш. Полимерлардаги галогенларни аниқлашда, асосан, Шифф ва Кариус усулларидадан фойдаланилади.

а) Шифф усули. Никель тигелга 4—5 ҳисса сўндирилмаган оҳак билан 1 ҳисса сувсиз сода аралашмаси, 0,1—0,5 г поли-мер солиб, шиша таёқча билан яхшилаб аралаштирилади ва тигель тўлгунча яна оҳак ва сода қўшилади. Тигелнинг усти кичикроқ бошқа бир никель тигель билан ёпилади. Иккинчи тигель тубининг диаметри биринчи тигель оғзининг диаметри-га тенг бўлиши керак. Тигеллар бир-бирига тўнкарилиб, улар ораси сода ва оҳак аралашмаси билан тўлдирилади-да, қопқоқ билан бекитилиб, кичик алангада секин-аста қиздирилади. Бу вақтда газ горелкасининг алангасини тигель юзаси бўйлаб юритиш орқали тигелнинг ҳамма жойини бир текисда қиздириш керак.

Сўнгра аланга кучайтирилиб, тигелдаги органик моддалар парчалангунча қиздирилади, сўнгра тигель совутилиб, аралашма сувда эритилади. Оҳакни сувда батамом эритиш учун унга оз-гина нитрат кислота қўшилади. Галогенид кислота учиб кет-маслиги учун эритмани муз билан совутиш керак. Совутилган

кислотали эритма филтрланиб, чўкма сув билан ювилади. Филтрат ва ювинди йиғиб олиниб, унга кумуш нитратнинг 10 % ли эритмаси қуйилади. Сўнгра, чўккан кумуш галогенид филтрлаб олиниб, қуритилади-да, тортиб кўрилади. Галогенларнинг миқдорини аниқлаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

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

бу формулада:

x — галогеннинг миқдори, % ҳисобида;

P — чўкманинг оғирлиги, г ҳисобида;

g — намунанинг оғирлиги, г ҳисобида;

A — галогеннинг атом оғирлиги.

б) **Кариус усули.** Узунлиги 500 мм, ички диаметри 13 мм ва деворининг қалинлиги 2 мм бўлган иссиққа чидамли пробиркага 0,5 г кумуш нитрат ва 20—30 томчи концентрланган нитрат кислота солинади. Шундан кейин ички диаметри 6—8 мм ва узунлиги 50 мм бўлган юпқа деворли ампулага 0,1—0,2 г полимер солиниб, ампула пробиркага туширилади ва унинг очиқ томонига шиша капилляр ўланади-да, кавшарлаб бекитилади. Пробирка асбест қоғоз билан ўралиб, капиллярнинг учи бир оз кўтарилган ҳолда Кариус печига жойлаштирилади. Пробирка 320—340°C температурада 2—3 соат ушланиб, сўнгра совутилади-да, пробирка очилиб, ичидаги аралашма дистилланган сувда эритилади, сўнгра бу эритма чинни косачага солинади. Пробирка деворларига ёпишиб қолган моддалар озгина аммиак эритмасида эритиб олинади. Чинни косачадаги эритма сув ҳаммомида буғлатилади, сўнгра совутилиб, унинг устига кумуш нитрат эритмаси қуйилади. Натижада кумуш галогенид ҳосил бўлиб, чўкмага тушади. Бу туз филтрлаб олинади-да, қуритиб тортилади. Галлоидлар миқдори юқорида кўрсатилган формула асосида ҳисоблаб топилади.

Полимердаги кислота сонини аниқлаш. Полимер таркибидаги карбоксил группалар кислота сонини билдиради, кислота сони ишқор билан титрлаш усулида аниқланади.

Карбоксил группалар полимер молекуласининг охирида (полиамидлар, полиэфирлар) ёки ёнаки тармоқларида (полиакрил, полиметакрил кислоталар ва бошқалар) бўлиши мумкин. Нейтраллаш реакцияси қуйидагича бўлади.

250 мл ҳажмли иккита конуссимон колбага полимернинг 1 % ли эритмасидан 100 мл дан олиниб, калий гидроксиднинг спиртдаги 0,5 н ли эритмаси билан (фенолфталеин иштирокида) титрланади. Калий гидроксиднинг 1 г полимердаги карбоксил группани нейтраллаш учун сарфланган миқдори (m г ҳисобида) кислота сони деб аталади ва қуйидаги формуладан ҳисоблаб чиқарилади:

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

бу формулада:

$k. c.$ — кислота сони, $мг$ ҳисобида;

a — калий гидроксид $0,5$ н ли эритмасининг полимер эритмасини титрлаш учун сарфланган миқдори, $мл$ ҳисобида;

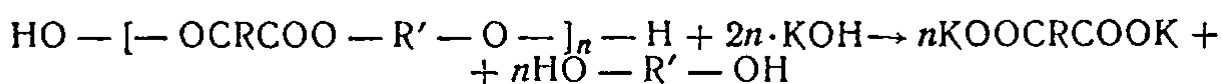
T — калий гидроксид $0,5$ н ли эритмасининг титри, $г/мл$ ҳисобида;

g — намунанинг оғирлиги, $г$ ҳисобида.

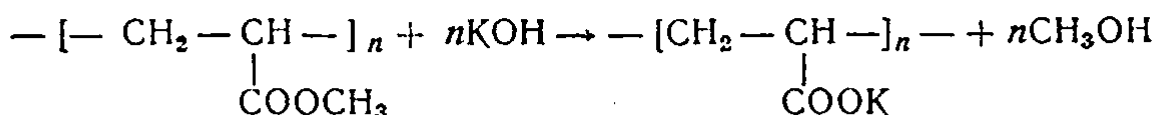
Полимерларнинг гидролиз даражаси ва эфир сонини аниқлаш. Калий гидроксиднинг 1 г полимердаги карбоксил группаларни нейтраллашга ва мураккаб эфир группаларни гидролизлашга сарфланган миқдори гидролиз даражаси (сони) деб аталади ва $мг$ билан ифодаланади.

Калий гидроксиднинг 1 г мураккаб эфирни гидролизлашга сарфланган миқдори эфир сони деб аталади ва $мг$ билан ифодаланади. Эркин карбоксил группаси бўлмаган мураккаб эфирларда гидролиз сони эфир сонига тенг бўлади.

Эфир сонининг қиймати элементар звенонинг молекуляр оғирлигига боғлиқдир. Полиэфирларнинг эфир сонини аниқлашда макромолекула деструкцияланиб, икки негизли дастлабки кислота ва спирт ҳосил бўлади:



Макромолекуланинг ёнаки занжиридаги мураккаб эфир группа гидролизланганда эса поликислота тузи ва паст молекуляр спирт ҳосил бўлади:



Эфир сони қуйидагича аниқланади. Қайтарма совутгич билан жиҳозланган ва ҳар бирининг ҳажми 250 $мл$ бўлган конуссимон иккита колбанинг ҳар қайсисига $0,5 - 1,0$ г полимер ва калий гидроксиднинг спиртдаги $0,5$ н ли эритмасидан 25 $мл$ қуйилади. Полимер солинмаган бошқа бир колбага калий гидроксид эритмасидан 25 $мл$ қуйилади (контрол тажриба). Колбалар сув ҳаммомида 3 соат иситилади. Баъзи полимерлар ишқор эритмасида жуда секин эриганлигидан бу реакция ҳатто 24 соат давом этади. Колбадаги иссиқ эритма $0,5$ н. ли хлорид кислота билан титрланади. Титрлаш фенолфталеин эритмаси пушти тусга киргунча давом эттирилади. Эфир сони қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилади:

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

бу тенгламада:

$э. с.$ — эфир сони, $мг$ ҳисобида;

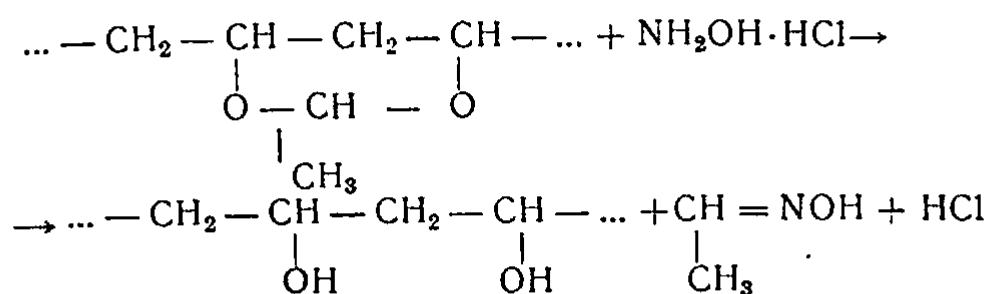
a — контрол тажрибада калий гидроксид эритмасини титрлашга сарфланган 0,5 н ли хлорид кислота миқдори, *мл* ҳисобида;

b — асосий тажрибада калий гидроксид эритмасини титрлашга сарфланган 0,5 н ли хлорид кислота миқдори, *мл* ҳисобида;

T — калий гидроксиднинг 1 миллиграммига эквивалент хлорид кислотанинг титри, *г/см³* ҳисобида;

g — намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида.

Полимердаги ацетал группани аниқлаш. Поливинил ацеталлардаги ацетал группаларнинг сонини аниқлаш хлорид кислотали гидросиламиннинг ацеталлар билан реакцияга киришига асосланган:



Натижада поливинил спирт, оксим ва хлорид кислота ҳосил бўлади. Хлорид кислотанинг миқдори титрлаб аниқланади.

Қайтарма совутгич билан жиҳозланган иккита колбага 2 г дан полимер ва 50 *мл* дан этил спирт солиниб, намуналар эриб кетгунча сув ҳаммомида қиздирилади. Сўнгра эритмалар устига хлорид кислотали гидросиламиннинг спиртдаги 7% ли эритмасидан 50 *мл* дан қуйилади. Аралашма 3 соат қиздирилади ва колбага 50 *мл* сув қуйилади. Полимер солинмаган учинчи колбада гидросиламин эритмаси билан контрол тажриба ўтказилади. Колбалар совутилиб, учала эритма калий гидроксиднинг 0,5 н ли эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида фенолфталеин ишлатилади. Баъзан, полимернинг ўзида ҳам кислота хоссалари бўлади. Шунинг учун, дастлаб намунанинг ўзини спирт эритмасида 0,5 н ли калий гидроксид билан титрлаш керак.

Қуруқ намунани титрлашга сарф қилинган ишқор эритмасининг миқдорига полимерда кислота хоссалари борлиги туфайли тузатма киритилади. Ацетал группанинг % ҳисобидаги миқдори қуйидаги тенгламадан топилади:

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

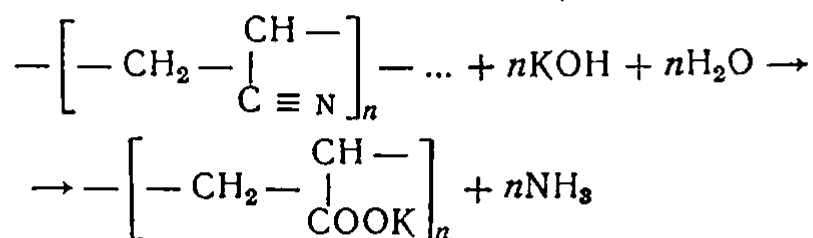
бу тенгламада:

x — ацетал группа миқдори, % ҳисобида;

b — калий гидроксид 0,5 н ли эритмасининг контрол тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

- a — калий гидроксид 0,5 н ли эритмасининг асосий тажрибада титрлашга кетган миқдори, *мл* ҳисобида;
 d — полимерда кислота хоссалари борлиги туфайли киритилган тузатма;
 k — ишқор эритмасининг титрига киритилган тузатма;
 k_1 — полимердаги ацетал группани ҳисоблаш учун коэффициент (бу сон группадаги радикалнинг ҳажмига боғлиқ);
 g — намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида.

Полимердаги нитрил группани аниқлаш. Бу усул полимердаги нитрил группаларнинг ишқор эритмасида парчаланиб, аммиак ҳосил қилишига асосланган. Реакция схемаси қуйидагича бўлади:



Ҳар бирининг ҳажми 250 *мл* дан бўлган юмалоқ тубли иккита колбага майдаланган полимердан 2 *г* дан солинади. Ҳар бир колба Кьельдал асбобига (25- расмга қаранг) уланиб, унинг остидаги колбага (аммиакни тутиб қолувчи колбага) хлорид кислотанинг 0,5 н ли эритмасидан 50 *мл* қуйилади. Намуна солинган колбага ишқорнинг 10 процентли эритмасидан 100 *мл* қуйилиб, 2 соат иситилади. Бу вақтда ажралиб чиқаётган аммиак конуссимон колбадаги хлорид кислота билан реакцияга киришади. Сўнгра колбадаги кислота эритмаси ишқор эритмаси билан титрланади. Полимердаги нитрил группанинг миқдори қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{(T_0 - T_1) \cdot 50 \cdot 0,0715}{g} \cdot 100;$$

бу формулада:

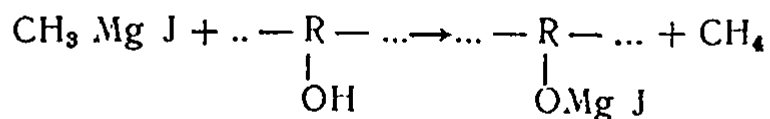
- x — нитрил группанинг миқдори, % ҳисобида;
 T_0 — хлорид кислота эритмасининг бошланғич титри, *г/см³* ҳисобида;
 T_1 — хлорид кислота эритмасининг реакциядан кейинги титри, *г/см³* ҳисобида;
 g — намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида;
0,0715 — азотни нитрил группага айлантириш коэффициенти.

Нитрил группанинг бу усулда топилган миқдори унча аниқ бўлмайди. Шунинг учун полимердаги нитрил группанинг миқдорини ундаги азот миқдорини Кьельдал усулида аниқлаш йўли билан топиш ишончлироқ бўлади.

Полимердаги гидроксил группани аниқлаш. Полимерда гидроксил группани аниқлашнинг бир неча усуллари бўлиб, улардан бири Чугаев ва Церевитинов усулидир. Бу усул гид-

роксил группанинг магний-органик моддалар билан реакцияга киришувига асосланган бўлиб, ундан молекуляр оғирлиги унча катта бўлмаган полимерлар учун фойдаланилади. Молекуляр оғирлиги катта бўлган полимерлар учун эса гидроксил группаларнинг органик кислоталар ангидриди ва хлорангидриди билан реакцияга киришиб, эфир ҳосил қилишига асосланган усулдан фойдаланилади. Бунинг учун, одатда, сирка ангидрид ва фталъ ангидрид ишлатилади. Бу усулларда поливинил спирт, поливинил ацеталлари, целлюлоза эфирлари ва бошқа полимерлардаги гидроксил группалар миқдори аниқланади.

Чугаев ва Церевитинов усули. Бу усул магний йодметилнинг гидроксил группа билан қуйидаги тарзда реакцияга киришувига асосланган:

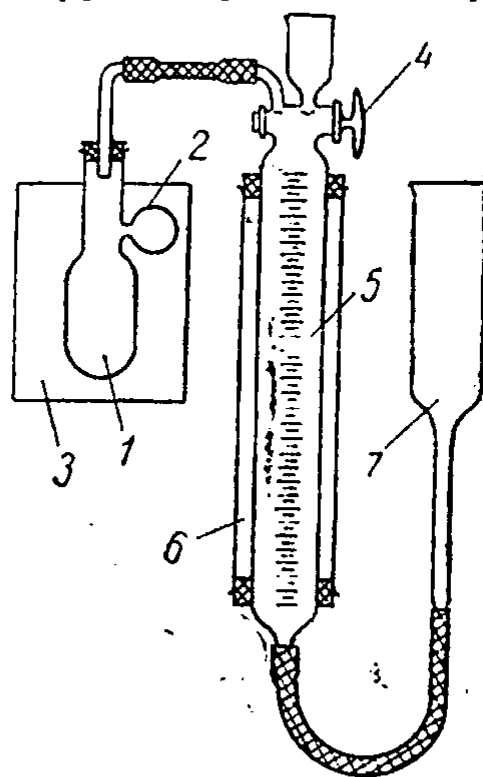


Ҳосил бўлган метаннинг ҳажми ўлчанади; шу метаннинг моляр миқдори полимердаги гидроксил группаларнинг моляр миқдорига тенг бўлади.

Реакция учун ишлатиладиган барча моддалар сувсиз бўлиши керак, чунки магний йодметил сув иштирокида дарҳол парчаланadi. Тажриба 26-расмда тасвирланган асбобда олиб борилади.

0,02 — 0,03 г чамаси полимер реакцион идиш (1) га солиниб, 15 мл пиридинда эритилади. Идишнинг ёнидаги шиша шар (2) га учи қайрилган воронка ёрдамида 5 мл магний йодметил қуйиб, бу идиш стакан (3) га жойлаштирилади. Ҳозирча икки суюқлик бир-бири билан аралашмаслиги керак. Сўнгра идиш (1) пробка билан маҳкам бекитилиб, бюретка (5) га резина най воситасида уланади. Стакан (3) ва бюретка (5) жойлашган муфта (6) даги сувнинг температураси тенглашгач, икки йўлли жўмрак (4) ни бир секунд очиб, у яна ёпиб қўйилади. Шундан кейин воронка (7) ни кўтариб, жўмрак (4) нинг тешигигача симоб тўлдирилади. Натижада бюретка (5) ҳаводан тозаланади. Сўнгра воронка (1) ва бюретка (5) даги симоблар тенглаштирилиб, бюреткадаги симоб сатҳининг баландлиги аниқланади.

Жўмрак (4) очилиб, реакцион идиш (1) билан бюретка (5) ўзаро уланади ва реакцион идиш (1) даги икки суюқлик ара-



26-расм. Церевитинов асбоби:

- 1 — реакцион идиш; 2 — шар;
3 — стакан; 4 — икки йўлли жўмрак;
5 — бюретка; 6 — муфта;
7 — симобли бараварлаштиргич.

лаштирилади. Стакан (3) олиб ташланиб, реакцион идиш (1) қаттиқ чайқатилади. Бу вақтда бюреткадаги симоб пастга туша бошлайди, бу процесс секинлашганда идиш (1) ни чайқатиш тўхтатилади. Сўнгра идиш (1) стакандаги сувга солиб совитилади. Идиш совиганда бюреткадаги газнинг ҳажми камаяди ва кейин секин-аста оша бошлайди. Газнинг камайган ҳажми белгилаб олинади ва нормал шароитга келтириб ҳисобланади. Гидроксил группанинг миқдори қуйидагича ҳисоблаб топилади:

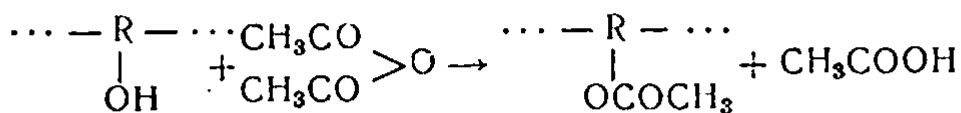
$$x = \frac{0,00719 \cdot v \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot g};$$

бу тенгламада:

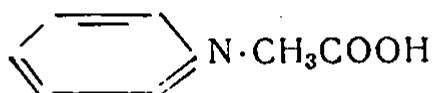
- x — гидроксил группанинг миқдори, % ҳисобида;
- 0,000719 — 760 мм симоб устуни босими ва 0°C температурада 1 мл метаннинг оғирлиги, г ҳисобида;
- v — метаннинг 760 мм симоб устуни босими ва 0°C температурага келтирилган ҳажми, мл ҳисобида;
- 17 — гидроксил группанинг молекуляр оғирлиги;
- 16 — метаннинг молекуляр оғирлиги;
- g — намунанинг оғирлиги, г ҳисобида.

Метаннинг нормал шароитдаги ҳажмини ҳисоблашда пиридиннинг буғ босими (16 мм) ни чиқариб ташлаш керак. Агар полимер молекуласида аминогруппа ва иминогруппалар бўлса, бу усулда гидроксил группа миқдорини аниқлаб бўлмайди.

Верлей усули. Конуссимон иккита колбага 0,2 г дан полимер, 12% сирка ангидрид билан 88% сувсиз пиридин аралашмасидан 10—15 мл қуйилади. Учинчи колбада намунасиз контрол тажриба ўтказилади. Колбаларнинг оғзи ёпилиб, 60°C ли сув ҳаммомида полимер эриб кетгунча иситилади. Сўнгра колбалар совутилиб бир хил ҳажмда сув қуйилади ва эритмалар фенолфталеин иштирокида калий гидроксиднинг 0,5 н ли эритмаси билан титрланади. Сирка ангидрид гидроксил группалар билан қуйидагича реакцияга киришади:



Ажралиб чиққан сирка кислота эса пиридин билан реакцияга киришиб, туз ҳосил қилади:



Бу туз сувсиз шароитда жуда барқарор бўлиб, сув ва ишқор иштирокида парчаланadi.

Полимер таркибидаги гидроксил группа миқдори қуйидагича топилади:

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

бу тенгламада:

x — полимер таркибидаги гидроксил группа миқдори, % ҳисобида;

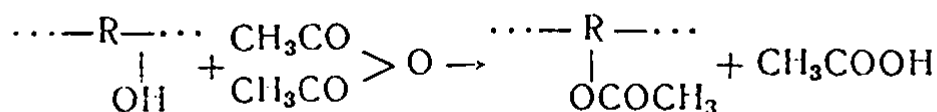
a — калий гидроксид 0,5 н ли эритмасининг контрол тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

b — калий гидроксид 0,5 н ли эритмасининг асосий тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

g — намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида;

0,0085 — гидроксил группанинг калий гидроксид 0,5 н ли эритмасидан 1 миллилитрига эквивалент миқдори, *г* ҳисобида.

Ацетил сони аниқлаш усули. Бу усулда гидроксил группа полимерни сирка ангидрид билан ацетиллаш воситасида топилади. Реакция схемаси қуйидагича бўлади:



Полимернинг ҳосил қилинган эфири тозаланиб, у қайта гидролиз қилинади ва таркибидаги сирка кислотанинг миқдори аниқланади. Полимердаги гидроксил группалар миқдори ундан ажраб чиққан сирка кислота миқдорига тенг бўлади.

Ҳажми 100 *мл* бўлиб, қайтарма совитгич билан жиҳозланган колбага 2—3 *г* полимер ва 15 *мл* сирка ангидрид солиниб, 3—5 соат қайнатилади. Сўнгра аралашма ҳажми 1 *л* ли стаканга ағдарилиб, унинг устига 500—600 *мл* қайноқ сув қуйилади ва 0,5 соат иситилади. Аралашма тинигандан кейин сув қатлами резина най воситасида тўкиб ташланиб, яна юқоридегича миқдорда сув қуйилади-да, биринчи галдаги каби ювилади. Сув билан ювиш ювинди нейтрал ҳолга келгунча давом эттирилади. Олинган модда оғирлиги ўзгармай қолгунча қурилади.

Агар полимерга аралашган сирка кислотани ювиб тозалаб бўлмаса, намунанинг кислота сони ва ацетил сони аниқланади. Бунинг учун, оғзи зич бекиладиган иккита колбага ацетилланган полимердан иккита намуна солиниб, спирт, спирт билан эфир ёки спирт билан бензол аралашмасида эритилади ва фенолфталеин иштирокида 0,5 н ли ишқор билан титрланади. Сўнгра, титрланган эритмаларга калий гидроксиднинг 0,5 н ли эритмасидан 25 *мл* қуйилади-да, сув ҳаммомида икки соат иситилади. Шу билан бир вақтда контрол тажриба ҳам ўтказилади. Полимернинг гидролизланишидан қолган ишқор миқдори 0,5 н ли кислота билан қайта титрланади. Шундай қилиб, ацетил группани гидролизлашга сарф бўлган ишқор миқдори аниқланади. Ацетил сони (*а. с.*) қуйидагича топилади:

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

бу тенгламада:

a.c. — ацетил сони, % ҳисобида;

a — 0,5 н ли кислотанинг контрол тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

b — 0,5 н ли кислотанинг асосий тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

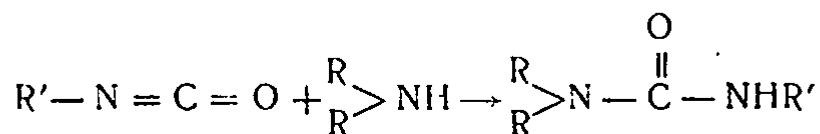
T — 0,5 н ли кислотанинг титри, *г/см³* ҳисобида;

g — намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида;

0,028 — калий гидроксиднинг 0,5 н ли кислотанинг 1 миллилитрига эквивалент миқдори, *г* ҳисобида.

Агар полимерда гидроксил группалар билан бир қаторда эфир группалар ҳам бўлса, олдин эфир сонини топиб, уни ацетил сонидан айириш керак. Бу усулда юмшоқ ва ярим суюқ полимерларнинг гидроксил сонини аниқлаш яхши натижа беради. Поливинил спиртдаги гидроксил сонини Верлей усулида аниқлаш тавсия этилади.

Полимердаги изоцианат сонини аниқлаш. Изоцианат сонини аниқлаш усули изоцианатнинг иккиламчи аминлар билан реакцияга киришиб, мочевиначасимон модда ҳосил қилишига асосланган. Бу реакциянинг схемаси қуйидагича:



Бу реакция изоцианат тамом бўлгунча жуда тез давом этади.

Ҳар бирининг ҳажми 250 *мл* ли конуссимон иккита колбага 1,0 *г* дан полимер ва 100 *мл* дан қуритилган хлорбензол солинади. Сўнгра, ҳар қайси колбадаги полимер эритмаси устига 20 *мл* дан диэтиламиннинг сувдаги 0,2 н ли эритмаси қўйилади. Колбадаги аралашма чайқатиб турилади; 30 минутдан сўнг иккала колбага 100 *мл* дан изопропил спирт қўйилади. Учинчи колбага диэтиламиннинг 0,2 н ли эритмасидан 20 *мл* ва изопропил спиртдан 100 *мл* қўйилади. Сўнгра учала колбадаги аралашма хлорид кислота эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида кўк бромфенол ишлатилади. Титрлаш эритма сарғиш яшил тусга киргунча давом эттирилади. Изоцианат сони (*и. с.*) қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилади:

$$и. с. = \frac{(a - b) \cdot d \cdot 100}{g};$$

бу тенгламада:

и. с. — изоцианат сони, *г* ҳисобида;

a — хлорид кислота эритмасининг контрол тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

b — хлорид кислота эритмасининг асосий тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

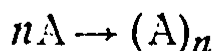
d — изоцианат группасининг хлорид кислота 0,1 н ли эритмасининг 1 миллилитрига эквивалент миқдори;

g — намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида.

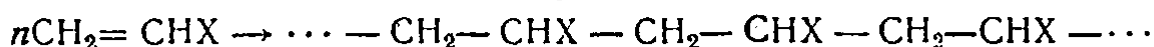
ИККИНЧИ БОБ ПОЛИМЕРЛАНИШ

Бир қанча молекулаларнинг ўзаро ковалент боғлар билан бирикиб, юқори молекуляр модда ҳосил қилиш реакцияси полимерланиш деб аталади.

Полимерланиш натижасида полимердан бошқа модда ажралиб чиқмайди, яъни мономернинг бошланғич таркиби ўзгармай қолади. Полимерланиш реакциясини умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

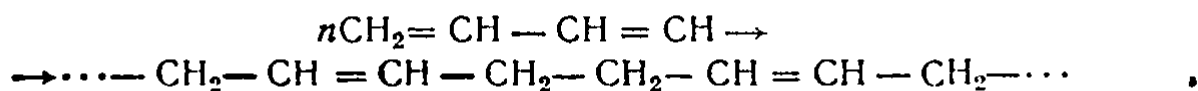


Таркибида қўш боғлари бўлган ёки циклик тузилишга эга бўлган моддалар полимерланиш реакциясига кириша олади ва мономерлар деб аталади. Таркибида битта қўш боғ бўлган олефинларнинг ва улар ҳосилаларининг полимерланиши бу реакцияга оддий бир мисол бўла олади:



Икки ва ундан ортиқ қўш боғли полиенлар, ацетилен ва унинг винил ҳосилалари ҳам полимерланиш реакциясига кириша олади. Полимерланиш натижасида тўйинмаган боғлар камайиб, улар тўйинган боғларга айланади. Масалан, бир қўш боғли мономердан тўйинган полимер ҳосил бўлади. Агар мономерда тўйинмаган иккита қўш боғ бўлса, бунда ҳам қўш боғлар сони камайиб боради.

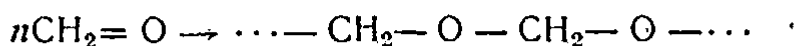
Бутадиендан олинадиган синтетик каучук—полибутадиеннинг ҳосил бўлишини кўриб чиқайлик:



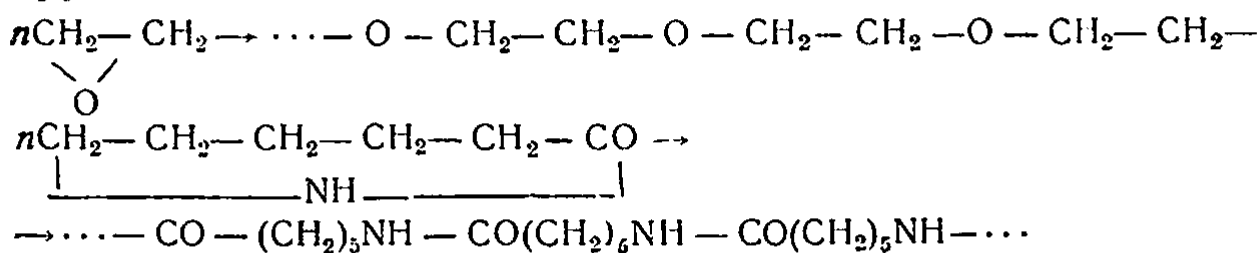
Тўйинмаган углеводородларни полимерлаб, карбозанжирли полимерлар олинади. Полимерларнинг саноат аҳамиятига эга бўлганларидан: полиэтилен, полипропилен, полибутилен, поливинилхлорид, поливинилиден хлорид, полистирол, полиакрилатлар, поливинилацетат, полиизобутилен, полибутадиен, полихлоропрен, полиизопрен ва уларнинг қўшма полимерлари кўп ишлаб чиқарилади. Синтетик тола ва пластмассалар ишлаб

чиқаришда, асосан, этилен ва унинг ҳосилалари полимерларидан фойдаланилади, каучуклар сифатида таркибида иккита қўш боғи бўлган дивинил моддалар полимерлари кўпроқ ишлатилади.

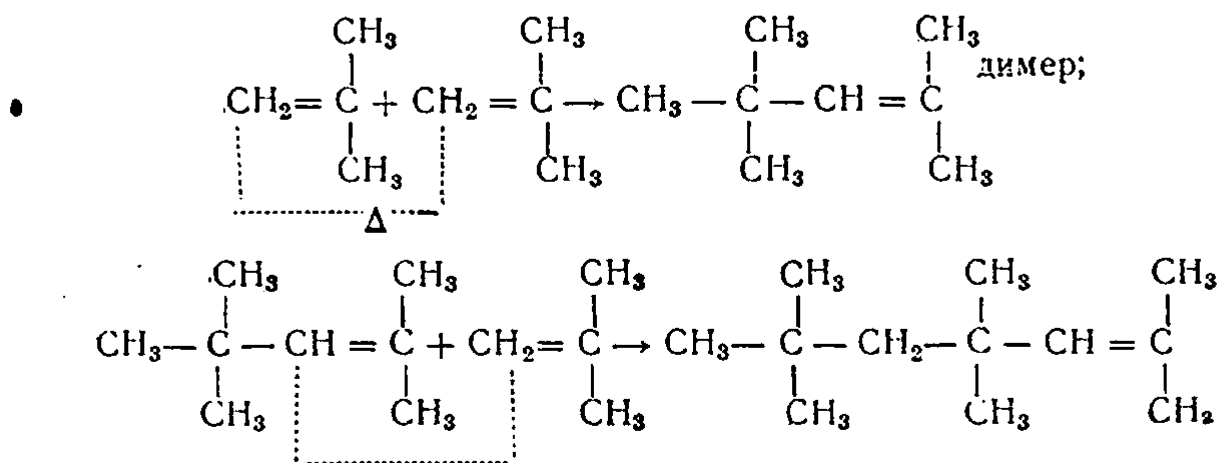
Полимерланиш реакциясига карбонил, оксим ва қўш боғлари бўлган бошқа хил моддалар ҳам кириша олади ва, натижада, гетерозанжирли полимерлар ҳосил бўлади; полиформальдегид ана шулар жумласидандир:



Тўйинган бирикмалардан фақат баъзи циклик моддаларгина полимерланиши мумкин; кислород, азот, олтингугурт атомлари орқали туташган циклик бирикмалар гетерозанжирли полимерларга айланади. Этилен оксидидан полиэтиленоксиднинг, капролактандан эса поликапролактаннинг ҳосил қилинишини кўриб чиқайлик:



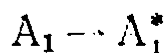
Полимерланиш реакцияси ўз тезлигига қараб, занжирсимон ва босқичли бўлади. Босқичли полимерланиш натижасида мономер молекулаларининг ўзаро бирикиши ва узайиши секин-аста давом этади. Бундай реакцияни исталган вақтда тўхтатиш ва ҳосил бўлган димер, тример ва тетромер каби оралик бирикмаларни соф ҳолатда ажратиб олиш мумкин. Бошланғич мономер ва оралик моддаларнинг реакцияга кириш хусусияти деярли тенг бўлиб, уларни янги бирикиш реакциясига киритиш учун талайгина активлаш энергияси керак бўлади. Мономер молекулаларининг бир-бири ва оралик моддалар билан бирикиши бирор атомнинг бошқа молекулага тез кўчиб ўтиши, яъни миграцион ҳаракати натижасида амалга ошади. Полимерланишнинг бу турига изобутилен ёки стиролнинг сульфат кислота таъсирида полимерланиши мисол бўла олади:



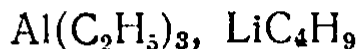
Аммо шуни ҳам айтиш керакки, бу усул билан олинган полимерларнинг ўртача молекуляр оғирликлари қиймати ҳам кам бўлади. Демак, босқичли ёки миграцион полимерланишнинг бориши учун мономер таркибида енгил ҳаракатланувчи водород атомлари бўлиши лозим. Олефинлар ва уларнинг ҳосилалари орасида ана шундай талабларга жавоб берувчи мономерлар қарийб бўлмайди, шунинг учун ҳам полимерланишнинг бу туридан кам фойдаланилади. Ҳозирги вақтда саноат аҳамиятига эга бўлган полимерларнинг қарийб ҳаммаси занжирсимон полимерланиш асосида ишлаб чиқарилади. Бундай реакция ёрдамида олинган полимер молекулалари жуда узун, уларнинг молекуляр оғирлиги бир неча минг ва, ҳатто, бир неча миллионга тенг бўлади.

Бундай узун молекулалар жуда оз вақтда—секунднинг миллиондан бир улушларида ҳосил бўлади. Занжирсимон ҳар қандай полимерланиш учта элементар реакциядан: актив марказнинг пайдо бўлиши, занжирнинг ўсиши ва занжирнинг узлишидан иборат.

1. Актив марказнинг ҳосил бўлиши анчагина энергия талаб қилади ва секин боради. Ташқи энергия ёрдамида активлаштирилган мономерларнинг бир қисми ўсиб, бир қисми бошланғич ҳолатига қайтади:

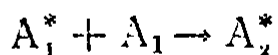


Занжирсимон полимерланишда актив марказни эркин радикаллар ёки мусбат ва манфий зарядланган заррачалар—ионлар ҳосил қила олиши мумкин. Шунинг учун ҳам актив марказнинг келиб чиқишига қараб, полимерланиш реакциялари радикалли ва ионли реакцияларга бўлинади. Демак, бундай реакциянинг бошланиши ва бориши ҳам ҳар хилдир. Иссиқлик нурлари, жумладан, ёруғлик, ультрабинафша нурлар, рентген нурлари ва радиацион нурлар, пероксид моддалар ҳамда азот ва диазобирикмалар таъсирида бошланган реакциялар эркин радикалли полимерланиш жумласига киради. Тузлар ва асос хоссаларига эга бўлган металллар ва уларнинг амидлари ҳамда органик бирикмалари

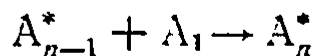


катализаторлигида борадиган реакциялар ионли полимерланишга киради. Шунинг учун, бундай реакциялар каталитик полимерланиш деб ҳам аталади.

2. Полимер занжирининг ўсиши жуда ҳам оз активланиш энергиясини талаб қилади ва жуда катта тезлик билан боради:



• • • • •



бу ерда:

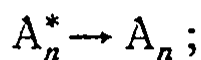
A_1 — мономер молекуласи;

A_1^* — мономернинг актив маркази;

$A_2^*, A_3^*, \dots, A_n^*$ — ўсаётган радикаллар;

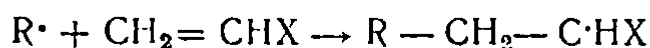
A_n^* — полимер молекуласи.

3. Полимер занжирининг узилиши катта активланиш энергиясини талаб қилмайди ва анчагина тез боради:

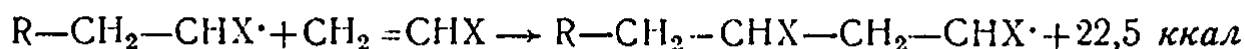


Шуни ҳам айтиш керакки, полимер занжирининг ўсиш тезлиги полимер занжирининг узилиш тезлигидан қанчалик юқори бўлса, вужудга келган полимер молекуласи ҳам шунчалик узун бўлади. Демак, полимер молекуласининг узунлиги, бинобарин, молекуляр оғирлиги ҳам иккала реакциянинг тезлик нисбатларига чамбарчас боғлиқ.

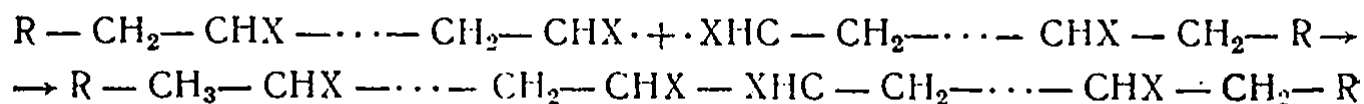
Радикалли полимерланиш. Радикалли полимерланишда актив марказ жуфтланмаган бир ёки икки электрон, яъни эркин радикал таъсирида вужудга келади. Эркин радикаллар жуфтланмаган электрон мавжудлиги туфайли ҳар хил мономерлар билан шиддатли равишда реакцияга киришади ва, натижада, ўса оладиган актив марказ ҳосил бўлади:



Полимер занжири бир қанча эркин радикалли занжирнинг мономер молекулалари билан тўқнашуви ва бирикиши туфайли ўсади. Ҳосил бўлаётган ва узунлиги ортиб бораётган молекулаларда эркин радикал борлиги туфайли улар яна ўса олади. Полимер занжирининг ўсиш вақтида мономер таркибидаги π боғлар δ боғларга айланади. Ҳар бир π боғнинг δ боғга айланиш вақтида тахминан 22,5 ккал иссиқлик чиқади, шунинг учун ҳам занжирсимон полимерланиш вақтида доимо иссиқлик энергияси чиқиб туради:

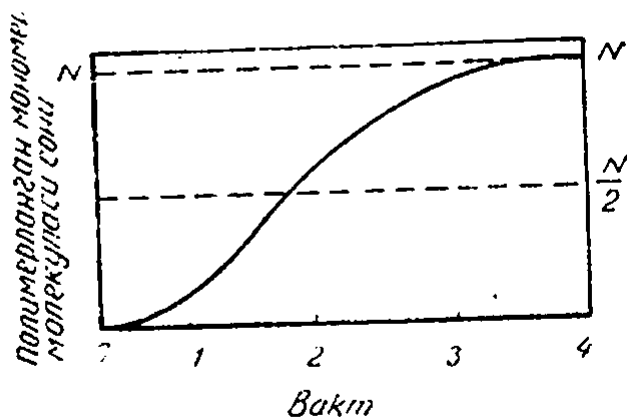


Полимер занжири эркин радикалнинг йўқолиши оқибатида узинади. Масалан, полимернинг ўсаётган икки занжири ўзидаги эркин радикаллар билан учрашиб, ўсишдан тўхтайдди:

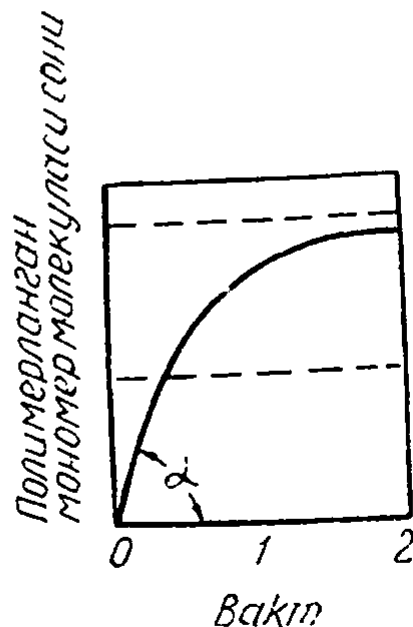


Иссиқлик таъсирида полимерланишнинг бошланиши жуда секин боради; бу процесс температурага боғлиқ бўлади (27-расм). Баъзи мономерлар, жумладан, винилацетат, акрилонитрил, винилхлорид, винилиденхлорид ва бошқалар қаттиқ қиздирил-

ганда ҳам полимерланмайди. Шунинг учун ҳам, кўпинча, бундай мономерлар махсус моддалар (инициаторлар) таъсирида полимерланади. Инициаторларнинг аҳамияти шундаки, улар осон парчаланиб; эркин радикаллар ҳосил қилади. Инициаторларнинг парчаланиши энергияни кам талаб этади ва полимерланиш реакциясининг актив марказларини ҳосил қилишда ва тезлаштиришда муҳим роль ўйнайди (28-расм). Инициатор моддаларнинг заррачалари эса полимер молекулаларининг таркибидаги химиявий боғлар билан уланиб қолади. Шундай инициатор моддаларга мисол қилиб бензоил пероксид, водород пероксид, бисазо-изобутиродинитрил, анорганик бирикмалардан натрий, калий, аммоний,



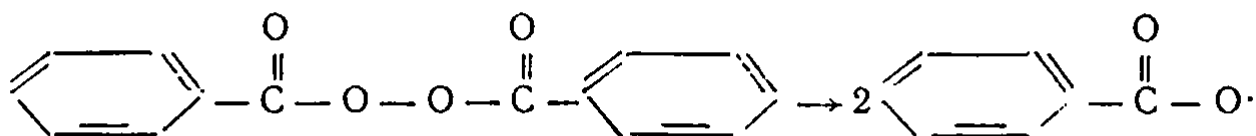
27-расм. Инициаторсиз полимерланишнинг кинетик эгри чизиги.



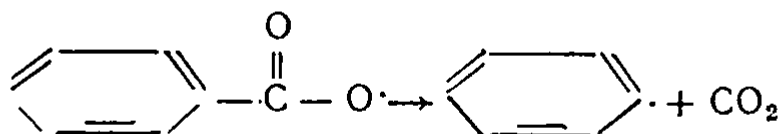
28-расм. Инициатор иштирокида полимерланишнинг кинетик эгри чизиги.

персульфатларни кўрсатиш мумкин. Бу полимерланишни бошлаш учун, мономер оғирлигига нисбатан олганда 0,1—1% инициатор қўшилиши kifоя.

Масалан, бензоил перексид 60°C ва ундан юқори температурага қиздирилганда иккита эркин радикалли бензоат группа ҳосил бўлади:

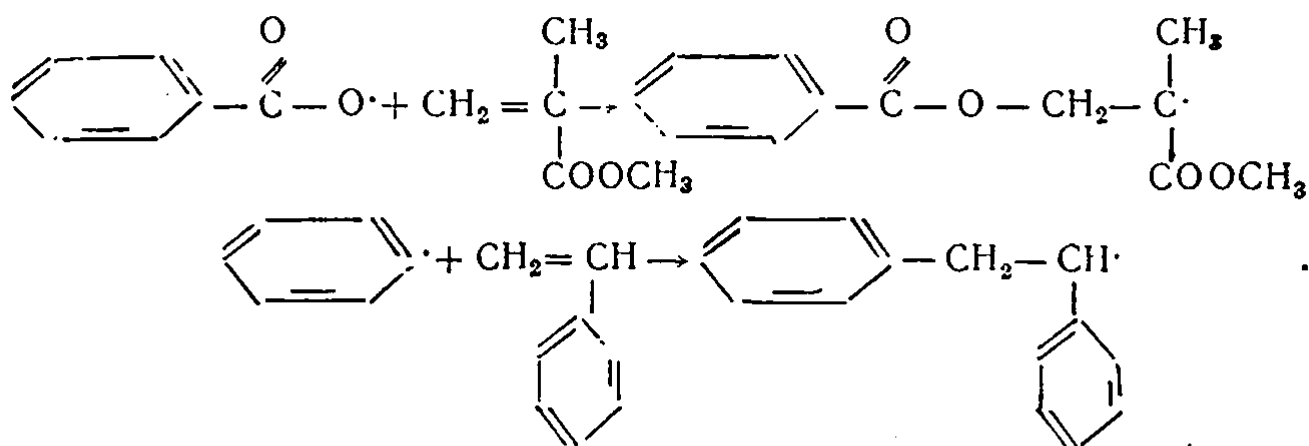


Бензоат радикаллари эса парчаланишда давом этиб, эркин радикалли фенил группалар ҳосил қилади:

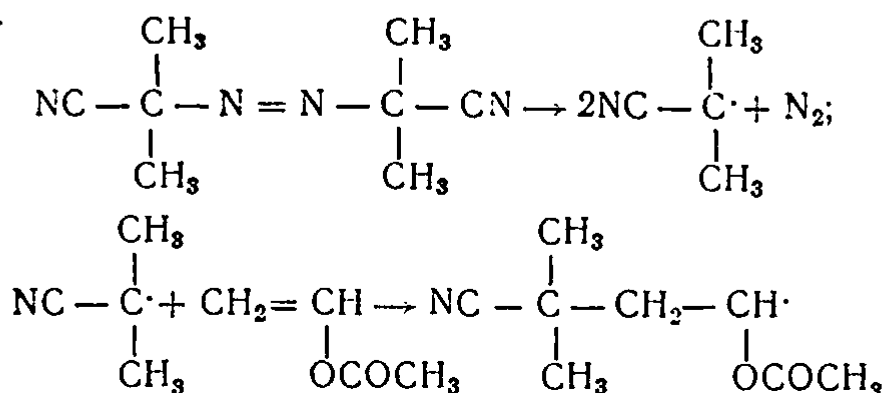


Бу иккала бензоат ва фенил радикаллар ҳам кўпчилик мономер молекулалари билан бирикиб, полимерланишнинг актив

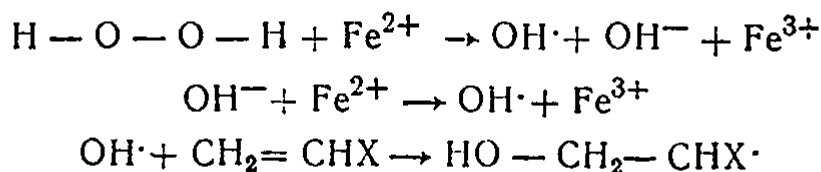
марказларини ярата олади. Масалан, метилметакрилат ва стирол молекулалари қуйидагича актив марказлар ҳосил қилади:



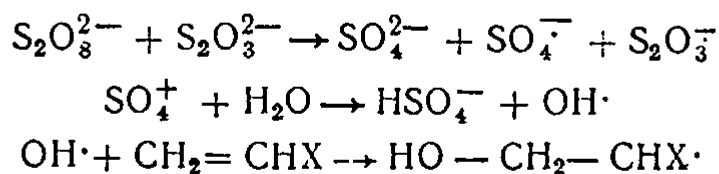
2-азо-бис-изобутиродинитрил ҳам бир молекула азот ажратиб чиқариб, иккита эркин радикал ҳосил қилади ва винил мономерларининг полимерланиш реакциясини бошлаб беради:



Баъзан, полимерланиш реакцияси температурасини пасайтиришнинг муҳим аҳамияти бор, чунки температура қанчалик паст бўлса, полимер модданинг сифатини пасайтирувчи қўшимча реакцияларга ўрин қолмайди. Бу мақсадда оксидланиш-қайтарилиш инициаторларидан фойдаланилади, чунки уларнинг активлаштириш энергияси жуда кам бўлиб, 10—15 ккал/моль га тенгдир. Оксидлаш мақсадида водород пероксид ва персульфатлар олинса, қайтариш моддалари сифатида икки валентли темирнинг тузлари ва тиосульфатлар ишлатилади. Бу система-ларда реакцияни бошлаб берувчи агент сифатида, ҳосил бўлаётган эркин радикал гидроксил группасининг аҳамияти муҳимдир:

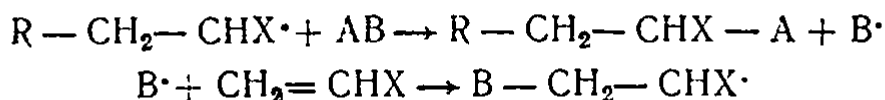


ёки

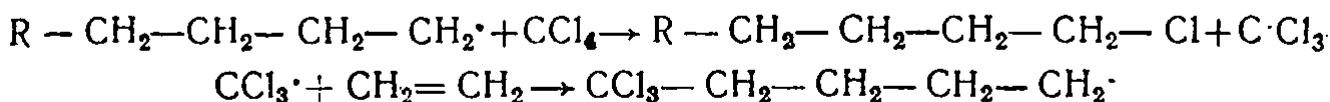


Занжирсимон радикалли полимерланишнинг муҳим хоссаларидан бири актив марказларнинг ёки ўсаётган полимер радикаллари-нинг баъзи бирикмалар билан учрашиб, ўсиш марказини узатиб юборишидан иборатдир.

Агар полимер радикали тўйинган модда молекуласи (АВ) билан тўқнашса, уни парчалаб юбориши мумкин. Натижада, ўсаётган полимер радикали тўйинган модданинг бир қисмини бириктириб олиб, пассив ҳолатга ўтади. Тўйинган модданинг бир қисми эса радикал ҳолига ўтиб, мономерни қайта ўсиш марказига айлантиради:

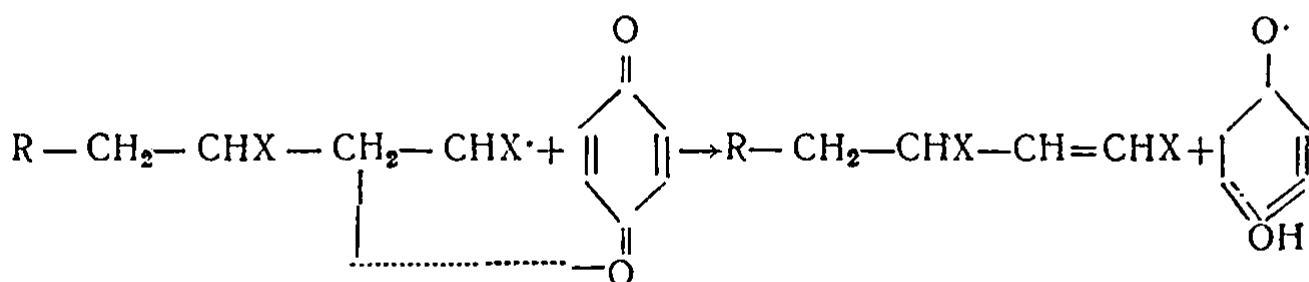


Бу ҳолда, полимернинг ўсаётган молекуласи бир неча полимер занжирларига бўлинади ва молекуляр оғирлиги пасаяди. Температура кўтарилган сари кучаядиган бундай процесс кўп учраб туради. Бунга мисол қилиб, этиленнинг тетрахлорметан таъсирида полимерланишини кўрсатиш мумкин:

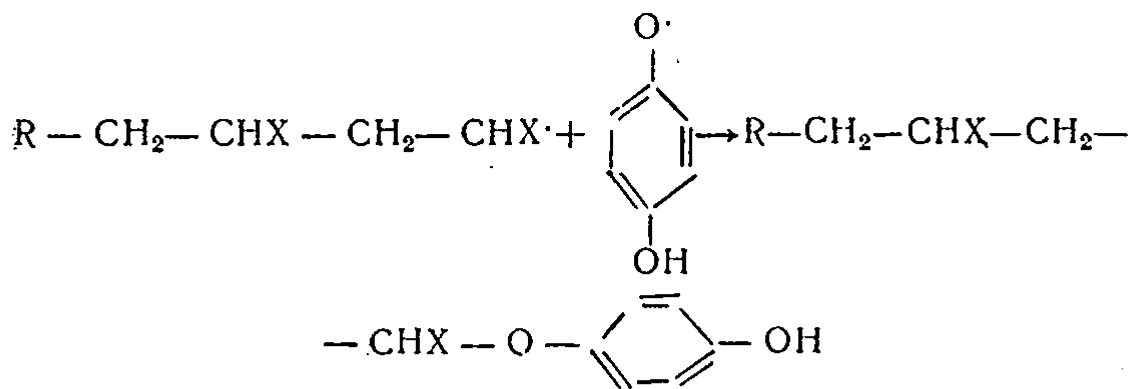


Шундай қилиб, мономер ва углерод тетрахлориднинг ўзаро нисбатини ўзгартириш йўли билан полимернинг молекуляр оғирлигини ошириш ёки камайтириш мумкин. Бундай моддалар, одатда, регуляторлар деб ҳам аталади. Ҳозирги замон полимер саноатида регуляторлар кўп ишлатилмоқда. Баъзан, тўйинган АВ молекуладан ҳосил бўлган В эркин радикал инициатор ролини бажара олмайди, яъни яна ўсиш маркази ҳосил қила олмайди. Бу ҳол полимерланишнинг секинлашувига ёки бутунлай тўхтаб қолишига сабаб бўлади.

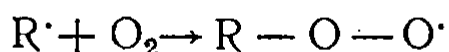
Полимерланиш реакциясини бутунлай тўхтатувчи моддалар ингибиторлар деб аталади. Масалан, бундай моддалардан бири — гидрохинонни олайлик. Гидрохинон ўсиб бораётган полимер занжирдан водородни тортиб олиб, семихинонга айланади, занжирда эса қўш боғ ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган семихинон группа эса ўсаётган яна бир макро-радикал ёки актив марказ билан бирикиб, уларни ўстирмай қўяди, яъни занжирни узади:



Ўсаётган занжирларнинг узилиши реакцияни секинлаштиради ва молекуланинг узунлигини камайтиради. Баъзи ингибиторлар реакциянинг бошланиш даврида барча актив марказларни пас-сив радикалларга айлантириши мумкин. Бу ҳолда полимерланиш реакцияси ингибитор тугагунча бошланмайди. Реакция вақтида ингибитор тамом бўлгандан сўнггина занжирларнинг нормал ўсиши бошланади. Амалда ингибитор моддалар сифатида органик бирикмалардан—кўп атомли феноллар, айниқса, гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол, ароматик аминлар, нитробирикмалар, жумладан, тринитробензол, пикрин кислота; аноорганик моддалардан—олтингугурт, йод, мис, темир ва хром элементларининг оксидлари, ацетат тузлар кўпроқ ишлатилади. Ҳаво кислороди полимерланиш реакциясини баъзан тезлаштиради, баъзан эса секинлаштиради. Винилацетат ва акрилатларнинг ультрабинафша нур таъсирида полимерланишида кислород ингибиторлик ролини ўйнайди. Стирол ва баъзи мономерларнинг нурлар таъсирида полимерланишида кислород инициатор ҳам бўла олади. Полимерланиш муҳитидаги эркин радикалнинг кислород билан бирикиб, пероксид радикаларини ҳосил қилиши аниқланган:



Агар бундай радикал актив бўлса, полимерланиш процессида кислород инициатор ролини ўйнайди. Ҳосил бўлган пероксид радикал пассив бўлса, яъни ўсувчи актив марказлар ҳосил қила олмаса, у ҳолда, кислород полимерланиш процессида ингибитор вазифасини бажаради. Ҳозирги вақтда мономерларни узоқ ерларга жўнатиш ва кўп миқдорларда асраш учун ингибиторлардан кенг кўламда фойдаланилмоқда. Мономерларни ўз-ўзича полимерланишдан сақлаш учун уларга 0,5—1,5% ингибитор қўшиш kifоя. Радикалли полимерланишнинг бориши температурага боғлиқдир. Температуранинг кўтарилиши актив марказларни кўпайтиради ва реакциянинг ўсиш тезлигини ошира боради (29-расм). Демак, бир томондан, реакциянинг ўсиш тезлиги ва молекулаларнинг узунлиги ошиб борса, иккинчи томондан, реакциянинг узилиш тезлиги ошиб, молекулаларнинг қисқаришига сабаб бўлади. Шунинг учун ҳам юқори темпера-

турада олиб борилган полимерланиш процесси натижасида актив марказларнинг кўпайиши полимер молекуляр оғирлигининг камайишига сабаб бўлади, чунки системада актив марказ қанчалик кўп бўлса, макромолекулалар узунлиги шунчалик кам ва, аксинча, актив марказлар қанчалик кам бўлса, макромолекулалар сони шунчалик кам ва уларнинг узунлиги шунчалик ортиқ бўлади. Ультра инафша ва радиацион нурлар таъсирида боровчи реакцияларда полимерланиш тезлиги температурага унча боғлиқ бўлмай, асосан, нурларнинг интенсивлик даражасига боғлиқ бўлиб, қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

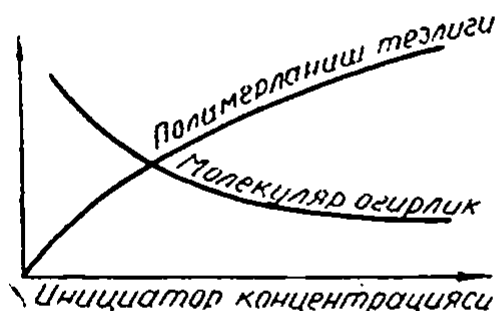
$$v = k \sqrt{J};$$

бу тенгламада:

v — полимерланиш тезлиги;

J — нурнинг интенсивлик даражаси.

Радикалли полимерланишда инициатор миқдорининг муҳим аҳамияти бор. Инициатор миқдорининг ортиб бориши ва унинг парчаланиши натижасида актив марказлар сони кўпайиб, полимерланиш тезлашади (30-расм). Бунда полимернинг молекуляр оғирлиги камаяди. Шундай қилиб, полимерланиш тезлиги инициатор концентрациясининг илдизига тўғри пропорционалдир.



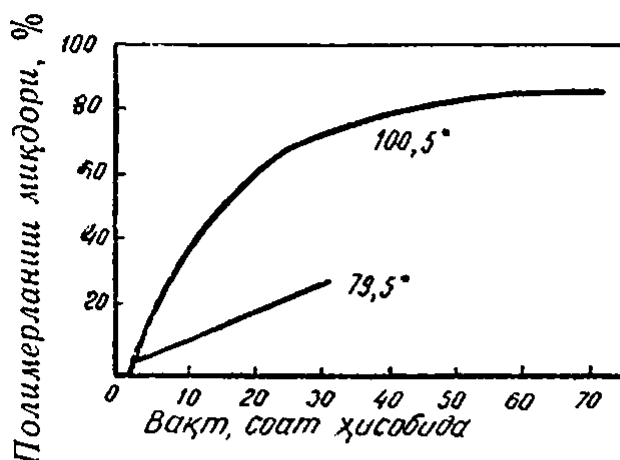
30-расм. Полимерланиш тезлигининг ва молекуляр оғирлигнинг инициатор миқдорига боғлиқлик графиги.

бу тенгликда:

P — полимерланиш даражаси;

k' — константа.

Эритмада полимерланиш реакциясининг бориш тезлиги мономернинг концентрациясига боғлиқдир (31-расм). Эритмада мономернинг концентрацияси қанча ортиқ бўлса, полимерланиш тезлиги шунча ошиқ бўлади, аммо кўпчилик эритувчилар полимерланиш процессида занжирни узайтирувчи агент сифа-



29-расм. Стирол полимерланишининг турли температуралардаги кинетик эгри чизиклари.

$$v = k \sqrt{i};$$

бу тенгликда:

v — полимерланиш тезлиги;

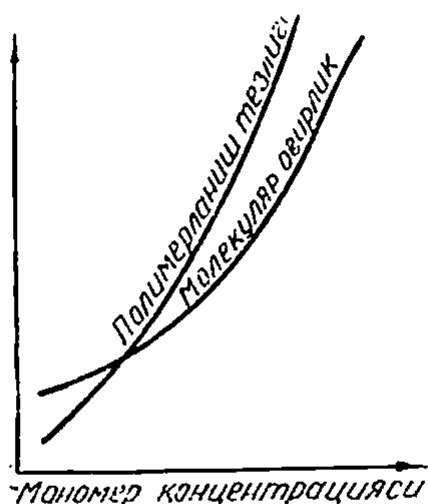
k — константа;

i — инициаторнинг концентрацияси.

Полимерланиш даражаси эса инициатор концентрациясининг илдизига тескари пропорционалдир:

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

тида иштирок этиб, бу процессни анча мураккаблаштиради. Полимерланиш идишида босимнинг ортиши ҳам полимерланиш тезлигига мономернинг концентрациясини оширгани каби таъсир этади, яъни юқори босимдан фойдаланиб, полимерланиш вақтини қисқартириш мумкин.

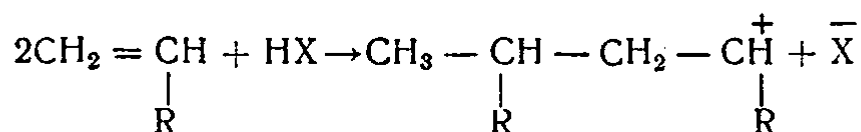


31-расм. Полимерланиш тезлигининг, молекуляр оғирликнинг мономер концентрациясига боғлиқлик графиги.

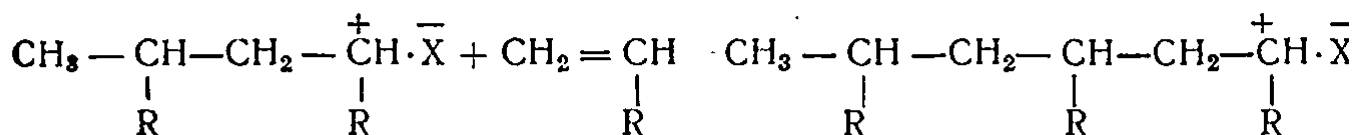
ИОНЛИ ВА КАТАЛИТИК ПОЛИМЕРЛАНИШ

Ионли полимерланиш катализаторлар иштирокида боради. Ионли полимерланишда занжир учиди катион ёки анионлар бўлиб, улар мусбат ёки манфий зарядларини занжир бўйлаб узатиш орқали молекуланинг ўсишига имконият туғдиради. Демак, катализаторлар қандай ион ҳосил қилишига қараб, каталитик полимерланиш катионли ва анионли полимерланишга бўлинади.

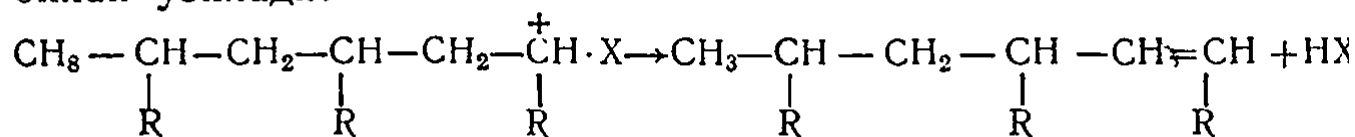
Катионли полимерланиш. Бу процесс кислоталар ва уларнинг электрон-акцептор хоссали тузлари таъсирида боради:



Ҳосил бўлган катион мономер молекуласи билан бирикиб, занжирни узайтиради ва ўзининг мусбат зарядини кейин бириккан мономер молекуласига беради:

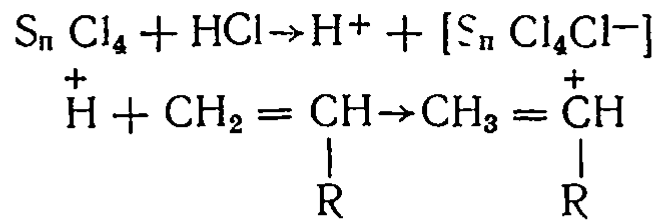


Бу реакцияда занжирлар катализаторнинг ажралиб чиқиши билан узилади:

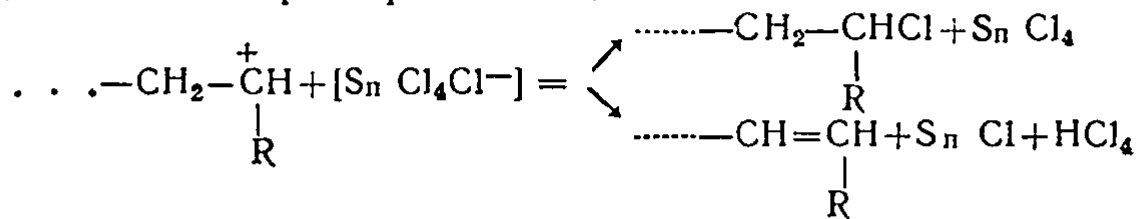


Демак, ионли полимерланиш занжирининг узилиши радикалли полимерланиш занжирининг узилишига ўхшамайди ва бироқ водород атомига ажралиши туфайли амалга ошади. Катионли полимерланишни паст температурада амалга ошириш учун баъзан, мономернинг активланиш энергиясини камайтирувчи моддалар — сокатализаторлар ишлатилади. Сокатализаторлар сифатида сув ва минерал кислоталар ишлатилса, яхши натижалар беради. Бу ҳолда катализатор ва сокатализатор ўзаро реакцияга киришиб, водород протони ажратиб чиқарадилар. Во-

дород протони эса мономер молекуласи билан бирикиб, катионли полимерланишнинг актив марказини, яъни карбоний ионини ҳосил қилади. Бунга қуйидагини мисол қилиб кўрсатиш мумкин:

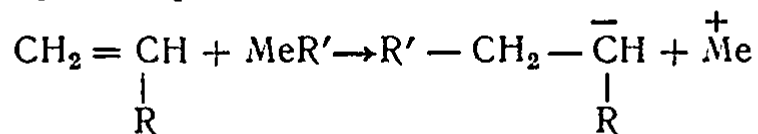


Бу ҳолда реакция занжири ундаги катионнинг анион билан тўқнашуви оқибатида узилади, натижада, қуйидаги реакция асосида катализатор ажралиб чиқади:

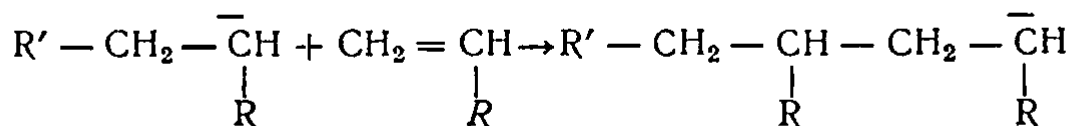


Бундай реакцияда полимерланиш тезлиги катализатор концентрациясига, полимерланиш даражаси эса мономер концентрациясига тўғри пропорционал бўлиб, катализатор миқдорига боғлиқ эмас.

Анионли полимерланиш. Анионли полимерланиш катализаторлари сифатида ишқорий металллар ва уларнинг амидлари, металл-органик бирикмалар, кўп валентли металл оксидлари ва электрон-донор хоссаларига эга бўлган бошқа моддалар ишлатилади. Катализатор билан мономер ўзаро таъсирлашиб, манфий зарядли анион ҳосил қилади:

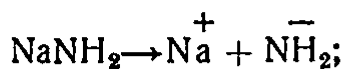


Ҳосил бўлган анион мономернинг янги молекуласи билан бирикади ва манфий зарядини мономернинг кейинги бириккан молекуласига беради:

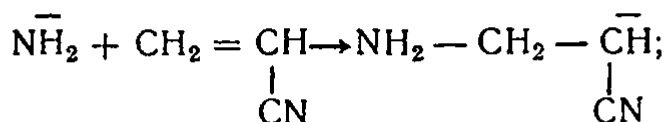


Бу реакцияда занжир бирор водород атомининг ютилиши туфайли узилади. Анионли полимерланишнинг характерли хусусияти шундаки, у паст температурада ҳам катта тезлик билан давом этади. Температура қанчалик пасайиб борса, анионли полимерланиш реакциясининг тезлиги шунчалик ортади. Шунинг учун ҳам реакция, баъзан, $-50^\circ C$ ва $190^\circ C$ да олиб борилади. Анионли полимерланиш реакциясининг мисоли тариқасида акрилонитрилнинг натрий амид таъсирида ва суюқ аммиак муҳитида полимерланишини кўриб чиқайлик:

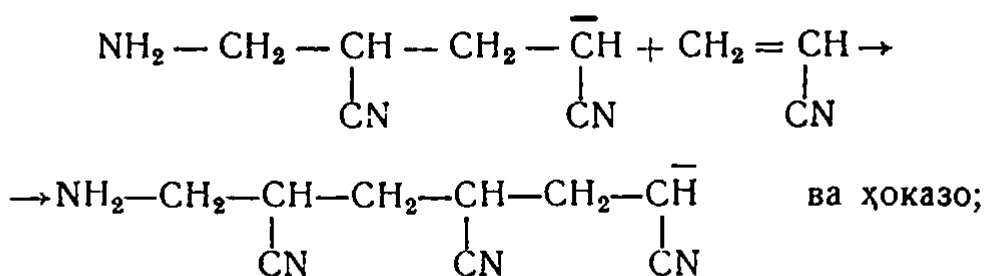
катализатор:



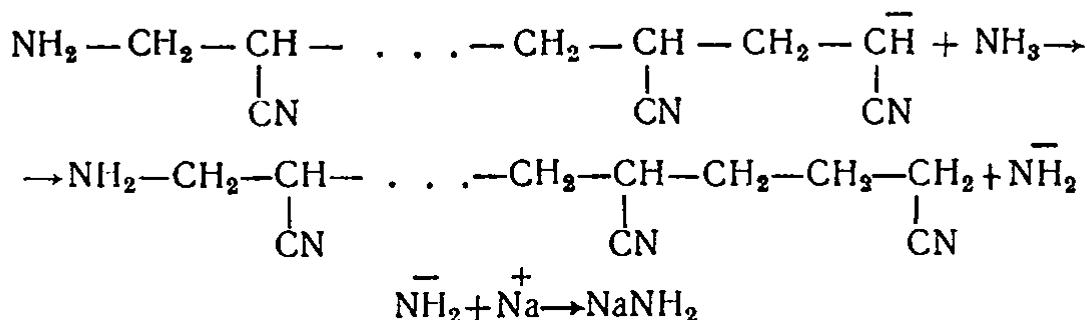
актив марказнинг ҳосил бўлиши:



реакция занжирининг ўсиши;



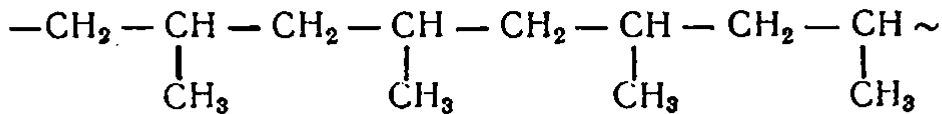
реакция занжирининг узилиши:



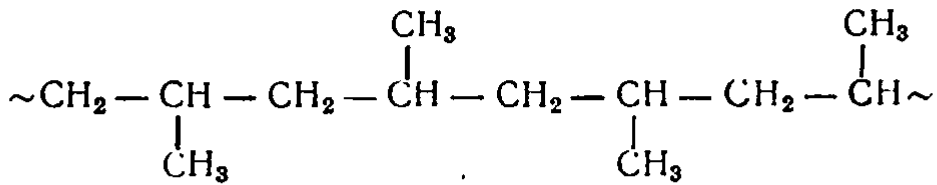
Мономер ва катализатор концентрацияларининг ошиб бо-риши билан полимерланиш тезлиги ҳам ортиб боради. Сўнгги вақтларда зўр илмий ва саноат аҳамиятига эга бўлган металл-органик катализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ни немис олими Циглер топди. Циглер этиленни триэтилалюминий ва тетрахлортитан таъсирида, одатдаги босим ва температурада полимерлаб, яхши сифатли полиэтилен ҳосил қилишга муваффақ бўлди. Анионли полимерланиш процессидан, айниқса, итальян олими Ж. Натта Циглер катализаторларини ишлатиб, изотактик, яъни стереорегуляр тузилишдаги полимерни ҳосил қилгандан сўнг кенг кўламда фойдаланиладиган бўлди. Пропилен ва диолефинлардан металл-органик катализаторлар иштирокида синтез қилинган полимерлар тўғри чизиқли шакли ва юқори симметрик тузилиши туфайли кристалл ҳолатига кўпроқ ўтади ва уларнинг физик ҳамда механик хоссалари атактик полимерларникига қараганда анчагина яхши бўлади. Уларнинг солиштирма оғирлиги, суюқланиш температураси ва мустаҳкамлиги бошқа полимерларникидан юқорироқ бўлади. Полипропилен, полибутилен ва баъзи полимерлар ўз фазовий тузилишига қараб, изс-

тактик, синдиотактик ва атактик полимер турларига бўлинади. Қуйида бу уч полимернинг фазовий жойланиши тасвирланган:

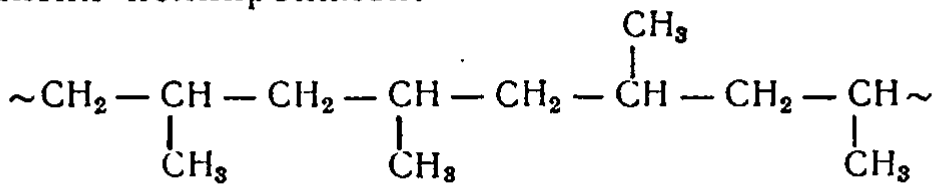
1. Изотактик полипропилен:



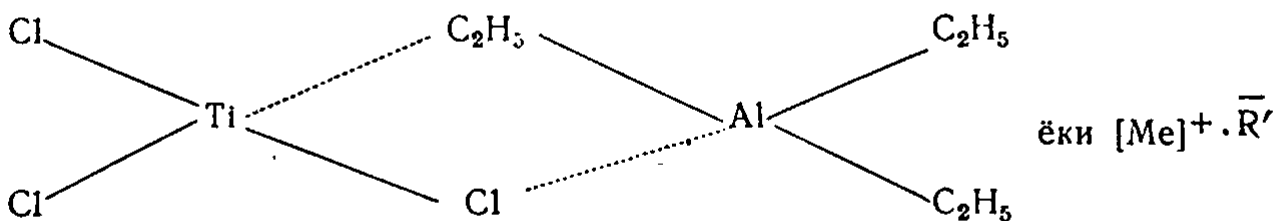
2. Синдиотактик полипропилен:



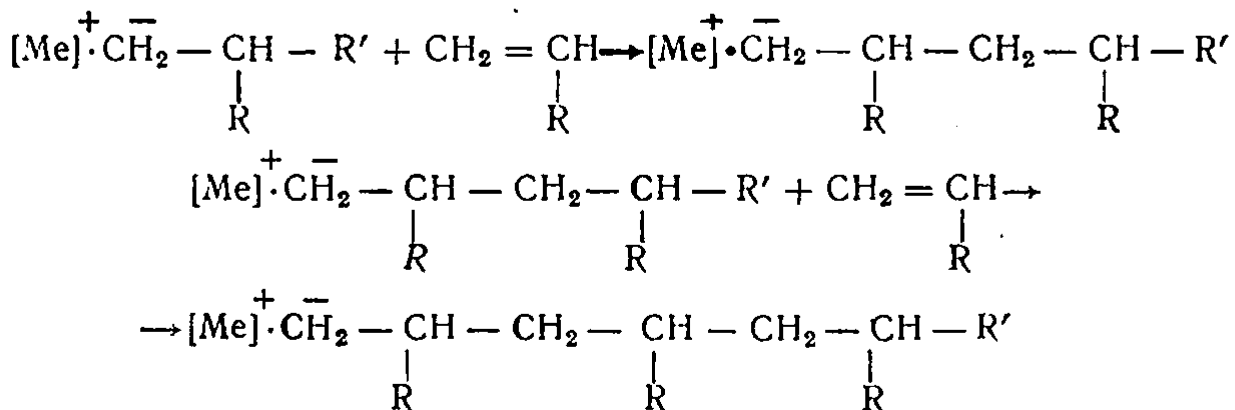
3. Атактик полипропилен:



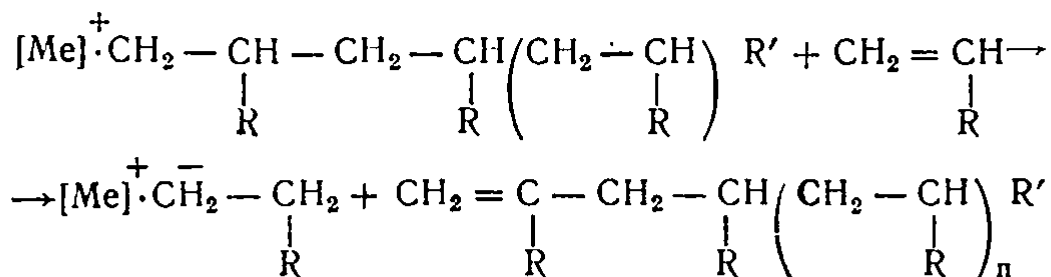
Изотактик ва синдиотактик полимерларда учламчи углерод атоми ёнидаги метил группа ҳамма вақт маълум масофада туради ва аниқ фазовий тузилишда бўлади. Атактик полимерда эса метил группалар тасодифий, яъни фазода маълум қоидаларга бўйсунмаган ҳолда жойлашган бўлади. Шунини ҳам айтиш керакки, алюминий-органик бирикмаларнинг титан хлоридлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларидагина стереоспецифик катализаторлик хоссалари бўлади. Ҳозирги замон назариясига кўра, бу комплекснинг тузилиши ва барча хоссалари маълум эмас. У қуйидагича тасаввур этилади:



Қутбланган бу комплекс сиртига мономер молекулалари келиб жойлашади, натижада, анионли полимерланишнинг актив маркази ҳосил бўлади. Полимер молекуласи мономер молекуласининг катализатор билан занжир орасига кириши орқали ўсади:



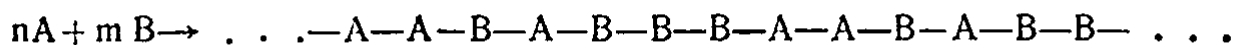
Полимер занжири мономер молекуласига бир атом водород иони ўтиши туфайли узилади:



Бу ҳолда полимернинг узилган занжири учуда қўш боғ ҳосил бўлади. Катализатор сатҳида ҳосил бўлган янги актив марказ полимер занжирини яна ўстириб юбора олади.

СОПОЛИМЕРЛАНИШ (БИРГА ПОЛИМЕРЛАНИШ)

Икки ва ундан ортиқ хил мономернинг биргаликда полимерланиши сополимерланиш деб, ҳосил бўлган юқори молекуляр модда эса сополимер деб аталади. Икки хил мономернинг сополимерланишини умумий ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бу реакция мономер турларини ва уларнинг ўзаро нисбатини ўзгартириш йўли билан ҳар қандай талабларга жавоб берадиган сополимерлар синтез қилишга имкон беради. Шунинг учун, сополимерлар ишлаб чиқариш кенг кўламда йўлга қўйилган. Масалан, полиакрилонитрил диметилформамаиддан бошқа нарсада эримайди ва, шунинг учун, ундан синтетик толалар тайёрлаш анча оғир бўлади. Акрилонитрилнинг винилхлорид билан сополимери ацетонда эрийди, акрилонитрилнинг итакон кислота билан сополимерида эса яхши бўялиш хусусияти бор, шунинг учун саноатда бу сополимерлардан синтетик тола ишлаб чиқариш кенг йўлга қўйилган.

Сополимерланишда бир неча мономернинг иштирок этиши полимер занжирининг ўсиш ва узилиш процессларини мураккаблаштириб юборади. Бу ҳолда, асосан, занжирнинг тўрт хил ўсиш реакцияси ва уч хил узилиш реакцияси давом этиши мумкин. Шу реакцияларнинг ҳаммаси ҳар хил тезлик билан боради. Натижада, реакция вақтида мономерларнинг концентрациялари ҳам ўзгаради, бу ўзгаришлар эса ҳосил бўлаётган сополимерларнинг таркибига таъсир этади, яъни сополимер таркибига кирган мономерлар нисбати полимерланиш олдида тайёрланган мономерлар нисбатидан фарқ қилади. Одатда, сополимернинг таркибини аниқлаш учун бир неча усуллардан фойдаланилади. Шу мақсадда дастлабки А ва В мономерлар ўзаро ҳар хил нисбатда ва турли температурада сополимерга айлантрилади. Бу тажрибалар натижасида реакциянинг энг

муҳим кўрсаткичлари r_1 ва r_2 , яъни сополимерланиш константалари аниқланади. Ўсаётган А радикалнинг „ўз“ мономери А билан бирикиши „бегона“ мономер В билан бирикишига қараганда қанчалик суст бўлса, сополимерланиш константаси r_1 нинг қиймати ҳам шунчалик кам бўлади. r_1 ва r_2 қийматларини аниқлаш учун қуйидаги тенгламадан фойдаланилади:

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

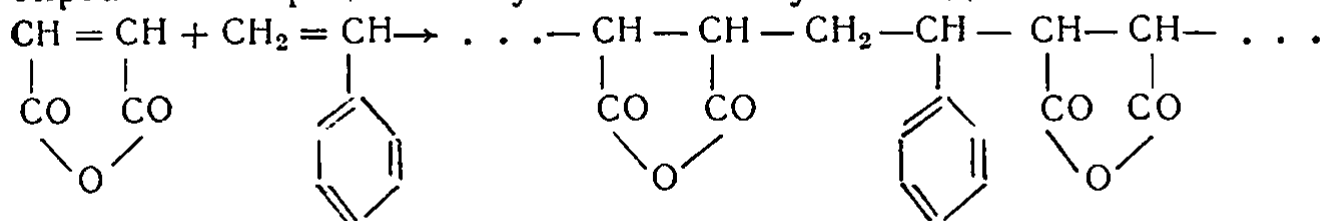
бу ерда:

А ва В — мономерларнинг дастлабки қийматлари;

a ва b — мономерларнинг полимер таркибидаги қийматлари;

r_1 ва r_2 — сополимерланиш константалари ёки мономерларнинг нисбий активлиги.

Амалда маълум таркибли сополимерлар ҳосил қилиш учун мономерларнинг ўзаро аниқ нисбатларидан — r_1 ва r_2 коэффициентларидан фойдаланилади; уларнинг тажрибада топилган қийматларини ҳисобга олиб, юқоридаги тенгламани татбиқ этиш маълум хоссаларга эга бўлган сополимерлар синтез қилиш имкониятини беради. Ҳар бир мономер сополимер таркибига кирар экан, унга ўз хоссаларини беради. Шунинг учун ҳам мономерларнинг турини ўзгартириш йўли билан ҳар қандай талабга жавоб бера оладиган полимер материаллар ҳосил қилиниши мумкин. Сополимерланиш реакциясининг ажойиб хусусиятларидан бири шуки, баъзан, якка ўзи полимерланмайдиган мономерлар ҳам бу реакцияга киришиб, юқори молекуляр моддага осон айланади. Маленн ангидрид билан стиролнинг бирга полимерланиши бунга мисол бўла олади:



Маълумки, маленн ангидриднинг таркибида қўш боғ бўлишига қарамай, у якка ҳолда полимерланмайди. Шунинг ҳам айтиш керакки, кўпгина мономерлар ўзаро сополимерлар ҳосил қилмай, айрим ҳолда полимерланиб, полимерлар аралашмаси ҳосил қилиши мумкин. Бундай аралаш полимерларни ҳақиқий сополимердан фарқ қила билиш муҳим аҳамиятга эгадир. Полимерлар аралашмасини сополимердан фарқ қилиш усулларидан бири сополимерни эритувчи моддаларда текшириб кўришдан иборат. Агар сополимер эритувчиларда полимерларга қараганда кўпроқ эриса ёки янги эритувчиларда эриса, демак, сополимерланиш реакцияси тўғри борган бўлади. Аммо сополимерланишнинг энг аниқ исботи сополимерни эритмадан фракцион чўктиришдир. Бу усулда икки хил полимер тоза ҳолатда ажратиб олиниши мумкин. Умуман, сополимерни оддий полимер-

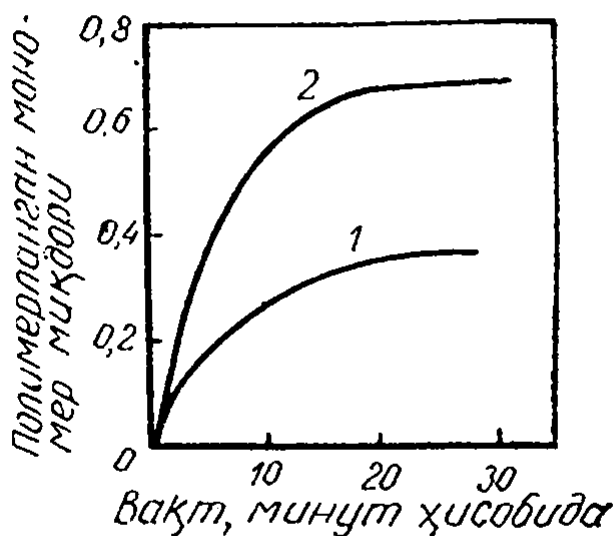
лар аралашмасидан фарқ қилишнинг яна бир қанча усуллари бор. Масалан, стирол ва бутадиен сополимерланганда тўрсимон тузилишдаги макромолекулаларнинг ҳосил бўлиши сополимер ҳосил бўлганлигини кўрсатади, чунки стирол ва бутадиен айрим-айрим полимерланиб, тўрсимон макромолекулалар ҳосил қила олмайди.

ПОЛИМЕРЛАШ УСУЛЛАРИ

Ҳозирги вақтда полимерлашнинг, асосан, уч хил технологик усулидан фойдаланилади. Улар блок, лок ва эмульсион полимерлаш усуллари дир. Блок полимерлашда тозаланган мономерлар махсус идишларда яхлит ҳолда полимерланади. Ҳосил бўлган полимер идиш шаклига киради. Бу усулнинг асосий камчилиги шуки, реакция натижасида чиққан (экзотермик) иссиқликни йўқотиш анча қийиндир. Полимер иссиқликни яхши ўтказмаганлигидан, айниқса, полимернинг ўртасидаги иссиқлик полимер занжирларини парчалаб юборади ва физик-механик хоссаларини пасайтиради. Шунинг учун ҳам блок полимерлаш усулидан стирол ва метилметакрилатдан тиниқ органик шиша ва баъзи оптик воситалар тайёрлашда фойдаланилади.

Лок полимерлаш усули, асосан, иккига бўлинади. Уларнинг бирида ҳам мономерни, ҳам полимерни эритувчи суюқликлар ишлатилади. Ҳосил бўлган полимер эритмасини лок сифатида ишлатиш мумкин. Шунинг учун ҳам бу усул лок усули дейилади. Иккинчисида муҳит сифатида олинган эритувчи мономерни эритса ҳам ҳосил бўлган полимерни эрита олмайди. Лок усулининг асосий камчилиги ҳосил бўлган полимер молекуляр оғирлигининг кичиклиги ва, айниқса, эритувчи моддаларнинг ўтга ўчлигидир. Бундан ташқари, бу усул ишлаб чиқариш технологиясини анча қийинлаштиради. Лок усулидан, асосан, каталитик полимерлашда фойдаланилади. Эмульсион полимерлаш усули илғор, истиқболи энг порлоқ усулдир. Бу усулда, биринчидан, реакция одатдаги температурада катта тезлик билан боради, иккинчидан, ҳосил бўлган полимер юқори сифатли бўлади; шу сабабли бу усул полимерлар олишнинг энг асосий усулидир. Эмульсион полимерлашда дисперсион муҳит, асосан, сувдан иборат бўлиб, ундан мономернинг 7—50 процентигача эмульсия тайёрланиши мумкин. Аммо бундай эмульсиялар барқарор бўлмайди, эмульсияни барқарор қилиш учун эса эмульгаторлар қўшилади. Эмульгаторлар сифатида олеат, пальмитат, лаурат кислоталарнинг ишқорий тузлари, яъни совунлар, ароматик сульфокислоталарнинг тузлари ишлатилади (32-расм). Эмульсион полимерлашда инициаторлар сифатида сувда эрувчан персульфатлар, перборатлар, водород пероксид кўп ишлатилади. Полимерланиш процессининг регуляторлари сифатида, яъни муҳитнинг водород кўрсаткичи (рН) эмульсиянинг барқарорлигини

оширувчи моддалар—бикарбонатлар, фосфатлар ва ацетат тузлар ҳам қўшилади. Бундай полимерланиш натижасида полимернинг сувдаги дисперсияси, яъни латекс ҳосил бўлади. Эмульсион усулнинг иккинчи тури суспензион усул ёки „марваридсимон“ полимерлаш усули дейилади. Бундай реакцияларнинг инициаторлари сифатида мономерда эритилган бензоил пероксид ёки диазобрикмалар ишлатилади. Суспензиянинг барқарорлигини ошириш учун унга сувда эрувчи стабилизатор—поливинил спирт ёки желатина қўшилади. Ҳосил бўлган томчи ёки „марварид“ларнинг ўлчами қориштиргичнинг айланиш тезлигига боғлиқдир. Инициатор модда мономер томчилари ичида бўлгани учун бундай полимерланишни томчили блок полимерланиш деб қараш мумкин. Эмульсион полимерлашнинг афзаллиги шундаки, бундай полимерланиш реакцияси вақтида чиққан иссиқликни сув воситасида тортиб олиш мумкин. Иккинчидан, толқон ёки доналар тарзида ҳосил бўлган полимер саноатда қайта ишлаш учун кўп энгиллик туғдиради.



32-расм. Метилметакрилат эмульсион полимерланиш тезлигининг эмульгатор концентрациясига боғлиқлик графиги:

1 — эмульгатор 0,38 моль/л; 2 — эмульгатор 0,87 моль/л.

ВАЗИФАЛАР

1-вазифа. Метилметакрилатнинг фотополимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган метилметакрилат (3) г); 25 мл сифимли ампулалар (6 дона), 150 ваттли, симобли электр лампаси (1 дона).

6 та ампулага (33-расм) 5 г дан метилметакрилат солинади. Ампулаларнинг оғзи кавшарланиб, штативларга ўрнатилади ва уларга симобли лампанинг нури туширилади. Нурлантириш бошлангандан сўнг 2 соат ўтгач, 1-ампула, 4 соат ўтгач 2-ампула, 8, 15, 20 ва 40 соат ўтгач тегишлича 3, 4, 5 ва 6-ампула очилади. Ампулани очиш учун у сочиққа ўралиб, кавшарланган оғзи оҳисталик билан эговланади. Ампулалар ичидаги нарса олдин тортиб қўйилган косаларга солиниб, вакуум-қуритгич шкафта 30°C да қуритилади-да, чиққан полимер миқдори тортиб кўрилади.

1-топшириқ. Метилметакрилат фотополимерланиш реакциясининг оптимал вақти аниқлансин.

2-топшириқ. Чиққан полимер миқдорини аниқлансин га полимерланиш процессининг кинетик эгри чизиги чизилсин.

2-вазифа. Хлоропреннинг фотополимерланиши

Реактив ва асбоблар: хлоропрен (30 г); 25 мл сизимли ампулалар (6 дона); 150 ваттли, симобли электр лампаси (6 дона), чинни косачалар (6 дона), 100°C ли термометр (1 дона).

6 та ампулага 5 г дан хлоропрен солиб, ампулаларнинг оғзи кавшарланади ва сув ҳаммомига қўйилиб, тагидан горелка ёқилади. Ампулаларга 30—35°C температурада симоб лампаси нури юборилади. 1 соат ўтгач, 1-ампула, 2, 3, 15, 20 ва 40 соат ўтгач, тегишлича 2, 3, 4, 5 ва 6- ампула очилади. Ҳар қайси ампула ичидаги нарсалар алоҳида-алоҳида чинни косачаларга солиниб, улар 30° С да вакуум-қуритгич шкафта оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади. Ҳар қайси ампуладан чиққан полимернинг миқдори аниқланади.



1-топшириқ. Чиққан полимер миқдорининг вақтга боғлиқлигини кўрсатувчи кинетик эгри чизик чизилсин.

2-топшириқ. Полимернинг молекуляр оғирлиги осмометрик йўл билан аниқлансин.

3-топшириқ. Хлоропреннинг фотополимерланиш реакцияси тенгламаси ёзилсин.

3-вазифа. Полимерларнинг хоссалари билан мономерларнинг тузилиши орасидаги боғланишни аниқлаш

33-расм.
Оғзи кавшарланмаган ампула.

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган метилметакрилат (10 г), ҳайдалган бутилметакрилат (10 г), бензоил пероксид (0,1 г), 25 мл сизимли ампулалар (2 дона), сув термостати (1 дона).

Ампулаларнинг бирига 10 г метилметакрилат ва 0,05 г бензоил пероксид, иккинчисига 10 г бутилметакрилат ва 0,05 г бензоил пероксид солинади. Ампулаларнинг оғзи кавшарланиб, сув термостатига қўйилади-да, 80°C да 6 соат қиздирилади. Ампулалар термостатдан вақт-вақти билан олиниб, реакцион массанинг оқиш нуқтаси белгиланади-да, мономернинг полимерланиш тезлиги кузатилади.

1-топшириқ. Бутилметакрилатнинг ва метилметакрилатнинг полимерланиш тезликлари бир-бирига солиштирилсин ва улар орасидаги фарқнинг сабаблари тушунтирилсин.

2-топшириқ. Полимерларнинг шишаланиш ёки юмшаш температураси аниқлансин ва уларнинг ҳосил бўлиш реакцияларининг тенгламаси ёзилсин.

4-вазифа. Полимернинг хоссалари билан мономернинг химиявий тузилиши орасидаги боғланишни аниқлаш

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган этилметакрилат (10 г), ҳайдалган этилакрилат (10 г), бензоил пероксид (0,02 г); 25 мл сифимли ампулалар (2 дона), терморегуляторли сув термостати (1 дона).

Бир ампулага 10 г этилметакрилат ва 0,01 г бензоил пероксид, иккинчи ампулага эса 10 г этилакрилат ва 0,01 г бензоил пероксид солинади. Ампулаларнинг оғзи кавшарланиб, сув термостатига қўйилади ва 80°C да 20—25 минут қиздирилади. Сўнгра, ампулалар 60°C да 4 соат яна қиздирилади. Ампулалар совугач, улар синдирилиб, ҳосил бўлган полимерлар олинади.

1-топшириқ. Этилакрилат ва этилметакрилатнинг инициатор иштирокида бўладиган полимерланиш реакцияси схемаси ёзилсин.

2-топшириқ. Полимернинг шишаланиш ва оқувчанлик температураси консистометр ёрдамида аниқлансин.

5-вазифа. Полибутилметакрилатнинг молекуляр оғирлиги билан инициатор миқдори орасидаги боғланишни аниқлаш

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган бутилметакрилат (50 г), бензоил пероксид (0,95 г); 50 мл сифимли ампулалар (5 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Бешта ампулага 10 г дан бутилметакрилат солинади ва уларнинг устига ҳар хил миқдорда (биринчи ампулага 0,05 г, иккинчисига—0,75 г, учинчисига—0,125 г, тўртинчисига—0,2 г, бешинчисига—0,5 г) бензоил пероксид қўшилади. Ампулаларнинг оғзи кавшарланиб, улар сув ҳаммомига қўйилади-да, 80°C да 2 соат қиздирилади. Ҳосил бўлган полибутилметакрилатнинг ўз мономерисидаги эритмаси бирор модда воситасида чўктирилади ва қанча миқдор полимер чиқиши аниқланади.

1-топшириқ. Полибутилметакрилатнинг полимерланиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

2-топшириқ. Барча полимер намуналари 0,2% ли эритмаларининг солиштирама қовушоқлиги аниқлансин ва солиштирама қовушоқлиги билан инициатор миқдори орасидаги боғланишни кўрсатувчи график чизилсин.

6-вазифа. Стиролнинг инициатор иштирокида полимерланишини текшириш

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган стирол (30 г), бензоил пероксид (0,6 г), бензол (250 мл), бензин (250 мл); 50 мл сифимли, ясси тубли колба (1 дона), 25 мл сифимли ампулалар (6 дона), терморегуляторли сув термостати (1 дона), 100—120 мл сифимли стаканлар (6 дона), шиша таёқчалар (6 дона).

50 мл сифимли колбага 30 г стирол ва 0,6 г бензоил пероксид солинади. Ҳосил бўлган эритма 6 та ампулага баб-баравардан қилиб солинади. Ампулаларнинг оғзи кавшарланиб, улар 80°C гача қиздирилган сув термостатига қўйилади. Ампулалар шу температурада тутиб турилиб, 30 минут ўтгач 1-ампула, 50, 80, 100, 120 ва 180 минут ўтгач эса тегишлича 2, 3, 4, 5 ва 6-ампулалар очилади. Ампулаларда ҳосил бўлган полимерлар намунаси 15—30 мл бензолда эритилиб, унга чўктирувчи модда—бензиндан 30 мл солинади-да, полимер қайта чўктирилади. Чўктирилган полимер суюқликдан силқитиб ажратилгандан сўнг, бир неча марта бензин билан яна чайилади ва 30—40°C да вакуум-қуритгич шкафта оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

1-топшириқ. Ҳар қайси ампуладан чиққан полимернинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Чиққан полимернинг бензолдаги 0,2% ли эритмасининг солиштира қовушоқлиги ва ҳар қайси полимернинг молекуляр оғирлиги аниқлансин.

3-топшириқ. Чиққан полимернинг молекуляр оғирлиги ва миқдори билан полимерланиш вақти орасидаги боғланишни кўрсатувчи график чизилсин.

7-вазифа. Хлоропреннинг термополимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган хлоропрен (30 г); 25 мл сифимли ампулалар (6 дона), термометрли термостат (1 дона), Дьюар идиши (1 дона).

Муз билан туз аралашмасида совутилган 6 та ампулага совутилган ва ингибитордан тозаланган 5 г дан хлоропрен шиша воронка орқали солинади. Ампулаларнинг оғзи кавшарланиб, улар 60°C ли термостатга солиб қиздирилади. Термостатдан ҳар соатда биттадан ампула олиниб, совутилади-да, оғзи очилади ва унда ҳосил бўлган хлоропреннинг миқдори аниқланади.

1-топшириқ. Мономернинг полимерга айланиш даражаси процент ҳисобида аниқлансин.

2-топшириқ. Чиққан полимер миқдори билан полимерланиш вақти орасидаги боғланишни кўрсатувчи эгри чизиқ чизилсин.

8-вазифа. Аллилацетатнинг полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган аллилацетат (10 г), бензоил пероксид (0,1 г), кислород (баллонда); 50 мл сифимли, юмалоқ тубли колба (1 дона), шарсимон қайтарма совутгич (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), термометр (1 дона), чинни косача (1 дона).

Қайтарма совутгич билан туташтирилган колбага 10 г аллилацетат ва 0,5 г бензоил пероксид солинади (34-расм). Колба қуюқ қиёмсимон модда ҳосил бўлгунча қиздирилади, сўнгра унга 0,05 г бензоил пероксид қўшилиб, 5 соат яна қиздирилади. Реакция охирида колбада бальзамсимон полимер ҳосил

бўлади. Полимерланмай қолган мономерни йўқотиш учун полимерни чинни косачага олиш ва сув ҳаммомида буғлатиш лозим.

1-топшириқ. Аллилацетатнинг полимерланиш реакцияси тенгламаси ёзилсин.

2-топшириқ. Олинган полиаллилацетатнинг миқдори аниқлансин ва унинг ҳар хил эритмаларда эриши ўрганилсин.

9-вазифа. Стиролнинг инициатор ва эритувчи иштирокида полимерланишини текшириш

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган стирол (30 г), бензоил пероксид (1,2 г), бензол (120 г), бензин (500 мл); 25 мл сифимли ампулалар (6 дона), сув термостати (1 дона), 150—200 мл сифимли стакан (6 дона), чинни косача (6 дона), 100 мл сифимли, ясси тубли колба (1 дона).

Колбага 30 г стирол ва 120 г бензол солиниб, унда 1,2 г бензоил пероксид эритилади. Ҳосил бўлган эритма 6 та ампулага баравардан қилиб солинади. Ампулаларнинг оғзи кавшарланади ва 60°C гача қиздирилган сув термостатига қўйилади. Ампулалар шу температурада қиздирилиб, 40 минут ўтгач 1-ампула, 60, 90, 150, 240 минут ўтгач, 2, 3, 4, 5 ва 6-ампулалар очилади. Қулайлик учун ампулаларнинг оғзи кесиб очилади ва ҳосил бўлган полимер эритмаси шиша таёқча билан қориштирилиб, 80 мл бензинли стаканга қўйилади. Бунда бензинда эримайдиган полистирол чўкмаси ҳосил бўлади. Полимер эритмадан силқитиш йўли билан ажратилади-да, бензин билан бир неча марта ювилиб, тортилган косачага олинади ва 60—80°C да вакуум-қуритгич шкафида оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

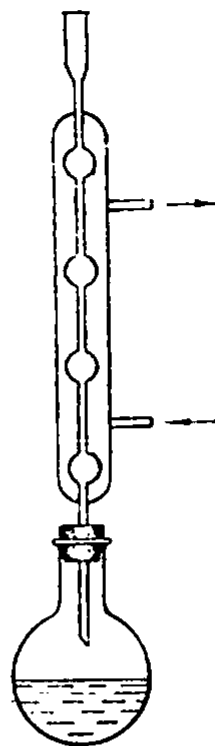
1-топшириқ. Ҳар бир ампуладан чиққан полимернинг оғирлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Полимер намуналарининг молекуляр оғирлиги осмотик усул билан аниқлансин.

3-топшириқ. Чиққан полимернинг молекуляр оғирлиги ва миқдорининг полимерланиш вақтига боғлиқлигини кўрсатувчи график чизилсин.

10-вазифа. Стиролнинг эритувчи (бензол) ва суюлтирувчи (бензин) иштирокида полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган стирол (20 г), бензол (10 г), бензин (10 г), бензоил пероксид (0,4 г) 10 мл сифимли, юмалоқ тубли колба (2 дона), шарсимон қайтарма совутгич (2 дона), сув ҳаммоми (1 дона), чинни косача (2 дона).



34-расм. Шарсимон совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба.

Колбаларнинг ҳар қайсисига 10 г дан стирол ва 0,2 г дан бензоил пероксид солинади-да, биринчи колбага 10 г бензин, иккинчисига 10 г бензол қўшилади. Колбалар қайтарма совутгич билан туташтирилиб, 80° С температурали сув ҳаммомида 4 соат қиздирилади.

Биринчи колбадаги полимер чўкмага тушади, иккинчисига эса эритмада қолади. Ҳар иккала колбадаги полимерлар ажратиб олиниб, чинни косачаларга солинади ва 80°С температурага қиздирилган вакуум-қуритгич шкафага қўйилиб, оғирлиги ўзгармай қолгунча 5—6 соат қуритилади.

1-топшириқ. Иккала колбадан чиққан полимерларнинг миқдорлари аниқлансин.

2-топшириқ. Полимернинг бензолдаги 0,2% ли эритмасининг солиштира қовушоқлиги аниқлансин.

3-топшириқ. Олинган натижалар назарий жиҳатдан тунтириб ёзилсин.

11-вазифа. Стиролнинг бензолда ва тетрахлорметанда полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган стирол (20 г), бензоил пероксид (0,4 г), бензол (20 г), тетрахлорметан (20 г); 50 мл сифимли, юмалоқ тубли колба (2 дона), шарсимон қайтарма совутгич (2 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Колбаларнинг ҳар бирига 10 г дан стирол ва 0,2 г дан бензоил пероксид солинади. Шундан сўнг колбаларнинг бирига 20 г бензол, иккинчисига эса 20 г тетрахлорметан қўшилади-да, қайтарма совутгич билан туташтирилади ва сув ҳаммоми воситасида 90—95° С температурада 4 соат қиздирилади.

Ҳосил бўлган стирол полимерларининг эритмалари чинни косачаларга солиниб, эритувчи моддалар буғлатилади. Косачалардаги полистирол намуналарини ўзгармас оғирликка келтириш учун, улар вакуум-қуритгич шкафага қўйилиб, 80° С да 5—6 соат қуритилади.

1-топшириқ. Ҳар қайси колбадан чиққан полимернинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Полистиролнинг бензолдаги эритмасининг осмометрик босими топилсин ва шу усул билан молекуляр оғирлиги ҳисоблаб чиқилсин.

3-топшириқ. Тетрахлорметан иштирокида полимерланиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

12-вазифа. Метилметакрилатнинг полимерланиш даражаси билан эритувчи табиати орасидаги боғланиш

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган метилметакрилат (50 г), бензоил пероксид (0,5 г), диоксан (40 г), ацетон (40 г), метилен хлорид (40 г), метил спирт (50% ли) (40 г), 100 мл сифимли, юмалоқ тубли колба (5 дона), шарсимон қайтарма совутгич (5 дона), олти уяли сув ҳаммоми (1 дона), чинни идишлар (6 дона).

0,5 г бензоил пероксид 50 г метилметакрилатда эритилиб, 5 та колбага 10 г дан бўлиб солинади. Ҳар қайси колбага 40 г дан эритувчи модда қўшилади ва колбалар қайтарма совутгичлар билан туташтирилиб, 65° ли сув ҳаммомида 6 соат қиздирилади. Ҳосил бўлган полимерлардаги эритувчи моддалар ҳайдаб олингач, полимерлар чинни косачаларга солиниб, оғирлиги ўзгармай қолгунча вакуум-қуритгич шкафта 60° С да қуритилади.

1-топшириқ. Барча колбаларда ҳосил бўлган полиметилметакрилат намуналарининг бензолдаги солиштирма қовушоқликлари аниқлансин ва молекуляр оғирликлари ҳисоблаб топилсин. Олинган натижалар қуйидагидек жадвалга ёзилсин ва изоҳ берилсин:

Тартиб номери	Эритувчининг номи	Бензолдаги 0,2 % ли эритманинг солиштирма қовушоқлиги	Полимернинг молекуляр оғирлиги

2-топшириқ. Ҳар қайси колбада ҳосил бўлган полимернинг миқдори аниқлансин.

13-вазифа. Полистиролнинг молекуляр оғирлиги билан мономернинг эритмадаги концентрацияси орасидаги боғланиш

Реактив ва асбоблар: янги ҳайдалган стирол (30 г), бензоил пероксид (0,25 г), толуол (150 мл); 150 мл сифимли, юмалоқ тубли колба (3 дона), шарсимон қайтарма совутгич (3 дона), кўп уяли сув ҳаммоми (1 дона), чинни косача (3 дона).

0,25 г бензоил пероксид 30 г стиролда эритилиб, 3 та колбага баравардан қилиб солинади-да, уларга ҳар хил миқдорда (биринчи колбага 90 мл, иккинчисига—40 мл, учинчисига 15 мл) толуол қўшилади. Колбалар қайтарма совутгичлар билан туташтирилади ва 80° С ли сув ҳаммомида 6 соат қиздирилади. Колбаларда ҳосил бўлган полимер эритмаларидан толуол ҳайдаб олинади ва полимерлар вакуум-қуритгич шкафта қўйилиб, оғирлиги ўзгармай қолгунча, 80°С да 5—6 соат қиздирилади.

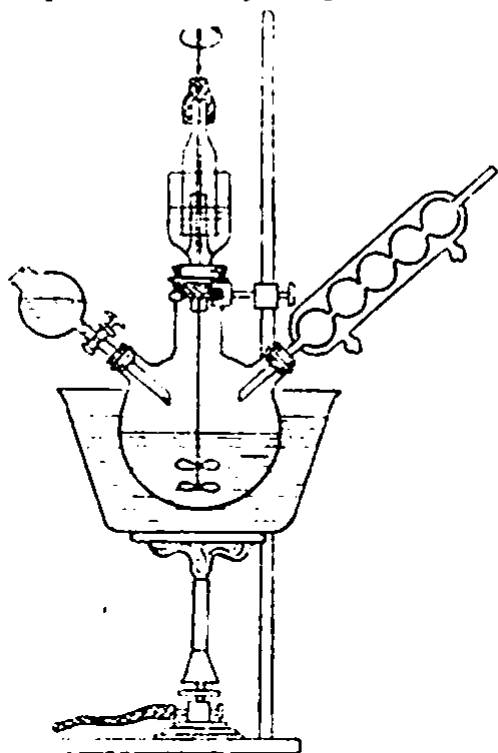
1-топшириқ. Учала полистирол намунасининг молекуляр оғирлиги вискозиметр усулида аниқлансин.

2-топшириқ. Олинган намуналардан бири 6 фракцияга ажратилсин ва ҳар бир фракциянинг оғирлиги ҳамда солиштирма қовушоқлиги аниқлансин. (Эритувчи—бензол, чўктирувчи—бензин ёки метанол.)

14-вазифа. Акрилонитрилнинг оксидланиш-қайтарилиш полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган акрилонитрил (10 г), аммоний персульфат (0,3 г), натрий тиосульфат (0,2 г); 500 мл сифимли, уч оғизли, қайтарма совутгич, қорғич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), Бунзен колбаси бор Бюхнер воронкаси (1 дона).

Колбада 40 мл сув, 0,3 г аммоний персульфат ва 0,2 г натрий тиосульфатдан иборат эритма тайёрланади. Эритмага 10 г акрилонитрил қўшилади ва механик қорғич билан қориштириб турилгани ҳолда 60°C ли сув ҳаммомида 4 соат қиздирилади (35-расм). Ҳосил бўлган полимер кукуни чўктирилади, Бюхнер воронкасида филтрланиб, сульфидионига нисбатан салбий реакция бергунча илиқ сув билан чайилади. Полиакрилонитрил 60°C ли қуритиш шкафида оғирлиги ўзгармай қолгунча сақланади.



35-расм. Қайтарма совутгич, қорғич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган колба.

1-топшириқ. Полимернинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Полимер таркибидаги нитрил группалар миқдори гидролизлаш йўли билан топилсин.

3-топшириқ. Аммоний персульфат билан натрий тиосульфат орасида бўладиган реакцияларнинг ва полимерланиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

15-вазифа. Изопреннинг оксидланиш-қайтарилиш полимерланиши

Реактив ва асбоблар: изопрен (50 г), бензоил пероксид (0,15 г), темир-аммонийли туз (0,12 г), глюкоза (0,3 г), натрий олеат (0,5 г), мепазинсульфат кислотанинг натрийли тузи (2 г), натрий пирофосфат (0,1 г); 500 мл сифимли, уч оғизли, қайтарма совутгич, қорғич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), 100 мл сифимли стакан (2 дона).

25 мл дистилланган сувда 0,5 г натрий олеат ва 2,0 г мепазинсульфат кислотанинг натрийли тузи эритилади. 50 мл дистилланган сувда 0,1 г натрий пирофосфат, 0,12 г темир-аммонийли туз ва 0,3 г глюкоза эритмалари алоҳида-алоҳида тайёрланиб, улар уч оғизли реакцион колбага бирин-кетин қуйилади-да, 50 г изопрен ва 0,15 г бензоил пероксид қўшилади ва 25°C да 12 соат давомида полимерланади. Олинган

латекс сирка кислотанинг 1% ли эритмаси билан чўктирилади, мономернинг қолдиғини йўқотиш учун чўкмага тушган полимер буғ билан ҳайдалади ва чўкма 50—60°C да инерт газ атмосферасида қуритилади.

1-топшириқ. Изопреннинг оксидланиш-қайтарилиш полимерланиш реакциялари ёзилсин.

2-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг миқдори аниқлансин.

3-топшириқ. Полимернинг таркибидаги қўш боғ сонлари Вийс ёки Кнопп усулида топилсин.

16-вазифа. Стиролнинг оксидланиш-қайтарилиш полимерланиши

Реактив ва асбоблар: стирол (20 г), бензоил пероксид (0,1 г), темир-аммонийли туз (0,1 г), глюкоза (0,1 г), натрий стеат (1 г), натрий пирофосфат (0,1 г); 500 мл сифимли, уч оғизли, қайтарма совутгич, қорғич, томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), 100°C ли термометр (1 дона).

Реакцион колбага 40 — 50°C гача иситилган сувдан 40 мл, темир-аммонийли туздан 0,1 г, 0,1 г глюкоза, 0,1 г натрий пирофосфат ва 1 г натрий стеарат солинади-да, обдан аралаштирилиб, эмульсияга айлантирилади.

0,1 г бензоил пероксид 20 г стиролда эритилиб, ҳосил бўлган эритма колбадаги эмульсия устига қуйилади ва 40°C да тўхтовсиз аралаштириб турган ҳолда, 4—5 соат давомида полиме ланади. Ҳосил бўлган полимер латекси хлорид кислота воситасида парчаланеди, чўккан полимер эса Бюхнер воронкасида филтрланиб, дистилланган сув билан бир неча марта чайилади.

1-топшириқ. Чиққан полимернинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Оксидланиш-қайтарилиш полимерланиши процессида стиролнинг полистиролга айланиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

3-топшириқ. Полистиролнинг бензоилдаги 0,5% ли эритмасининг солиштирма қовушоқлиги аниқлансин ва молекуляр оғирлиги ҳисоблаб топилсин.

17-вазифа. Виналацетатнинг эмульсион полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган виналацетат (10 г), натрий олеинат (1,5 г), калий персульфат (0,2 г), натрий метабисульфат 0,06 г, дистилланган сув (60 мл); 250 мл сифимли, уч оғизли, қайтарма совутгич, қорғич, томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Реакцион колбага дистилланган сувдан 60 мл, 1,5 г натрий олеинат солиниб, обдан аралаштирилади ва унга 0,2 г калий персульфат, 0,06 г натрий метабисульфат қўшилиб, сув ҳам-

момида $60-65^{\circ}\text{C}$ гача иситилади. Шундан сўнг, реакцион колбага ҳайдалган винилацетатдан томчилатма воронка воситасида 10 г туширилади ва реакция яна 4—5 соат давом эттирилади. Реакция охирида колбага натрий хлорид эритмаси солинадн ва унинг ёрдами билан эмульсия парчаланиб, ҳосил бўлган поливинилацетат ажратиб олинадн. Бу полимер иссиқ сув билан уч-тўрт марта чайилади ва 50°C ли қуритгич шкафта 4—5 соат давомида қуритилади.

1-топшириқ. Винилацетатнинг полимерланиб, поливинилацетатга айланиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

2-топшириқ. Полимернинг ацетондаги 0,5% ли эритмасининг солиштирма қовушоқлиги ва молекуляр оғирлиги топилсин.

18-вазифа. Метилакрилатнинг эмульсион полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган метилакрилат (10 г), бензоил пероксид (0,1 г), поливинил спирт (0,2 г), дистилланган сув (50 мл); 200 мл сифимли, уч оғизли, қайтарма совутгич, қорғич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), Бунзен колбаси ва Бюхнер воронкаси (1 донадан).

Реакцион колбага дистилланган сувдан 50 мл солинадн ва унда 0,2 г поливинил спирт эритилади. Колбадаги сувга қорғич тўхтовсиз айланиб тургани ҳолда, томчилатма воронка воситасида 10 г метилакрилат ва 0,1 г бензоил пероксид эритмалари томчилатиб қўшилади. Реакцион колбага ҳамма компонентлар солингач, колба 80° ли сув ҳаммомига қўйилиб, 4 соат қиздирилади.

Ҳосил бўлган эмульсия натрий хлорид эритмаси билан парчаланиб, олинган полимер чўкмаси Бюхнер воронкасида филтрланади ва хлор ионига нисбатан салбий реакция бергунча сув билан ювилади, шундан кейин полимер қуритилади.

1-топшириқ. Чиққан полимернинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Полиметакрилат 0,2% ли эритмасининг қовушоқлиги ва молекуляр оғирлиги топилсин.

19-вазифа. Метилметакрилатнинг эмульсион полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган метилметакрилат (10 г), аммоний персульфат (1 г), дистилланган сув (100 мл); 200 мл сифимли, уч оғизли, қайтарма совутгич, қорғич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), Бунзен колбаси ва Бюхнер воронкаси (1 донадан), 100°C ли термометр (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Реакцион колбага дистилланган сувдан 100 мл қўйилиб, унда 1 г аммоний персульфат эритилади. Реакцион колба 80°C ли сув термостатига жойлаштирилгач, унга томчилатма воронкадан 10 г метилметакрилат томизилади-да, қиздириш 5—6 соат давом эттирилади. Колба ичида ҳосил бўлган полимер—полиметилметакрилат эмульсия ҳолида бўлгани учун, унга натрий

хлориднинг 10% ли эритмасидан солиб парчаланеди ва Бюхнер воронкасида филтрланади, дистилланган сув билан бир неча марта чайилиб, сўнгра 40—60°C да қуритилади.

1-топшириқ. Аммоний персульфатнинг аҳамияти тушунтирилсин ва метилметакрилатнинг полимерланиш реакциясининг ҳамма ёсқичларидаги тенгламалари ёзилсин.

2-топшириқ. Чиққан полимернинг миқдори аниқлансин.

3-топшириқ. Ҳар хил органик эритувчиларда полимернинг эрувчанлиги аниқлансин.

20-вазифа. Стиролнинг мунчоқсимон полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган стирол (10 г), бензоил пероксид (0,2 г), поливинил спирт (0,2 г), дистилланган сув (60 мл); икки оғизли, узунлиги 300 мм, диаметри эса 40 мм бўлган қорғич ва қайтарма совутгич билан жиҳозланган реакцион пробирка (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Реакцион пробиркага 60 мл сув солиб, унда 0,2 г поливинил спирт эритилади. Эритманинг устига 10 г стирол ва 0,2 г бензоил пероксид қўшилгач, қорғич ишга солинади, сўнгра реакцион идиш қайнаш температурасигача иситилган сув ҳаммомига жойлаштирилади; қорғич мономер томчилари суюқликнинг ҳажмига баб-баравар тақсимланадиган даражада тезлик билан айлантиради. Сув ҳаммомидаги температура 80°C га тушганда, қиздириш яна 6 соат давом эттирилади. Олинган мунчоқсимон полимер бўлаклари дистилланган сув билан бир неча марта ювилади ва 30—40°C ли қуритгич шкафта қуритилади.

1-топшириқ. Чиққан полимернинг миқдори аниқлансин.

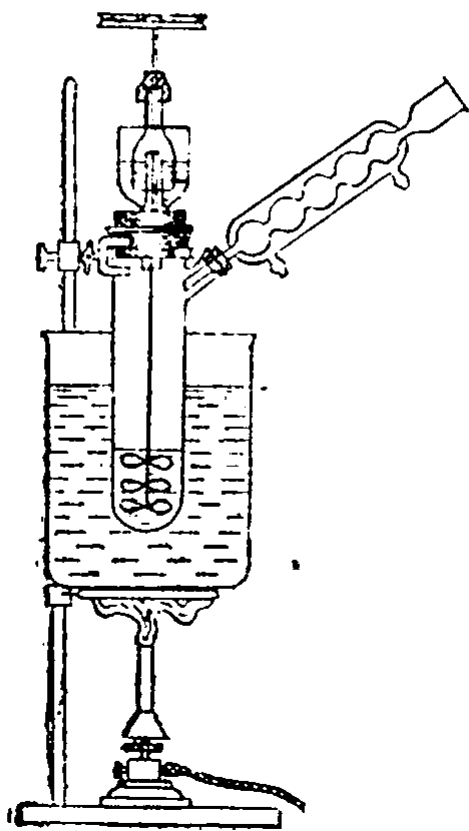
2-топшириқ. Полистирол бир неча фракцияларга ажратилиб, уларнинг солиштирма қовушоқлиги ва молекуляр оғирлиги топилсин.

21-вазифа. Бутилметакрилатнинг мунчоқсимон полимерланиши

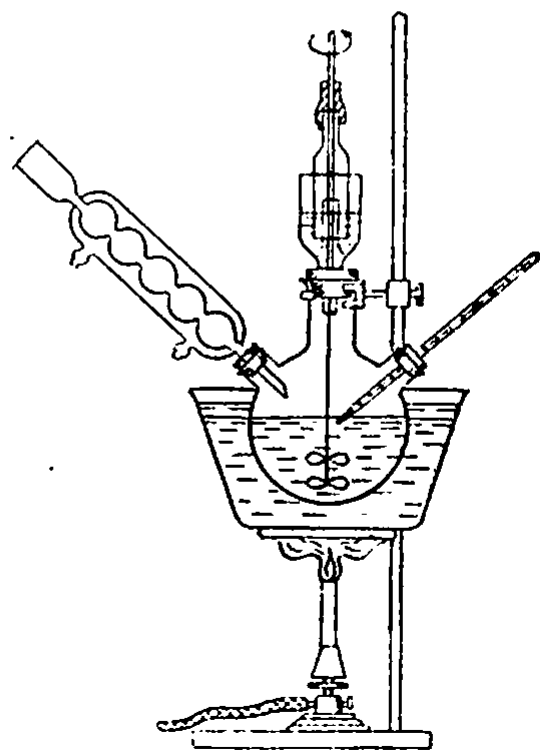
Реактив ва асбоблар: ҳайдалган бутилметакрилат (10 г), бензоил пероксид (0,2 г), поливинил спирт (0,2 г), дистилланган сув (60 мл); икки оғизли, узунлиги 300 мм, диаметри эса 40 мм бўлган қорғич ва қайтарма совутгич билан жиҳозланган реакцион пробирка (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Реакцион пробиркага 10 г бутилметакрилат, 0,2 г бензоил пероксид, 0,2 г поливинил спирт ва 60 мл дистилланган сув солиниб, улар аралаштира бошланади (36-расм). Қорғич парраги мономер томчилари бутун суюқлик ҳажмига бир текис тақсимланадиган даражада тезлик билан айлантиради. Реакцион пробиркадаги моддалар сув ҳаммомида 80°C да 4 соат қиздирилади. Ҳосил бўлаётган полимернинг солиштирма оғирлиги сувнинг солиштирма оғирлигидан кўпроқ бўлгани учун, полимер пробирка тубида мунчоқлар тарзида йиғилади; ана шундан сўнг

реакция тугаган бўлади; қорғич ҳам тўхтатилади. Бироқ реакция давомида қорғични кўп вақт тўхтатиб қўйиш ярамайди, акс ҳолда мунчоқсимон полимер бўлаклари қорғичга ёпишиб қолиши мумкин. Реакция давомида қорғични бир меёрдаги тезлик билан айлантириш катта аҳамиятга эга.



36-расм. Қайтарма совутгич ва қорғич билан жиҳозланган реакция пробирка.



37-расм. Уч оғизли, қайтарма совутгич, қорғич ва термометр билан жиҳозланган колба.

Қорғичнинг тезлиги пасайса, полимер бўлакчалари йириклашади ва, аксинча, қорғичнинг тезлиги ортса, полимер бўлакчалари майдалашади. Олинган мунчоқсимон полибутилметакрилат Бюхнер воронкасида филтрланади, созуқ сув билан ювилади ва ҳавода қуритилади.

1-топшириқ. Реакцион аралашманинг ҳамма компонентларининг формуллари ёзилсин.

2-топшириқ. Чиққан полимернинг миқдори аниқлансин.

3-топшириқ. Полимернинг бир неча моддаларда эрувчанлиги ўрганилсин.

22-вазифа. Метилметакрилатнинг буфер моддалар иштирокида полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган метилметакрилат (20 г), динатрийфосфат (0,3 г), мононатрийфосфат (0,02 г), бензонил пероксид (0,4 г), натрий полиметакрилат (0,4 г), дистилланган сув (60 мл); 200 мл сифимли, уч оғизли, қайтарма совутгич, қорғич ва термометр билан жиҳозланган реакция колба (1 дона).

Реакцион колбага 60 мл сув, 0,4 г натрий полиметакрилат солиниб, эритма ҳосил қилинади (37-расм). Бу эритмага 0,3 г

динатрийфосфат, 0,02 г мононатрийфосфат ва 5 мл сувдан алоҳида тайёрланган буфер эритма қўшилади. Шундан сўнг колбага 20 г метилметакрилат ва 0,4 г бензоил пероксиддан иборат аралашма солиниб, қорғич ишга туширилади. Эритмада ҳосил бўлган „мунчоқлар“нинг катта-кичиклигини қорғичнинг тез ёки секин айлантириш йўли билан ўзгартириш мумкин. Реакцион колба сув ҳаммомига жойлаштирилиб, 80°C да 45 минут қиздирилади. Ҳосил бўлган полимер „мунчоқлари“ Бюхнер воронкасида филтрланиб, сув билан бир неча марта чайилади ва 40—50°C гача иситилган қуритгич шкафта қуритилади.

1-топшириқ. Чиққан полимернинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Полимерланиш муҳитидаги суёқликларнинг рН қиймати топилсин.

3-топшириқ. Полимернинг шишаланиш ва оқувчанлик температуралари Каргин тарозиси воситасида топилсин.

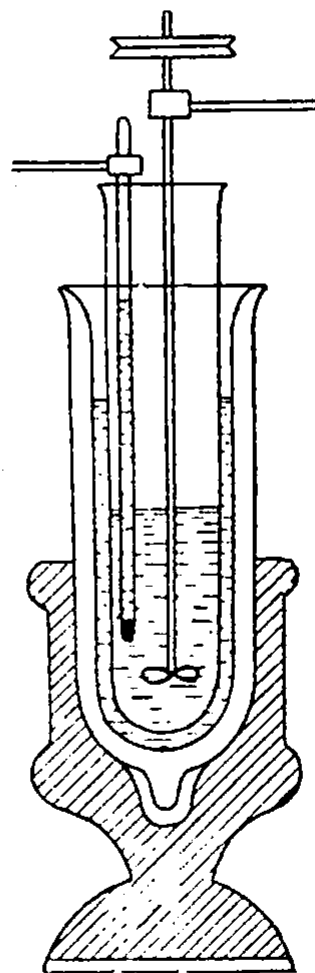
23-вазифа. Изобутиленнинг тетрахлорэтан иштирокида полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган изобутилен (20 г), тетрахлорэтан (0,1 г), гексан (80 г), метил спирт (100 мл), бензол (100 мл); Дьюар идиши (1 дона), баландлиги 300 мм, диаметри эса 40 мм бўлган пробирка (1 дона), қорғич (1 дона).

Баллондан ҳайдалган изобутилен бўйи 300 мм ва диаметри 40 мм бўлган шиша пробиркага солиниб, пробирка азот билан ацетон аралашмасида —40°C гача совутилган Дьюар идишига жойлаштирилади (38-расм). Пробиркага механик қорғич ўрнатилгач, изобутилен суёқ азот воситасида—80°C гача совутилади. Шу температурада, унга 0,1 г тетрахлорэтан қўшилади. Бундай реакцияларни қисқа муддат ҳаво бериш йўли билан тезлаштириш мумкин. Бунинг учун пробиркага газометр билан бириктирилган шиша най туширилади. Олинган полимер бензолда эритилиб, сўнгра метил спирт воситасида чўктирилади. Полимер эритувчидан силқитиш усули билан ажратилади, спирт билан бир неча марта чайилади ва 40—50°C гача иситилган вакуум-қуритгич шкафта қуритилади.

1-топшириқ. Изобутиленнинг сув ва тетрахлорэтан иштирокида полимерланиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

2-топшириқ. 350°C температурада полимер деструкция қилинсин ва ажралиб чиққан моддалар миқдори аниқлансин.



38-расм. Қорғич, термометр ва Дьюар идиши билан жиҳозланган реакция пробирка.

24-вазифа. Изобутилвинил эфирларининг полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган изобутилвинил эфири (30 г), қалай хлорид (SnCl_2) (0,15 г), диэтилэфир (150 мл), этил спирт (75 мл); 25 мл сифимли, ясси тубли колба (6 дона), 100 мл сифимли чинни косача (6 дона), ажратиш воронкаси (1 дона).

6 та колбанинг ҳар бирига 5 г дан изобутилвинил эфири солиниб, унинг температураси 10°C га туширилгандан сўнг, ҳар қайси пробиркага 0,05 г дан қалай хлорид (SnCl_2) қўшилади. Колбаларнинг оғзи пробкалар билан бекитилиб, биринчи колба 1 соат, иккинчиси — 2 соат, учинчиси — 3 соат, тўртинчиси — 4 соат, бешинчиси — 5 соат, олтинчиси эса 6 соат ўтгандан сўнг очилади. Ҳар қайси колбада ҳосил бўлган полимер 25 мл диэтилэфирда эритилиб, сўнгра ажратиш воронкасига солинади-да, хлор ионига нисбатан салбий реакция бергунча сув билан ювилади. Ювилган эфир эритмаси чинни косачаларга солиниб, этил спирт воситасида чўктирилади. Спирт билан эфир аралашмаси силқитиш орқали ажратилгач, чўкма бир неча марта спирт билан яна ювилади. Полимер оғирлиги ўзгармай қолгунча вакуум-эксикаторда сульфат кислота устида қурилади.

1-топшириқ. 6 та колбада ҳосил бўлган ҳар қайси полимернинг миқдори аниқлансин ва полимерланишнинг кинетик эгри чизиғи чизилсин.

2-топшириқ. Оддий винил эфирларининг полимерланиш реакциялари тенгламаси ёзилсин.

3-топшириқ. Барча полимер намуналарининг солиштирма қовушоқлиги топилсин ва полимерланиш вақтининг солиштирма қовушоқликка боғлиқлигини кўрсатувчи график чизилсин.

25-вазифа. Бутадиеннинг натрий метали иштирокида полимерланиши

Реактив ва асбоблар: бутадиен (баллон), натрий метали (сим), этил спирт (100 мл); 100 мл сифимли ампула (1 дона), чинни косача (1 дона), сув термостати (1 дона), Дьюар идиши (1 дона).

Қуруқ муз билан ацетон аралашмаси тўлдирилган Дьюар идишида 100 мл сифимли ампула — 20°C гача совутилиб, унинг белгисигача баллондан Гоффер вентили орқали бутадиен конденсатланади. Сўнгра ампулага 3—4 см узунликдаги юпқа металл натрий сими туширилади-да, ампуланинг оғзи кавшарлаб қўйилади. Оғзи кавшарланган ампула сув термостатига жойлаштирилиб, 40°C да 10 соат қиздирилади. Ампула синдирилиб, ҳосил бўлган полибутадиен олинади ва натрий металидан тозалаш учун этил спирт билан бир неча марта ювилади.

1-топшириқ. Бутадиеннинг полимерланиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

2-топшириқ. Полимернинг бензолдаги 2% ли эритмасига этил ёки метил спирт қўшиб, полимер чўктирилсин ва 50°C да вакуум-қуритгич шкафта қуритилиб, ундаги қўш боғлар сони аниқлансин.

3-топшириқ. Полимернинг органик эритувчиларда эрувчанлиги аниқлансин.

26-вазифа. Акрилонитрилнинг натрийамид иштирокида полимерланиши (анионли полимерланиш)

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган акрилонитрил (5 г), суюқ аммиак (баллонда), натрий (0,03 г), аммоний хлорид (0,5 г); икки оғизли, узунлиги 33 мм, диаметри эса 40 мм бўлган қорғич ва қайтарма совутгич билан жиҳозланган реакцион пробирка (1 дона), Бунзен колбаси ва Бюхнер воронкаси (1 дона), чинни косача (1 дона).

Реакцион пробирка қуруқ муз билан ацетон аралашмасида —70°C гача совутилган Дьюар идишига туширилади ва унга баллондан 40—45 мл аммиак қуйилади. Қорғич айланиб тургани ҳолда, пробирка ичига янги қирқилган натрийдан 0,03 г ташланади ва натрийамид ҳосил бўлгунча қорғич тўхтатилмайди. Орадан 20—25 минут ўтгач, реакцион пробиркага янги ҳайдалган акрилонитридан 5 г қуйилади ва полимерланиш реакциясининг тугалланиши 30 минут давомида кузатиб борилади. Реакцион пробиркада ҳосил бўлган полиакрилонитрилни ажратиб олиш учун, суюқ аммиак буғлатилади. Пробиркадаги аммиак камайган сари, эритма ҳолатидаги полимер чўка бошлайди. Шундан сўнг полимерга аммоний хлориднинг эритмасидан 0,5 г солиниб, натрийамид парчаланаяди ва полимер дистилланган сув билан бир неча марта ювилгандан сўнг, Бюхнер воронкасида филтрланиб, чинни косачага солинаяди-да, 40—50°C ли шкафта қуритилади.

1-топшириқ. Полиакрилонитрилнинг диметилформамидаги 0,5% ли эритмасининг солиштирма қовушоқлиги аниқлансин ва унинг молекуляр оғирлиги ҳисоблаб топилсин.

2-топшириқ. Чиққан полимернинг миқдори топилсин ва анионли полимерланишда содир бўлган ҳамма реакцияларнинг тенгламалари ёзилсин.

27-вазифа. Акрилонитрилнинг литийамид иштирокида полимерланиши (анионли полимерланиш)

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган акрилонитрил (5 г), литий (0,05 г) суюқ аммиак (баллонда) (0,05 г), аммоний хлорид (0,5 г); икки оғизли, узунлиги 300 мм, диаметри эса 40 мм бўлган, қорғич ва қайтарма совутгич билан жиҳозланган реакцион пробирка (1 дона), Бунзен колбаси ва Бюхнер воронкаси (1 дона), чинни косача (1 дона).

Реакцион пробирка қуруқ муз билан ацетон аралашмасида —70°C гача совутилган Дьюар идишига туширилади ва унга баллондан 40—45 мл аммиак қуйилади. Қорғич айлантилгани ҳолда, пробирка ичига янги қирқилган литийдан 0,5 г таш-

ланади ва аралаштириш литийамид ҳосил бўлгунча давом эттирилади. Орадан 20—25 минут ўтгач, реакцион пробиркага янги ҳайдалган акрилонитрилдан 5 г қуйилади ва полимерланиш реакциясининг тугалланиши 30 минут давомида кузатиб борилади. Пробиркада ҳосил бўлган полиакрилонитрилни ажратиб олиш учун, суюқ аммиак буглатилади, бунда эритма ҳолидаги полимер чўка бошлайди. Шундан сўнг полимерга аммоний хлорид эритмасидан 0,5 г солиниб, литийамид парчаланади ва полимер дистилланган сув билан бир неча марта ювилгандан сўнг, Бюкнер воронкасида филтрланиб, чинни косачага солинади-да, 40—50°C ли шкафта қуритилади.

1-топшириқ. Чиққан полиакрилонитрилнинг миқдори топилсин ва аннонли полимерланишда содир бўлган ҳамма реакцияларнинг тенгламалари ёзилсин.

2-топшириқ. Полимернинг диметилформамаидлаги 0,5% ли эритмасининг солиштирма қовушоқлиги аниқлансин ва унинг молекуляр оғирлиги топилсин.

28-вазифа. Метакрилонитрилнинг магний-органик катализатор иштирокида полимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган метакрилонитрил (15 г), н-бутилбромид (6 г), майдаланган магний (1 г), диэтил эфир (50 г), аммоний хлорид (3 г); уч оғизли, 250 мл сифимли, қайтарма совутгич, қорғич, томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона).

Реакцион колбага майдаланган магнийдан 1 г ва 50 г диэтил эфир солиниб, аралашма 10—15 минут қайнатилади. Шундан сўнг колбага томчилатма воронка воситасида н-бутилбромиддан 6 г қўшилади-да, обдан аралаштирилади. Ҳосил бўлган магний бутилбромид эритмаси 0°C гача совутилиб, унга томчилатма воронка воситасида 15 г метилакрилонитрил аста-секин қуйилиб, аралаштириш 30 минут давом эттирилади. Шундан сўнг, колбага 3 г чамаси аммоний хлорид солиниб, магний-органик бирикма парчаланади. Ҳосил бўлган полиметакрилонитрил Бюкнер воронкасида сув ва эфир билан бир неча марта чайилади, сўнгра 40—50°C ли вакуум-қуритгич шкафта қуритилади.

1-топшириқ. Магний-органик бирикманинг ҳосил бўлиш реакциясининг ва аннонли полимерланишда содир бўладиган барча реакцияларнинг тенгламалари ёзилсин.

2-топшириқ. Чиққан полимернинг миқдори ва 0,5% ли эритмасининг солиштирма қовушоқлиги аниқлансин.

29-вазифа. Аллилметакрилатнинг метакрилат билан мунчоқсимон сополимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган аллилметакрилат (1 г), ҳайдалган метакрилат (9 г), бензол пероксид (0,2 г), поливинил спирт (0,2 г), дистилланган сув (60 мл); узунлиги 300 мм, диаметри эса 40 мм, икки оғизли, қайтарма совутгич ва қорғич билан жиҳозланган пробирка (1 дона).

Пробиркага дистилланган сувдан 60 мл, 0,2 г поливинил спирт, 0,1 г бензоил пероксид, 9 г метакрилат ва 1 г аллилметакрилатдан иборат аралашма солинади. Қайтарма совутгич ўрнатилган пробирка қорғичи ишлаб тургани ҳолда 80°C ли сув ҳаммомида 3—4 соат қиздирилади ва ҳосил бўлган мунчоқсимон полимер бўлаклари ажратиб олинади.

1-топшириқ. Сополимернинг бор-йўқлиги унинг эрувчанлигига қараб аниқлансин.

2-топшириқ. Реакция учун олинган мономерларнинг таркибига кўра, олинган полимернинг тахминий формуласи ёзилсин.

30-вазифа. Стиролнинг дивинилбензол билан мунчоқсимон сополимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган стирол (9 г), ҳайдалган дивинилбензол (1 г), бензоил пероксид (0,2 г), дистилланган сув (60 мл), поливинил спирт (0,2 г); икки оғизли, узунлиги 300 мм, диаметри эса 40 мм бўлган, қайтарма совутгич ва қорғич билан жиҳозланган реакцион пробирка (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Реакцион пробиркага 60 мл дистилланган сув, 0,2 г поливинил спирт, 9 г стирол, 1 г дивинилбензол ва 0,2 г бензоил пероксид солиниб, обдан аралаштирилади. Қорғич аралашманинг пастки қатлами ҳам яхши аралашадиган қилиб ўрнатилади. Сўнгра реакцион пробирка 80°C ли сув ҳаммомида мунчоқсимон полимер бўлаклари ажралиб чиққунча қиздирилади. Ҳосил бўлган полимер мунчоқлари филтрланади ва 30—40°C да қуритилади.

1-топшириқ. Полимернинг органик эритмаларда эрувчанлигига қараб, сополимер бор-йўқлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Сополимерланиш реакциясининг тахминий тенграмаси ёзилсин.

31-вазифа. Бутадиеннинг акрилонитрил билан эмульсион сополимерланиши

Реактив ва асбоблар: бутадиен (баллонда) (15 г), ҳайдалган акрилонитрил (15 г), поливинил спирт (1 г), натрий ацетат (1 г), аммоний персульфат (0,5 г), натрий метабисульфат (0,2 г), дистилланган сув (120 мл); уч оғизли, 300 мл сифимли, қайтарма совутгич, қорғич ва термометр билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), Бунзен колбаси ва Бюхнер воронкаси (1 донадан).

Реакцион колбага 120 мл сув, 1 г поливинил спирт, 1 г натрий ацетат, 0,5 г аммоний персульфат ва 0,2 г натрий метабисульфат солиниб, обдан аралаштирилади-да, эмульсияга айлантирилади. Аралашма сув ва муз билан совутилгандан сўнг,

колбага 15 г акрилонитрил ва 15 г бутадиен солиниб, колба бекитилади ва 50°C ли сув ҳаммомида иситилади. Бундай реакциянинг тезлиги қорғич ҳаракатига боғлиқ бўлиб, 10—11 соат давом этади. Полимеризация тамом бўлгандан сўнг, колба со-вутилиши ва сўнгра очилиши лозим. Очиқ колба аста-секин иситилиб, реакцияга киришмаган бутадиен учириб юборилади ва ҳосил бўлган сополимер латекси 10—15 мл сирка кислота қуйиб чўктирилади, сўнгра Бюхнер воронкасида филтрланади, дистилланган сув билан бир неча марта ювилади-да, 50°C ли вакуум-қуритгич шкафта қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган сополимернинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Сополимердаги азот миқдори Кьельдал усулида аниқланиб, сополимерланган мономерлар миқдори топилсин.

3-топшириқ. Сополимернинг органик эритмаларда эрувчанлиги текширилсин ва полибутадиен ҳамда полиакрилонитрилнинг эрувчанликлари билан таққослансин.

32-вазифа. Изопреннинг стирол билан эмулсион сополимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган изопрен (10 г), ҳайдалган стирол (15 г), калий персульфат (0,1 г), натрий олеинат (4 г), дистилланган сув (60 г); уч оғизли, 300 мл сифмли, қайтарма совутгич, қорғич ва термометр билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), буғ билан ҳайдаш колбаси (1 дона).

Реакцион колбага 60 мл дистилланган сув, 4 г натрий олеинат солиниб, обдан аралаштирилади-да, эмульсияга айлан-тирилади. Аралашма 40°C ли сув ҳаммомига туширилиб, колбага 0,1 г калий персульфат, 10 г изопрен ва 15 г стирол солинади ва сополимерланиш реакцияси 6 соат давом эттирилади. Сополимерланиш тугагандан сўнг, ҳосил бўлган полимер реакцияга киришмай қолган стирол ва изопрендан буғ воситасида тоза-ланади. Колбада қолган латекс қисмига эса хлорид кислота-нинг 0,6 н ли эритмаси солиниб, сополимер чўкмага туширилади. Олинган каучуксимон сополимер 50°C атрофида вакуум-қурит-гич шкафта қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган сополимернинг миқдори аниқ-лансин.

2-топшириқ. Сополимернинг эрувчанлиги ҳар хил орга-ник эритувчиларда эрийдиган полистирол ҳамда полиизопрен-нинг эрувчанликлари билан таққослансин.

3-топшириқ. Полимерланишда содир бўлган реакциялар-нинг тенгламалари ёзилсин.

33-вазифа. Метилметакрилатнинг стирол билан сополимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган метилметакрилат (5 г), ҳайдалган стирол (20 г), аммоний персульфат (0,75 г), дистилланган сув (100 мл), поливинил спирт (1 г), натрий хлориднинг 10% ли эритмаси (50 мл); уч оғизли, 300 мл сифимли, қорғич, қайтарма совутгич, томчилатма воронка билан жиҳозланган колба (1 дона) 100°C ли термометр (1 дона), сув ҳаммони (1 дона), Бюхнер воронкаси ва Бунзен колбаси (1 дона).

Колбага 1 г поливинил спирт билан 100 мл дистилланган сув солиб аралаштирилади. Ҳосил бўлган эритмага 0,75 г аммоний персульфат қўшиб, 80°C гача қиздирилади ва колбага томчилатма воронкада тайёрланган 5 г метилметакрилат билан 20 г стирол аралашмаси аста-секин қўйилади. Бошланган реакция 5 соат давом эттирилади ва ҳосил бўлган эмульсия сополимер тўла чўккунча натрий хлориднинг 10% ли эритмаси билан парчаланadi. Сополимер Бюхнер воронкасида филтрланиб, дистилланган сув билан бир неча марта ювилади ва 40—50°C шкафта қуритилади.

1-топшириқ. Сополимер бензолда эритилиб, метил спирт билан фракцион чўктирилсин. Фракцияларнинг таркибидаги мураккаб эфир группалари гидролизлаш йўли билан аниқлансин.

2-топшириқ. Текшириш натижалари асосида полимернинг чўктирилиш эгри чизиги чизилсин (ординаталар ўқига чўктирувчи модданинг мл ҳисобидаги миқдори, абсциссалар ўқида эса чўккан полимернинг процент ҳисобидаги миқдори қўйилади).

34-вазифа. Стиролнинг метилметакрилат ва акрилонитрил билан сополимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган метилметакрилат (20,5 г), ҳайдалган стирол (18 г), ҳайдалган акрилонитрил (1,5 г), бензоил пероксид (0,25 г); 25 мл сифимли ампулалар (3 дона), терморегуляторли сув термостати (1 дона).

Бир ампулага 10 г стирол, бир ампулага 10 г метилметакрилат, яна бир ампулага 8 г стирол, 10,5 г метилметакрилат ва 1,5 г акрилонитрил солинади. Биринчи ва иккинчи ампулаларда 0,1 г дан, учинчисида 0,05 г бензоил пероксид эритилади. Ампулаларнинг оғзи кавшарланиб, 60—80°C ли сув термостатида шишасимон полимер ҳосил бўлгунча сақланади. Сўнгра ампулалар синдирилади ва ҳосил бўлган полимернинг хоссалари ўрганилади.

1-топшириқ. Намуналарнинг шишаланиш ва оқувчанлик даражаси аниқлансин. Олинган натижалар тушунтириб берилсин.

2-топшириқ. Стиролнинг метилметакрилат ва акрилонитрил билан сополимерланиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

35-вазифа. Метакрилонитрилнинг метилметакрилат билан сополимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган метилметакрилат (10 г), ҳайдалган метакрилонитрил (5 г), бензоил пероксид (0,62 г), 50 мл сифимли ампула (1 дона), терморегуляторли сув термостати (1 дона), юмалоқ тубли колба (1 дона), қайтарма совутгич (1 дона).

Ампулага 10 г метилметакрилат, 5 г метакрилонитрил, 0,2 г бензоил пероксид солиниб, ампуланинг оғзи кавшарланади-да, 80°C ли сув термостатида 4 соат қиздирилади. Сўнгра ампула синдирилиб, ҳосил бўлган полимер олинади ва қаттиқ карбонат ангидридда совутилиб, майда бўлақларга ажратилади. Майдаланган полимер қайтарма совутгичли колбага солиниб, сув ҳаммомига қўйилади-да, бензолда эритилади, сўнгра этил спирт ёрдами билан чўктирилади.

1-топшириқ. Нитрил груп аларининг сонини аниқлаш йўли билан сополимердаги метакрилонитрилнинг % билан ифодаланган миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Сополимернинг органик эритмаларда эрувчанлиги текширилсин ва у полиметилметакрилат, полиметилакрилонитрилнинг эрувчанлиги билан солиштирилсин.

36-вазифа. Винилхлориднинг винилацетат билан ҳар хил нисбатда сополимерланиши

Реактив ва асбоблар: винилхлорид (баллон) (14 мл), ҳайдалган винилацетат (14 мл), ҳайдалган ацетон (12 мл), бензоил пероксид (0,2 г), метил спирт (80 мл), қуруқ муз (1 г); юқори температурага чидамли шишадан ясалган ва даражаларга бўлинган ампулалар (4 дона), совутгич (1 дона), сув термостати (1 дона).

4 та ампулага 3 мл дан ацетон солинади ва 1-ампулага 5 мл, 2-ампулага 4 мл, 3-ампулага 3 мл, 4-ампулага 2 мл винилацетат қўшилади. Ампулалар қуруқ муз воситасида — 10° С гача совутилади ва 1-ампулага 2 мл, 2, 3 ва 4-ампулаларга 3, 4 ва 5 мл винилхлорид қўйилади. Ампулалар совутувчи муҳитдан олинмай, уларнинг оғзи кавшарланади ва 30°C ли термостатда сақланади. Реакция тамом бўлгандан кейин ампулалар эгов ёрдамида очилади ва уларнинг ҳар бирига 20 мл дан метил спирт қўшилади.

Чўктирилган полимер филтрланиб, ҳавода қуритилади-да, унинг миқдори аниқланади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг органик эритувчиларда (дихлорэтан, ацетон, этилацетат ва бензолда) эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Полимернинг оқувчанлик ва шишаланиш даражалари консистометр ёрдамида аниқлансин.

3-топшириқ. Олинган натижалар солиштирилсин ва полимер хоссаларининг ўзгариш сабаблари тушунтирилсин.

37-вазифа. Малеин ангидриднинг стирол билан сополимерланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган стирол (5 г), малеин ангидрид (6 г), бензоил пероксид (0,1 г); 50 мл сифмли ампула (1 дона), терморегуляторли сув термостати (1 дона), конуссимон колба (3 дона).

Ампулага 6 г малеин ангидрид, 5 г стирол, 0,1 г бензоил пероксид солиниб, ампуланинг оғзи кавшарланади. Ампула 80°C ли термостатда шишасимон полимер ҳосил бўлгунча қиздирилади. Ампула синдирилиб, ҳосил бўлган полимер олинади ва унинг миқдори аниқланади.

1-топшириқ. Сополимернинг таркиби кислота сонига қараб аниқлансин.

2-топшириқ. Стиролнинг малеин ангидрид билан сополимерланиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

38-вазифа. Капролактамининг туз иштирокида полимерланиши

Реактив ва асбоблар: капролактамин (25 г), туз (гексаметилендиаминидипат) (0,5 г), инерт газ (азот ёки карбонат ангидрид (баллонда); уч оғизли, 100 мл ҳажмли, термометр, қорғич, қайтарма совуткич билан жиҳозланган колба (1 дона), чинни идиш (1 дона).

Колбага 25 г ϵ -капролактамин, 0,5 АГ тузи ва 2,5 мл дистилланган сув солинади. Қорғич вақт-вақти билан ишга солиниб, реакция масса 100—110°C ли қум ёки мой ҳаммомида иситилади. Реакция бошлангандан 1,5 соат ўтгач, тахминан 2 г намуна олинади. Сўнгра температура 2 соат давомида 260°C гача кўтарилади ва ҳар 0,5 соатда намуна (тахминан 2 г дан) олиб турилади, олинган намуналардан крезолда 0,5% ли эритмалар тайёрланиб, уларнинг қовушоқлиги аниқланади. Бу реакцияда юқори температурада оксидланувчи моддалар иштирок этганлигидан, реакция колбага инерт газ, яъни азот ёки карбонат ангидрид юбориб турилиши лозим.

1-топшириқ. Капролактамининг АГ тузи иштирокида полимерланиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

2-топшириқ. Намуна учун олинган полимерларнинг крезолдаги 0,5% ли эритмаларининг солиштирма қовушоқлиги аниқлансин ва уларнинг вақтга қараб ўзгариши график тарзда ифодалансин.

39-вазифа. ϵ -капролактамининг натрий иштирокида полимерланиши

Реактив ва асбоблар: қуруқ ϵ -капролактамин (100 г), натрий (0,128 г), инерт газ (баллонда); зангламайдиган пўлатдан ишланган 0,5 л ли автоклав (1 дона).

Автоклавага 100 г ϵ -капролактамин ва 0,128 г натрий солиниб, унга 10 минут давомида инерт газ (азот ёки карбонат

ангидрид) юборилади ва автоклав бекитилиб, 90—124°С да 15 минут қиздирилади. Полимерланиш реакциясининг охирида температура 250—270°С гача кўтарилиб, шу температурада 1,5—2 соат яна қиздирилади. Натижада мустаҳкам ва суяксимон поликапролактама полимери ҳосил бўлади.

1-топшириқ. ε -капролактамининг натрий иштирокида полимерланиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

2-топшириқ. Поликапролактамининг суюқланиш температураси ва миқдори аниқлансин.

40-вазифа. Полиуретакларнинг олиниши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган м-толуилендиизоцианат (15 г), триэтиленгликоль (15 г), хлорбензол (240 г); уч оғизли, 500 мл сифимли, қайтарма совутгич, қорғич ва термометр билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), буғ воситасида ҳайдаш идиши.

Реакцион колбага 240 г хлорбензол, 15 г м-толуилендиизоцианат ва 15 г триэтиленгликоль солиниб, 6 соат қайнатилади. Сўнгра реакцион масса сув буғи воситасида ҳайдаш идишига солиниб, хлорбензол ажратиб олинади. Колбадаги қолдиқ чинни идишга олингач, сувдан силқитиш йўли билан тозаланади. Ҳосил бўлган полиуретан 80°С ли қуритгич шкафта қуритилиб, унинг миқдори аниқланади.

1-топшириқ. Полиуретан ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

2-топшириқ. Полимернинг оқувчанлик ва шишаланиш температуралари Каргин тарозиси воситасида аниқлансин.

41-вазифа. Алифатик полиуретанлар синтези

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган гексаметилендиизоцианат (20 г), диэтиленгликоль (11 г), хлорбензол (240 г); уч оғизли, 500 мл сифимли, қорғич ва қайтарма совутгич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), сув буғи воситасида ҳайдаш учун колба (1 дона), конденсатни йиғиш учун колба (1 дона), буғ ҳосил қилиш колбаси (1 дона), чинни идиш (1 дона).

Қорғичи ишлаб турган реакцион колбага 20 г гексаметилендиизоцианат, 240 г хлорбензол ва 11 г диэтиленгликоль солиниб, 6 соат тўхтовсиз қайнатилади. Сўнгра реакцион масса буғ воситасида ҳайдаш идишига солиниб, ортиқча хлорбензол ҳайдалади. Ҳосил бўлган полиуретан чинни идишга солиниб, сувдан декантация йўли билан ажратилади ва 80°С ли вакуум-қуритгич шкафта қуритилади.

1-топшириқ. Полиуретан ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин ва унинг миқдори аниқлансин.

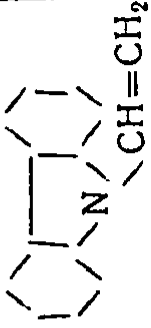
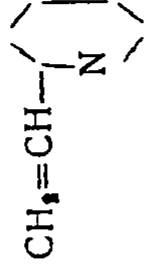
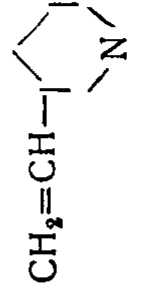
2-топшириқ. Полимернинг шишаланиш ва оқувчанлик температуралари консистометр ёрдами билан аниқлансин.

3-топшириқ. Полиуретаннинг бир неча эритувчиларда эрувчанлиги ўрганилсин.

Полимерланувчи баъзи мономерларнинг физик-химиявий хоссалари

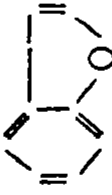
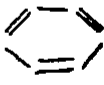
Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солиштирма оғирлиги, $\frac{g}{cm^3}$	Суюқланш температураси, $T_c, ^\circ C$	Қайнаш тем- ператураси, $T_k, ^\circ C$	Синдириш кўрсаткичи, n_{20}^o	Сувда эрунчан- лиги
1	Акриламид	$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	71,08	—	84,5	—	—	эр
2	Акрилхлорид	$\begin{array}{c} \text{COCl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	90,5	1,14	—	76	1,4335	
3	Акрил кислота	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	72,06	1,0487	13	141	1,4210	эр
4	Акрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	53,06	0,8060	— 84	77,3	1,3911	кэ
5	Акролеин	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	56,06	0,84	—87,7	52,5	1,3997	эр
6	Аллил спирт	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	58,08	0,854	—129	96,6	1,41345	эр
7	Аллилацетат	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOSCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	100,11	0,938	— 14,5	103—104	1,40488	эм
8	Аллилхлорид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	76,5	0,9379	—136,4	45	1,41538	эм
9	Амилен (пентен)-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \\ \\ \text{—CH}_3 \end{array}$	70,13	0,641	—165,2	30,1	1,3715	эм

Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солитирма оғирлиги, g/cm^3	Суюқлаш температураси, $T_c, ^\circ C$	Қайнаш тем- ператураси, $T_k, ^\circ C$	Синдириш кўрсаткичи, n_D^{20}	Сувда эрувчан- лиги
10	Бутадиен-1,3	$CH_2=CH-CH=CH_2$	54,09	0,6274 ¹⁵	-108,9	-4,41	1,4293 ⁻²⁵	эм
11	n-Бутилакрилат	$CH_2=CH-COOC_4H_9$	128,17	0,8998	-64,6	147,4	1,4190	эм
12	изо-Бутилакрилат	$CH_2=CH-COOC_4H_9$	128,17	0,8498		130,134	1,3874	эм
13	n-Бутилметакрилат	$CH_2=C(CH_3)COOC_4H_9$	142,19	0,894	-76	163	1,421	эм
14	изо-Бутилметакрилат	$CH_2=C(CH_3)COOC_4H_9$	142,19	0,884	-75	155		эм
15	Бутилен-1	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	56,10	0,630 ^(-10°)	-185,3	-6,3	1,3777 ^(-25°)	эм
16	изо-Бутилен	$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	56,10	0,6002 ^{15,6}	-140,35	-6,9	1,3814 ^{-25°}	эм
17	Винил-изо-амил эфир	$CH_2=CH-OC_5H_{11}$	114,15	0,7833		112,5	1,4093	эм
18	Винилацетат	$CH_2=CH-COCH_3$	86,05	0,9342	-100,2	72,32	1,3953	кэ
19	Винилацетилен	$CH_2=CH-C\equiv CH$	52,72	0,705 ^(0°)		2-3°		эм
20	Винилбромид	$CH_2=CH-Br$	107	1,5286 ^(11°)	-137,8	15,8	1,4162 ^(11°)	эм

Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солиштирма оғирлиги, г/см ³	Суюқланиш температураси, t _c , °C	Қайнаш тем- ператураси, T _к , °C	Синдириш кўрсаткичи, n _D ²⁰	Сувда эрувчан- лиги
21	Винилбутил эфир	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	100,10	0,7795	-92	93,8	1,4022	кэ
22	Винил-изо-бутил эфир	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	100,10	0,7682	-112	83	1,390	кэ
23	Винилиденхлорид	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	96,95	1,2129	-122,5	31,8	1,4216	эм
24	Винилиденфторид	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	64,04	1,0302 ⁶⁰	-117	84	—	эм
25	N-Винилкарба- зол		179,21	1,0947 ⁶⁰	67	110/1	—	эм
26	Винилметилкетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	70,9	0,8636		81,4	1,4086	эм
27	Винилметил эфир	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	58,08	0,7511	-122	5,5	1,3947 ⁻²⁵	кэ
28	2-Винилпиридин		105,14	0,9770		158	1,5518	эм
29	3-Винилпиридин		105,14			68,18.мм	1,5530	эм

Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солитирма оғирлиги, г/см ³	Суюқлашиш температураси, Т _с , °С	Қайнаш тем- ператураси, Т _к , °С	Синдириш курсаткичи, η ₂₀	Сувда эрувчан- лиги
30	4-Винилпиридин	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$	105,14	—	—	70/20 мм	1,5452	эм
31	Винилпирролидон	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{C}(=\text{O})$	109,12	1,0458	—	214—215	1,5132	эр
32	Винилпропил эфир	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_3\text{H}_7$	86,08	0,7678	—	65	1,3922	кэ
33	Винил-изо-пропил эфир	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)-\text{CH}_3$	86,08	0,7520	—140	55,7	1,3862	кэ
34	α-Винилттофен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$	110,18	1,037	—153,7	62/50 мм	1,5733	эм
35	Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	62,50	0,908	—160,5	—13,8	1,3800 ⁽¹⁵⁾	кэ
36	Винилфторид	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{F}$	46,04	—	—	—72,2	—	эм
37	Винилфенилкетон	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	132,15	0,853— ⁹²	—11,5	115/18	—	эм
38	Винилфенил эфир	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OC}_6\text{H}_5$	120,14	0,9771	—	155—156	1,5224	эм

Partin номери	Номи	Формуласи	Молекуляр огирлиги	Солштирма огирлиги, г/см ³	Суюқланиш температураси, T _c , °C	Қайнаш тем- ператураси, T _к , °C	Синдириш кўрсаткичи, n _D ²⁰	Сувда өрүвчан- лиги
39	α-Винилфуран	<chem>CH2=CH-C1CCOC1</chem>	94,11	0,9436	—	96—97	1,5007	эм
40	Винилэтилкетон	<chem>CH2=CH-C(=O)C2H5</chem>	84,11	0,8468	—	102,2	1,4192	эм
41	Винилэтил эфир	<chem>CH2=CH-OC2H5</chem>	72,10	0,7533	-115	35,72	1,3768	кэ
42	Гексен-1	<chem>CH2=CH(CH2)3CH3</chem>	84,15	0,673	-139,8	63,5	1,3877	эм
43	Дивинилацетилен	<chem>CH2=CH-C#C-CH=CH2</chem>	78,07	0,785	—	83,5	1,5040	эм
44	Дивинилгликоль эфир	<chem>CH2=CH-OC(=O)CH2</chem>	114,14	0,9145	—	126	1,4338	эм
45	2,3-Диметилбута- диен-1,3	<chem>CH2=C(CH3)-C(CH3)=CH2</chem>	82,14	0,7263	-76	68,9	1,4390	эм
46	Изопрен	<chem>CH2=C(CH3)-CH=CH2</chem>	69,11	0,6805	-146,7	32,6	1,4216	эм
47	Инден	<chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1</chem>	116,15	0,9915	-1,67	181,6	1,5642	эм
48	Итакон кислота	<chem>CH2=C(CH3)-COOH</chem>	130,10	—	161	—	—	эр

Тартип номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солиштирма оғирлиги, g/cm^3	Суюқланш температураси, $T_c, ^\circ C$	Қайнаш тем-ператураси, $T_k, ^\circ C$	Синдириш кўрсаткичи, n_D^{20}	Сувда эрувчан-лиги
49	Кумарон		118,13	1,094	-78	173—175	1,567	эм
50	Малени ангидрид	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CO} \\ \parallel \quad \diagup \quad \diagdown \quad \text{O} \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array}$	98,08	—	60	202	—	кэ
51	Метакрил кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	86,09	1,0153	16	161,0	1,4314	эр
52	Метакриламид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	85,04	—	102—106	—	—	эр
53	Метакрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{CN} \end{array}$	77,08	0,7991 ¹⁸	-35,8	90,3	1,3997 ²⁵	кэ
54	Метилакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	86,09	0,9735°	—	80,2	1,4117	эм
55	Метилвинилкетон	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	70,08	0,864	—	80°	—	эм
56	Метилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	100,11	0,945	-48	101	1,4162	кэ
57	α -Метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ 	118,17	0,908	-22	162	1,5330	эм

Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солиштирма оғирлиги, г/см ³	Суюқлашиш температураси, Т _с , °С	Қайнаш тем- ператураси, Т _қ , °С	Силдриниш курсаткичи, л ²⁰	Сувда эрувчан- лиги
58	о-Метилстирол		118,17	0,9077	-68,5	170	1,5437	эм
59	п-Метилстирол		118,17	0,897	-34,15	173	1,5396	эм
60	м-Метилстирол		118,17	0,9076	-86	52/9	1,5402	эм
61	Этилен оксиди		44,05	0,887(7)	-111,3	13,5(747)	1,3596	эр
62	Пропилен оксиди		58,08	0,831(20)		50	1,3667	эр
63	н-Пропилакрилат		114,14	0,9078		119	1,4130	кэ
64	изо-Пропилакри- лат		114,14	0,8935		110	1,3826	кэ
65	Пропилен		42,04	0,610(-47°)		-47,7	1,3623	кэ
66	н-Пропилметакри- лат		128,17	0,921	-185,2	141	1,42015,6	эм

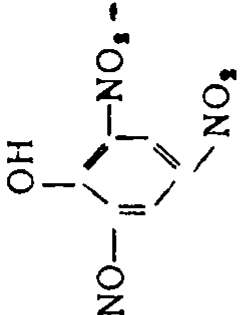
Лартиб Номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солитирма оғирлиги, г/см ³	Суюқлашиш температураси, Т ⁰ С	Қайнаш тем- ператураси, Т ⁰ С	Синдириш кўрсаткичи, n _D ²⁰	Суда эруван- лиги
67	изо-Пропилмета- крилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_7$	128,17			120		эм
68	Стирол	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	104,14	0,9060	-30,63	145,2	1,5469	эм
69	Трифторхлорэти- лен	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$	116,48	0,934	-157,2	-26,8	1,396 парча	эм
70	Тетрафторэтилен	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	100,02	1,519-76,3	-142,5	-76,3	—	эр
71	Формальдегид	HCHO	30,03	0,815(-20)	-92	-21	—	эм
72	Хлоропрен	$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	88,54	0,9583		59,4	1,4583	эм
73	2-Хлорстирол	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	138,6	1,1000	-63	186	1,5648	эм
74	3-Хлорстирол	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}$	138,6	1,090		62/6 мм	1,5619	эм
75	4-Хлорстирол	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	138,6	1,0868	-16	189	1,5661	эм

Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солишгирма оғирлиги, г/см ³	Суюқлашиш температураси, Т _с , °С	Қайнаш тем- ператураси, Т _к , °С	Синдириш кўрсаткичи, n _D ²⁰	Сувда эрувчан- лиги
76	Этилакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	100,11	0,9238	-71,2	99,2	1,4072/18	кэ
77	Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28,05	0,5699-100,9	-169,4	103,7	1,363-100	кэ
78	Этилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	114,14	0,9106	-75	118,2=118,9	1,4147	эм
79	п-Этилстирол	$\text{CH}_2=\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	132,20	0,8935	-50	192	1,5376	эм

Баъзи мономерларнинг сополимерланиш константалари

Тартиб номери	Биринчи мономер	Иккинчи мономер	r_1	r_2
1	Акрилонитрил	Бутадиен	0,25	0,33
2	Акрилонитрил	Винилиденхлорид	0,91	0,37
3	Акрилонитрил	Винилхлорид	3,28	0,02
4	Акрилонитрил	Метилакрилат	0,67	1,26
5	Акрилонитрил	Метилметакрилат	0,15	1,20
6	Винилацетат	Акрилонитрил	0,061	4,05
7	Винилацетат	Винилбромид	0,35	4,5
8	Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,68
9	Винилацетат	Винилиденхлорид	0,0	3,6
10	Винилацетат	Метилакрилат	0,1	9
11	Винилацетат	Метилметакрилат	0,015	20
12	Винилхлорид	Винилиденхлорид	0,31	3
13	Винилхлорид	Винил-изо-бутил эфир	2,0	0,02
14	Винилхлорид	Метилметакрилат	—	12,5
15	Метилметакрилат	Акрилонитрил	1,2	0,15
16	Метилметакрилат	Бутадиен	0,25	0,75
17	Метилметакрилат	Винилиденхлорид	1	1
18	Метилметакрилат	Винилкарбазол	2,0	0,20
19	Метилметакрилат	Метакрилонитрил	0,67	0,65
20	Метилметакрилат	Стирол	0,46	0,52
21	Метилметакрилат	п-Хлорстирол	0,415	0,89
22	Метилметакрилат	м-Хлорстирол	0,47	0,91
23	Стирол	Акрилонитрил	0,40	0,04
24	Стирол	Акрил кислота	0,15	0,25
25	Стирол	Бутадиен	0,78	1,39
26	Стирол	Винилкарбазол	5,5	0,012
27	Стирол	Винилхлорид	17	0,02
28	Стирол	Винилиденхлорид	2,00	0,14
29	Стирол	Винилпиридин	0,55	1,135
30	Стирол	Метакрилонитрил	0,30	0,16
31	Стирол	Метилакрилат	0,747	0,182
32	Стирол	Метилметакрилат	0,520	0,460
33	Стирол	Метакрил кислота	0,15	0,7

Баъзи ингибиторларнинг физик-химиявий хоссалари

Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекулалар оғирлиги	Солштирма оғирлиги, $\frac{z}{cm^3}$	Суюқлашиш температураси, $T_c, ^\circ C$	Қайнаш тем-ператураси, $T_k, ^\circ C$	Сувда эрувчанлиги
1	Фенол	$C_6H_5 - OH$	94	1,059(40)	42,3	18	эр
2	Резорцин	$m = C_6H_4(OH)_2$	110	1,285	110	276	эр
3	Пирокатехин	$o = C_6H_4(OH)_2$	110	1,371	105	245	эр
4	Гидрохинон	$p = C_6H_4(OH)_2$	110	1,358	170	286	эр
5	Флороглюцин	$1,3,5 = C_6H_3(OH)_3$	126	—	217	—	эр
6	Пирогаллол	$1,2,3 = C_6H_3(OH)_3$	126	1,453	133	309	эр
7	Пикрин кислотаси		229	1,763	121,8	—	кэ
8	Бир хлорли мис	Cu_2Cl_2	198	4,1	430	1366	эр

У Ч И Н Ч И Б О Б

ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ

Бир неча молекуланинг сув, спирт, аммиак, хлорид кислота ва шунга ўхшаш моддалар ажралиб чиқиши туфайли бирикиб, юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилиш реакцияси поликонденсатланиш деб аталади.

Поликонденсатланиш натижасида олинган полимерларнинг элементар таркиби (паст молекуляр моддалар ажралиб чиққанидан) реакция учун олинган мономерлар таркибидан фарқ қилади. Бундай реакцияга кириша оладиган мономерлар таркибидаги икки хил функционал группалар ўзаро реакцияга киришиб, молекула қолдиқларини бир-бирига улайди. Поликонденсатланиш реакциясига таркибида икки хил функционал группа бўлган моддалар ёки иккита функционал группали бир неча моддалар кира олиши мумкин. Агар бир модданинг икки хил функционал группаси ўзаро реакцияга киришиб, полимер ҳосил қилса, бундай реакция гомополиконденсатланиш дейилади. Бу процесс қуйидаги умумий тенглама билан ифодаланиши мумкин:



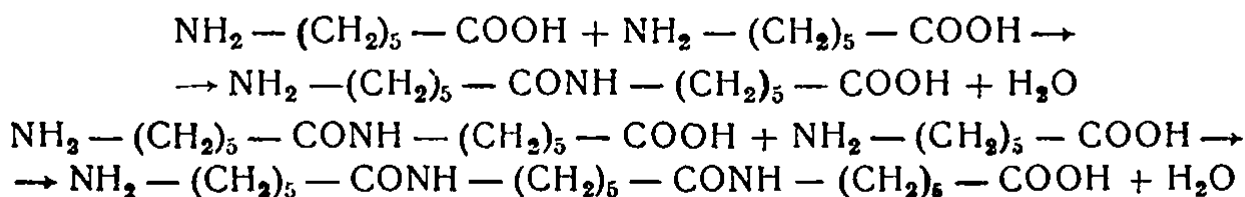
бу тенгламада:

A — мономер модда;

a ва b — мономер модданинг функционал группалари;

ab — ҳосил бўлган конденсат.

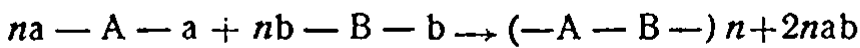
Бундай реакцияга аминокислоталар, аминоспиртлар, оксикислоталарнинг поликонденсатланиши мисол бўла олади. Масалан, аминокапрон кислотадан поликапролактанинг ҳосил бўлишини кўриб чиқайлик:



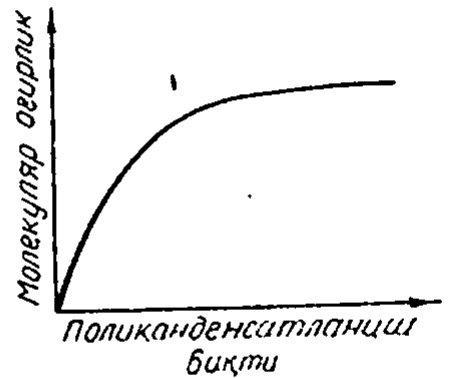
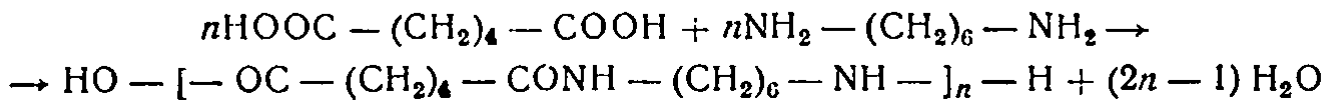
бу умумий тарзда қуйидагича ёзилади:



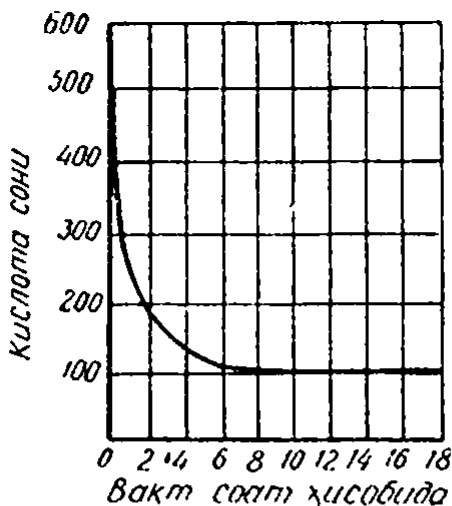
Ҳар қайси элементар реакция натижасида икки хил функционал группа барқарор оралик моддалар ҳосил қилади. Бу оралик моддаларни реакция сферасидан ажратиб олиш мумкин. Полимер молекуласининг ўсиши эса, юқорида кўрсатилганидек, фақат янги молекулалар бириктирилиши натижасидагина содир бўлиб қолмай, балки тример, тетромер ва полимер молекулаларининг бирикиши натижасида ҳам содир бўлиши мумкин (39-расм). Агар реакцияда бифункционал группали иккита модда иштирок этса, бу реакция гетерополиконденсатланиш дейилади:



Гексаметилендиамин ва адипин кислотадан полигексаметиленадипамид ҳосил қилиш бундай реакцияга мисол бўла олади:

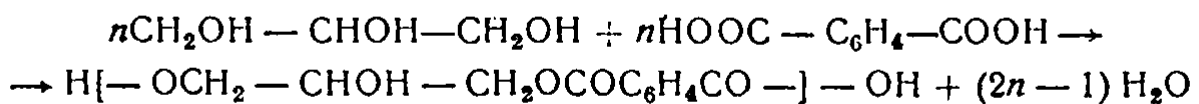


39-расм. Полимер молекуляр оғирлигининг конденсатланиш вақтига боғлиқлик графиги.

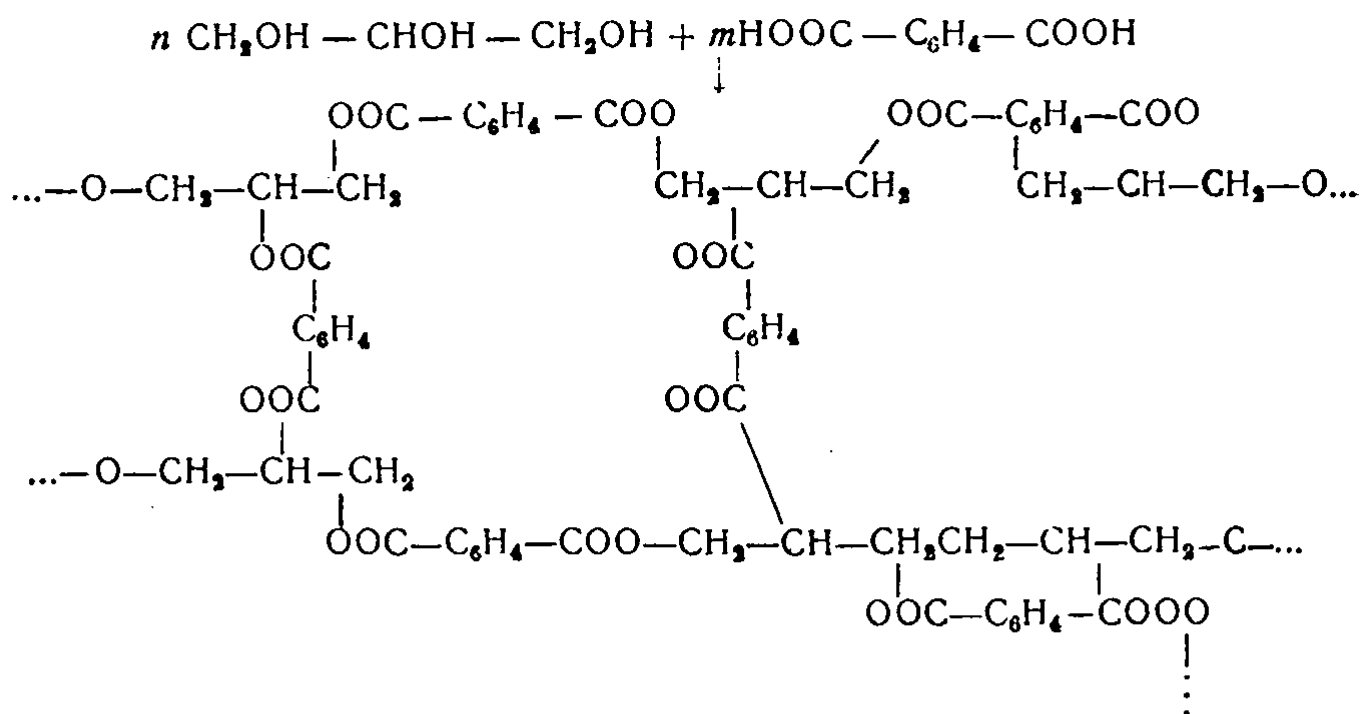


40-расм. Глицерин билан фталъ ангидриднинг поликонденсатланиш кинетик эгри чизиги.

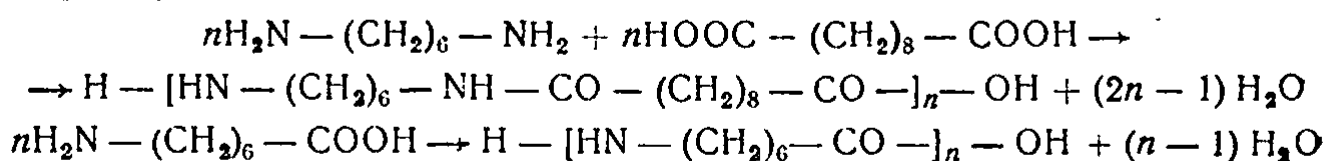
Бифункционалли бирикмаларнинг поликонденсатланиши натижасида фақат чизиқли полимерлар ҳосил бўлади. Реакцияга киришаётган мономерларнинг бирида уч ва ундан ортиқ функционал группа бўлиши поликонденсатланиш реакциясини мураккаблаштиради ва, оқибатда, тўрсимон ҳамда фазовий тузилишдаги полимерлар ҳосил бўлади. Бундай процессга мисол қилиб, глицерин ва фталъ кислотанинг реакциясини келтириш мумкин (40-расм). Бу реакцияда глицерин дастлаб бифункционал модда сифатида иштирок этиб, чизиқли тузилишдаги полимерглифтал смолаларини ҳосил қилади:



Пировардида, юқориқоқ температурада, глицериннинг учинчи гидроксил группаси ҳам реакцияга киришиб, фазовий тузилишдаги полимерни ҳосил қилади:

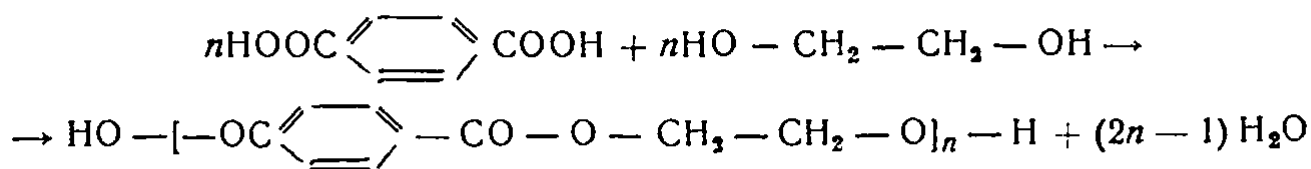


Демак, бу ҳолда глицерин уч функционалли мономер сифатида реакцияга киришади. Поликонденсатланиш реакциясининг саноатдаги аҳамияти тобора ошиб, аъло сифатли бир неча хил полимер синтез қилишга имкон берди. Шунинг учун ҳам реакциянинг назарий масалаларини совет ва чет эл олимлари мукамал текширдилар. Ҳозирги вақтда полимер материалларнинг кўпи поликонденсатланиш усули билан олинмоқда. Жумладан, полиамидлар, полиэфирлар, мочевина, формальдегид, фенол-формальдегид смолалари фақат поликонденсатлаш йўли билан ҳосил қилиниши мумкин. Масалан, алифатик ва ароматик диаминлар икки негизли кислоталар билан поликонденсатланиб, синтетик тола ва пластмассалар — муҳим аҳамиятга эга бўлган полиамидлар синтез қилинади. Қуйида гексаметилендиамин ҳамда себацин кислотадан полигексаметиленсебацинамид, аминоксант кислотадан эса энантик смолалари ҳосил қилиш кўриб ўтилади:



Бу иккала полимер ҳам ажойиб сифатли синтетик толалар ишлаб чиқаришда асосий хом ашёдир. Чизиқли поликонденсатланишнинг иккинчи ва муҳим синфига кирувчи полиэфирлар саноатда кенг кўламда ишлатилади. Бунда полимер икки негизли кислоталарни икки, уч ва тўрт атомли спиртлар билан бирга поликонденсатлаш натижасида ҳосил қилинади.

Полиэфирларнинг баъзилари, жумладан, полиэтилентерефталат жунга ўхшаш, жуда пухта синтетик тола — лавсан ишлаб чиқаришда асосий хом ашёдир. Полиэтилентерефталат терефтал кислота ва этиленгликолдан олинади:



Кўп атомли спирт ва икки негизли кислоталардан ҳосил қилинган баъзи полиэфирлардан, реакцияга киришувчи моддаларнинг ўзаро нисбатларига қараб, чизиқли тузилишдаги полимерлар синтез қилинади. Аммо бундай процесслар натижасида функционал группаларнинг бир қисмигина сарфланмай қолади. Шунинг учун ҳам чизиқли бундай полимерлар ишлатилиш даврида махсус усул ва реагентлар ёрдамида фазовий тузилишдаги полимерларга айлантирилиши мумкин. Поликонденсатланишнинг бу турига юқорида келтирилган глицерин-фталъ полимерлари мисол бўла олади.

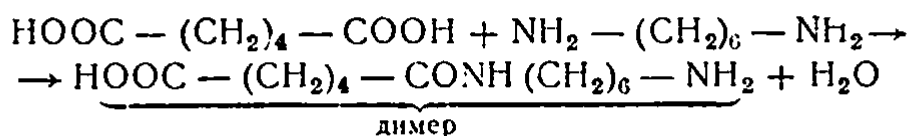
Шуни ҳам айгиш керакки, реакцияга киришувчи моддаларнинг тузилишига қараб, циклик тузилишдаги паст молекуляр моддалар ҳосил бўлиши мумкин. Демак, бу реакцияларда циклланиш ва чизиқли полимерлар ҳосил қилиш бир вақтда давом эта олади. Кўп функционалли моддаларда бу икки реакциянинг ўзаро тезлиги, асосан, мономерларнинг тузилишига, уларнинг концентрацияси ва температурага боғлиқдир.

Циклланиш реакцияси амин кислоталар ва оксикислоталарнинг поликонденсатланишида бўлади. Агар ω-аминокислотанинг аминокроуппалари билан карбоксил группалари ўртасидаги метилен группаларнинг сони бешдан кам бўлса, у вақтда реакция натижасида циклик тузилишдаги паст молекуляр моддалар ҳосил бўлади. Метилен группалар сони бешта бўлганда эса (масалан, ε-аминокапрон кислота) поликонденсатланиш вақтида етти бурчакли цикллар ва поликапролактама молекулалари ҳосил бўлиши кузатилган. Агар метилен группаларнинг сони олти ва ундан кўп бўлса, у ҳолда фақат юқори молекуляр моддалар ҳосил бўлади. Моддаларнинг циклланиш хусусияти улардаги валентлик бурчагининг тузилишига боғлиқдир.

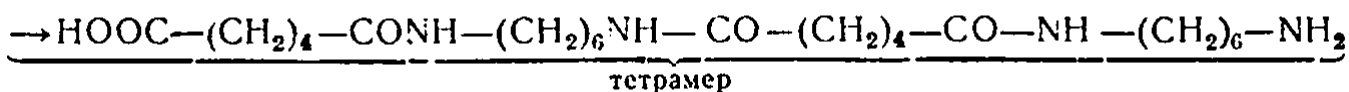
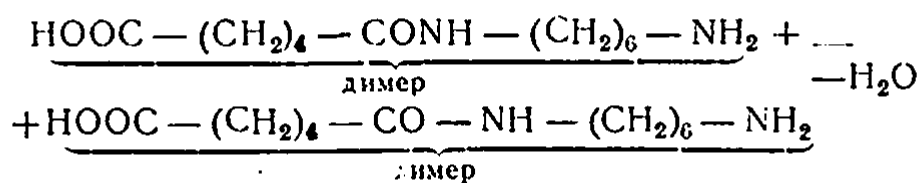
Маълумки, углерод атомининг валентлик бурчаги 109°28' га тенгдир. Аммо уч, тўрт томонли циклларда бурчаклар 109°28' дан анчагина кам бўлади ва шу туфайли улар узилишга ҳамда нормал қийматларига интилади. Беш, олти томонли цикллардаги бурчаклар углерод атомининг валентлик бурчаги қийматига жуда яқин турганлиги учун, бундай цикллар барқарор бўлади. Дарҳақиқат, бундай циклик моддалар юқори температурада ҳам чизиқли молекулаларга айланманди. Циклларнинг етти, саккиз ва ундан кўп томонлилари, валентлик бурчаклари

109°28' дан ортиқ бўлгани учун, беқарордир; бунга капролактандан поликапролактан, энантлактандан эса полиэнантлактаннинг олиниши мисол бўла олади. Шундай қилиб, бифункционал мономерларнинг циклланиш хусусияти функционал группалар орасидаги масофага ва кучланишга боғлиқдир.

Чизиқли поликонденсатланишнинг энг муҳим хусусиятидан бири унинг мувозанатда эканлигидир. Масалан, найлон смоласи олинишини кўриб чиқайлик: реакция бошида адипин кислотадаги карбоксил группалар сони гексаметилендиаминдаги амин группалар сонига тенг бўлади, яъни поликонденсатланишнинг асосий шартларидан бири бўлган эквимолекулярлик бажарилади. Бу реакциянинг бошланишида бир молекула адипин кислота бир молекула гексаметилендиамин билан бирикади ва, натижада, димер ҳамда сув ажралиб чиқади:



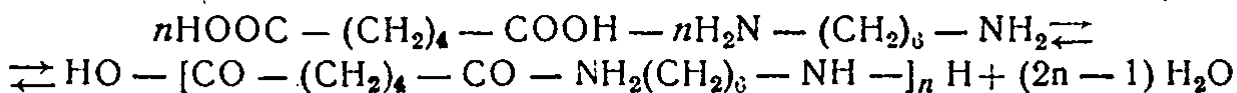
Ҳосил бўлган димерда ҳам иккита функционал группа бор, улар ўзаро реакцияга киришиб, тетрамерга айланади:



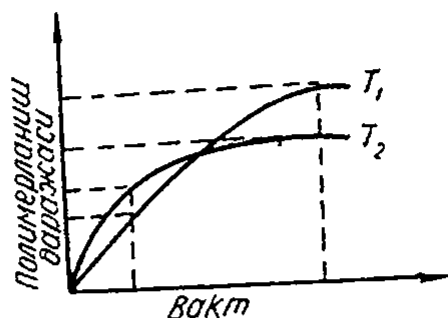
Ҳосил бўлган тетрамерда ҳам иккита функционал группа бор, у ўзига ўхшаш молекула билан бирикиб, октамерга айлана олади. Октамер ҳам шу йўсинда ўсиб, молекуляр оғирлигини ошира олади. Агар реакция шу тариқа бораверса, поликонденсатланиш охирида фақат битта гигант макромолекула ҳосил бўлиб, унда ҳам иккита функционал группа бўлади. Бироқ поликонденсатланиш реакцияси натижасида бундай гигант молекулалар ҳосил бўлмайди; уларнинг молекуляр оғирлиги 30 000—50 000 атрофида бўлади, чунки бундай реакцияда ўсиш билан бир қаторда узилиш ҳам бўлиб туради. Ўсиш ва узилиш реакцияларининг тезликлари қиймати бир-бирига яқин бўлиб, тезда мувозанат қарор топади.

Узилиш реакцияси, кўпинча, сув ёки ажралиб чиқувчи бошқа модда таъсирида боради ва макромолекулаларни кичиклаштиради. Поликонденсатланишнинг бориши температурага боғлиқ бўлади ва мувозанат ҳолатида полимернинг молекуляр оғирлиги деярли ўзгармайди (41-расм), чунки бирор вақт ичида борган ўсиш реакциясининг тезлиги ўша вақт ичида бораётган узилиш реакциясининг тезлигига тенг бўлади. Шунинг учун

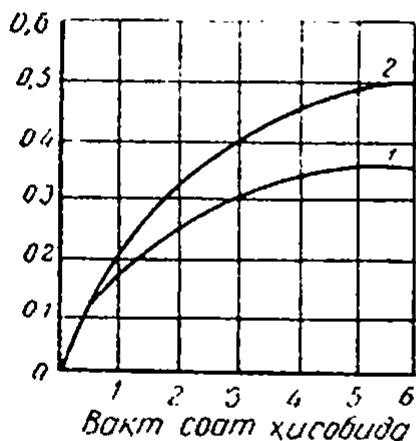
ҳам мувозанат реакциялари қарама-қарши томонга қаратилган стрелкалар билан кўрсатилади:



Демак, поликонденсатланиш натижасида молекуляр оғирлиги унча юқори бўлмаган полимерларнинг ҳосил бўлиши реакциянинг мувозанатлигига боғлиқдир. Умуман, поликонденсатланиш кўп босқичли реакция бўлиб, ҳар қайси босқичда ҳосил бўлган моддани соф ҳолда ажратиб олиш мумкин; бу реакцияларнинг бориши мувозанат константасининг ўзгаришига боғлиқ. Мувозанат константаси юқоридаги реакцияда температуранинг кўтарилиши билан ўнг томонга, температуранинг пасайиши билан эса чап томонга сурилади. Мувозанат константасини ўнг томонга суриш учун температура кўпроқ оширилади, шунинг учун ҳам кўпчилик поликонденсатланиш реакциялари полимерланишга қараганда юқорироқ температура таъсирида олиб борилади. Масалан, полиамидлар 260—275°C да, полиэфирлар эса 180—240°C да синтез қилинади, чунки шундай шароитдагина юқори молекуляр моддалар ҳосил қилиниши мумкин. Химиявий мувозанат ҳолатида ажралиб чиқувчи сув ёки кўп молекулали бошқа модданинг миқдори ҳам ўзгармай қолади. Амалда реакция муҳитидан сувни тортиб олиш ва бунинг натижасида полимернинг молекуляр оғирлигини ошириш усулидан кўп фойдаланилади (42-расм). Бу мақсадда поликонденсатланишнинг сўнгги босқичи 1—5 мм симоб устунига тенг босимда олиб борилади, яъни оз миқдордаги сув буғи ҳам реакциядан тортиб олинади, натижада, мувозанат константаси ўнгга сурилади. Акс ҳолда поликонденсатланиш вақтида ажралиб чиққан сув гидролизланиш реакциясига киришиб, полимер молекуласини кичиклаштириб, оғирлигини камайтиради:



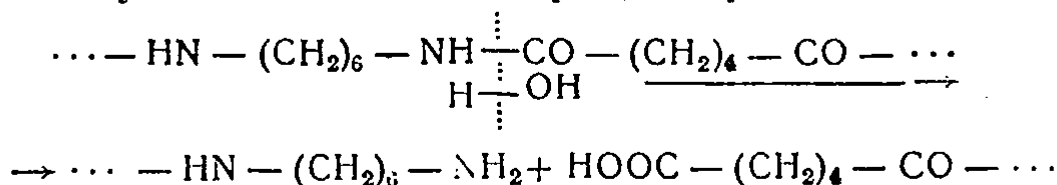
41-расм. Чизикли поликонденсатланишда полимерланиш даражасининг температурага боғлиқлик графиги ($T_2 > T_1$).



42-расм. Гексаметилендиамин билан адипин кислотанинг поликонденсатланиш кинетик эгри чизиги:

1—ажралиб чиққан сув ҳайдалмаган; 2—ажралиб чиққан сув ҳайдалган.

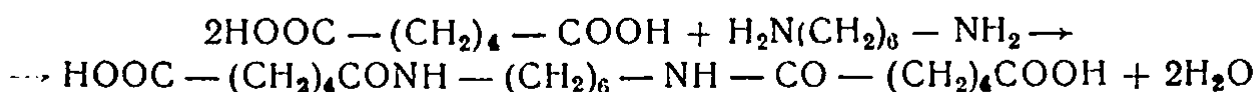
полимер молекуласини кичиклаштириб, оғирлигини камайтиради:



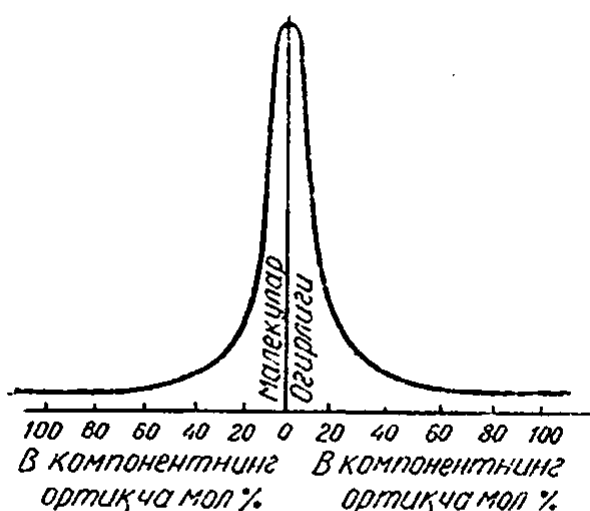
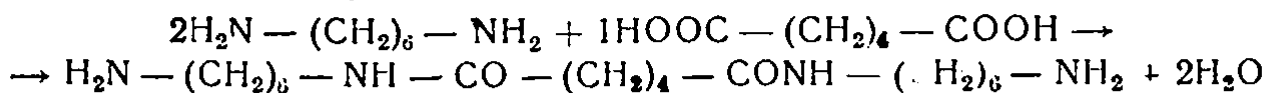
Поликонденсатланиш процессида температурани кўтариш ёки катализаторлар ишлатиш реакцияни тезлатади ва химиявий мувозанатга тезроқ келтиради. Катализаторлар сифатида минерал кислоталар, тузлар, металл оксидлари, ароматик сульфокислоталар ишлатилади. Фенол ва формальдегид, мочевино ва формальдегиднинг поликонденсатланишида ишқор ва кислоталар катализаторлик вазифасини ўтайди.

ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯСИДА ДЕСТРУКТИВ ПРОЦЕССЛАР

Поликонденсатланишнинг асосий шартлари шуки, бунга реакцияга киришувчи функционал группаларнинг эквимолекуляр миқдорлари тенг бўлиши керак. Агар реакцияга киришувчи моддаларнинг эквимолекуляр миқдорлари тенг бўлмаса, у ҳолда юқори молекуляр полимерлар ҳосил бўлмайди, чунки системада бирор функционал группа ёқкинчисига қараганда кўплик қилиб, реакцияни барвақт тўхтатиб қўяди. Масалан, 2 моль адипин кислота 1 моль гексаметилендиамин билан реакцияга киришди, дейлик:



Ҳосил бўлган димернинг иккала учидан ҳам карбоксил группалар туради. Бундай молекулалар ўз-ўзи билан реакцияга кириша олмайди ва ўсмайди. Айни ҳолда 2 моль гексаметилендиаминга 1 моль адипин кислота қўшиб қиздирилса, яна паст молекуляр модда ҳосил бўлади, аммо унинг иккала учидан аминогруппалар туради:



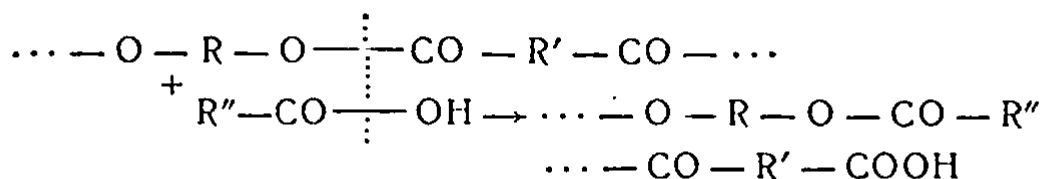
43-расм. Бирор компонентнинг эквимоль миқдоридан ортиқлигининг полимер молекуляр оғирлигига таъсири.

Демак, бу реакцияда юқори молекуляр полимернинг ҳосил бўлиши учун эквимолекулярлик қондириши бажарилиши керак. Поликонденсатланишда бирор компонентнинг эквимолекуляр қийматидан ортиқ ёки кам бўлиши деструктив, яъни парчаланаш реакцияларига олиб келди (43-расм). Бундай реакцияларни В. В. Коршак мукаммал текширди ва қуйидаги деструктив процессларни амалда кўрсатди.

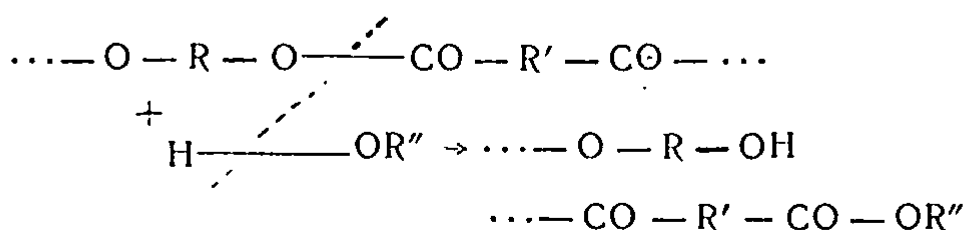
Системада бифункционал номерлар билан бирга монофункционал моддалар бўлиши дест-

руктив реакцияларни айниқса кучайтириб юборади. Монофункционал моддалардан бир негизли кислоталар, бир атомли спиртлар ва бир негизли аминларнинг реакцияда ҳатто оз миқдорда иштирок этиши ҳам полимерлар синтез қилишга имкон берамайди.

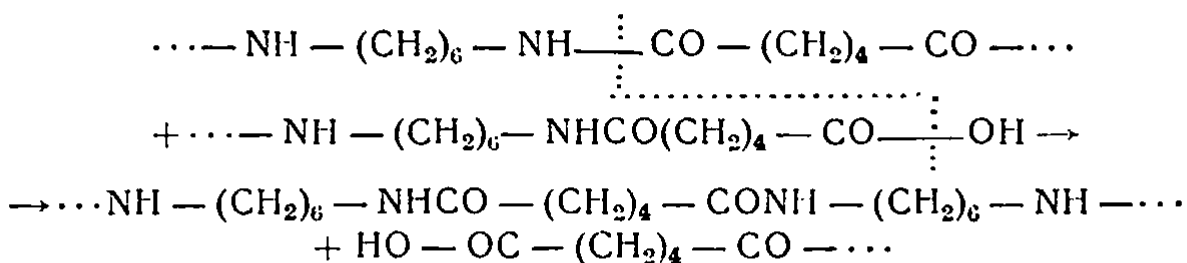
Масалан, ўсаётган полиэфир ёки полиамид молекуласига кислота таъсир эттирилса, у макромолекулани иккига бўлиб юборади; бу деструктив процесс ацедолиз реакцияси дейилади:



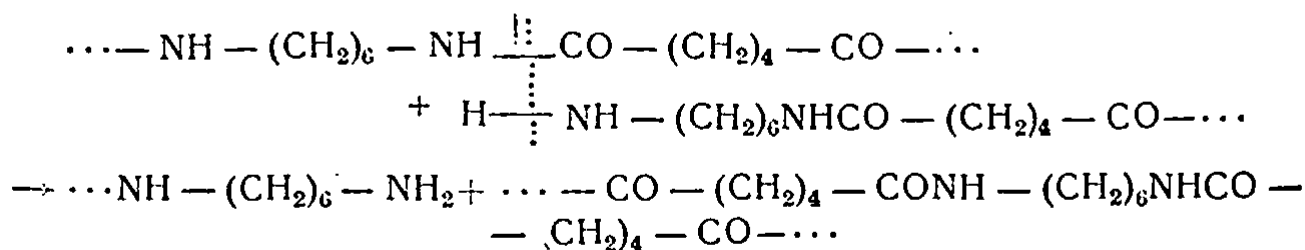
Полиэфир макромолекуласига спирт таъсир эттирилса, у макромолекулани иккига бўлади, бундай процесс алкоголиз реакцияси деб аталади:



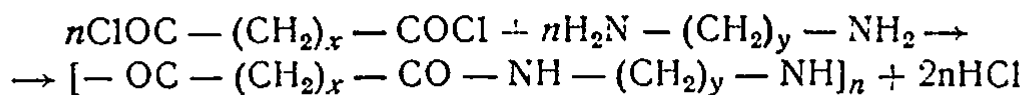
Бундай реакциялар натижасида полимернинг молекуляр оғирлиги камаяди. Аммо шуни ҳам айтиш керакки, деструктив реакциялар фақат полимер молекулалари ва паст молекуляр модда орасидагина эмас, полимер молекулалари орасида ҳам бориши мумкин; бундай реакцияларнинг турига қараб, улар қайта аминланиш ва қайта эфирланиш деб аталади. Полиамиднинг иккита макромолекуласи қуйидаги реакцияга кириша олади:



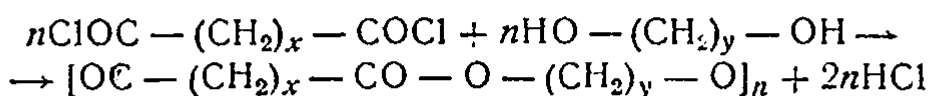
ёки



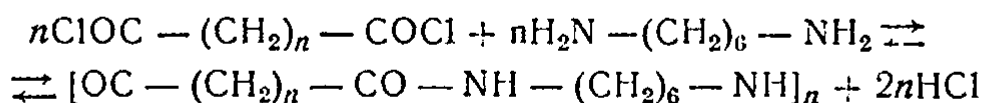
Ҳосил бўлган хлорангидридлар шу қадар активки, улар диа-мин ва икки атомли спиртлар билан одатдаги температура ҳамда нормал босимдаёқ шиддатли равишда реакцияга киришади. Аммо бу ҳолда ҳам поликонденсатланишнинг асосий қонунла-ридан бўлган эквимолярлик қонуни муҳим роль ўйнайди; реак-цияда ажралиб чиққан хлорид кислота макромолекулаларни парчалаб юборади. Поликонденсатланиш реакцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



ёки



Бундай реакция ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик чегара-сида олиб борилса, юқоридагидек камчиликларга барҳам бе-рилган бўлади. Бунинг учун икки негизли кислоталарнинг ди-хлорангидриди сув билан аралашмайдиган суюқликларда, яъни бензол, толуол ва шунга ўхшаш моддаларда эритилади. Поли-конденсатланишнинг иккинчи компоненти, яъни диамин ва кўп атомли спиртлар сувда эритилади. Бу икки эритма аста-секин бир-бирига қуйилганда ўзаро аралашмайдиган иккита қатлам ҳосил бўлади. Бу икки қатлам чегарасида дихлорангидрид би-лан диамин молекулалари учрашиб, поликонденсатланиш реак-циясига киришиб, хлорид кислотани ажратиб чиқаради. Нати-жада ўзаро аралашмайдиган суюқликлар чегарасида полиамид пардаси ҳосил бўлади ва мувозанатли реакция бошланади. Агар чегарадаги полиамид парда реакция муҳитидан чиқариб юборилса, бу парда ўрнида янгидан-янги пардалар ҳосил бўлиб, реакциянинг мувозанати ўннга сурилади. Демак, суюқликлар чегарасида ҳосил бўлган полимер пардасини тўхтовсиз равишда олиб туриш қайта-қайта реакция бўлишига имконият туғдиради ва реакция бирор компонент тамом бўлгунча давом этади. Ми-сол учун гексаметилендиамин ва адипин кислотанинг дихлор-ангидридидан найлон смоласи олинишини кўрсатиб ўтиш мум-кин:

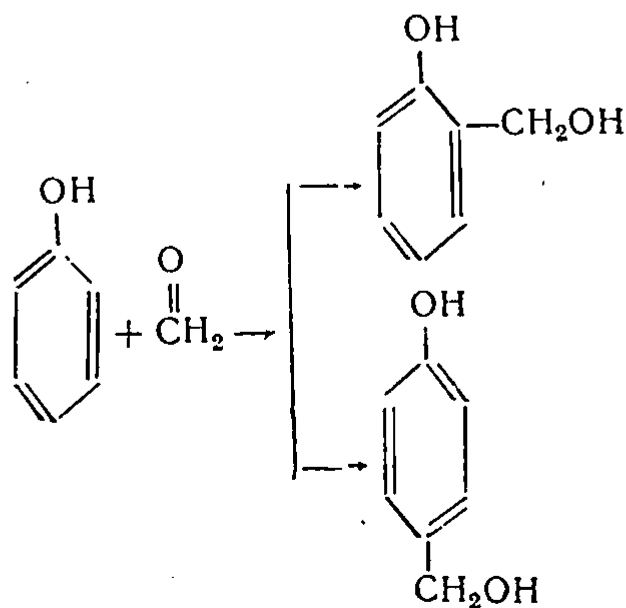


Амалда, ҳосил бўлган хлорид кислотани юттириш ва, шундай қилиб, реакция мувозанатини ўннга суриш учун диаминнинг сувдаги эритмасига натрий гидроксид ёки калий гидроксид ҳам қўшилади. Бу реакциянинг ажойиб хусусияти шундаки, бирин-чидан, реакция одатдаги температурада ва нормал босимда боради, иккинчидан, бундай реакцияда юқори молекуляр по-лимерлар олиш мумкин, учинчидан, компонентлар ўзаро аниқ эквимолекуляр миқдорда бўлиши шарт эмас, чунки поликон-

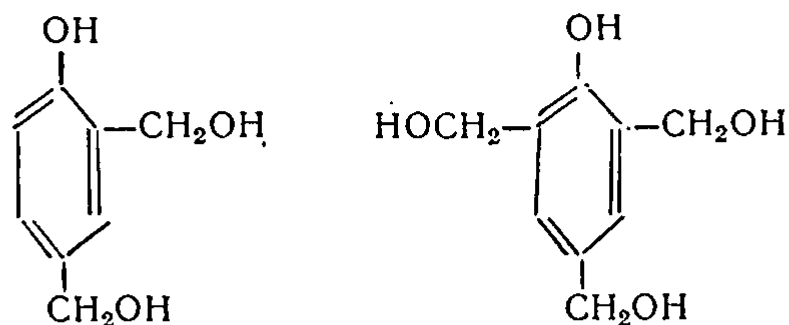
денсатланиш суюқликлар чегарасидаги молекуляр сатҳдагина боради ва бу сатҳ эквимолекулярлик шартини сақлайди. Шунинг учун ҳам бу усул илгари олинishi қийин ёки мумкин бўлмаган бир қанча янги полимерлар синтез қилишда жуда муҳим аҳамиятга эгадир.

ФАЗОВИЙ ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ

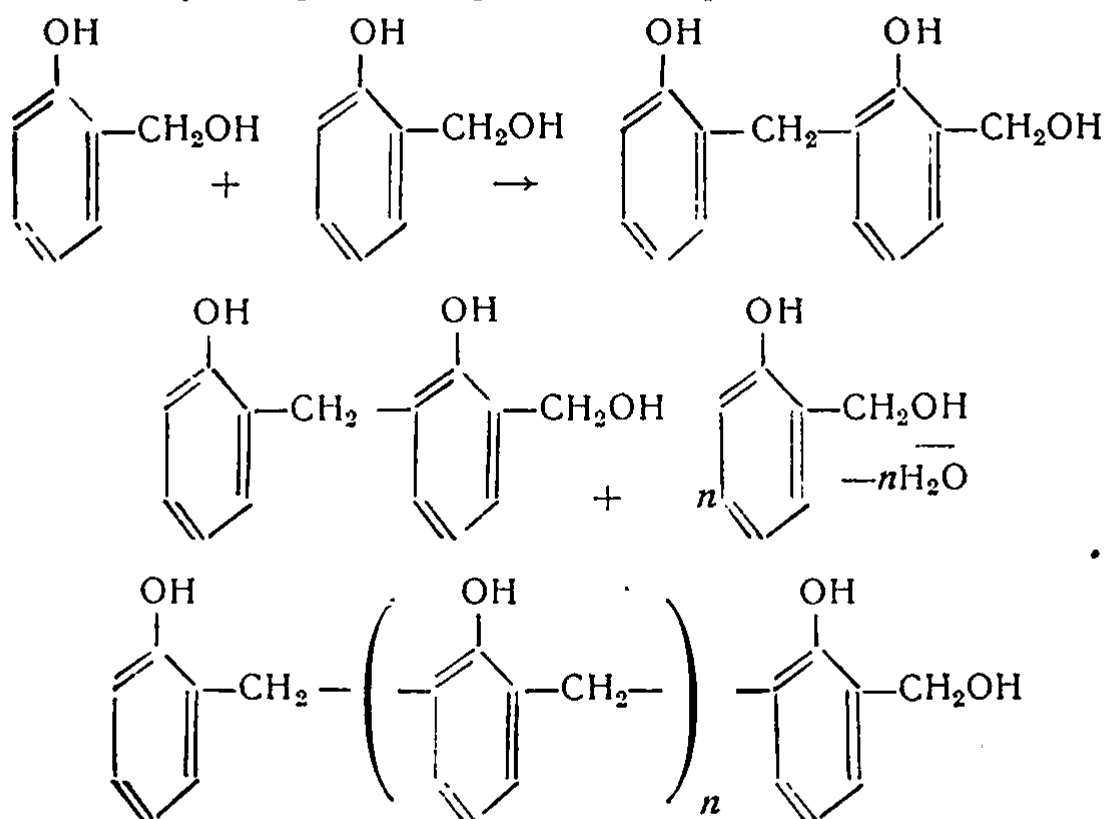
Поликонденсатланиш реакциясида уч ва ундан кўп функционалли моддаларнинг иштирок этиши натижасида фазовий полимерлар ҳосил бўлади; бундай реакциялар фазовий поликонденсатланиш деб ҳам аталади. Бу ҳолда чизиқли молекулаларни бир-бирига кўндаланг звенолар билан боғловчи боғлар пайдо бўлади, яъни макромолекула уч ўлчам билан ифодаланади. Уч ўлчамли полимернинг чизиқсимон полимерлардан асосий фарқи шуки, улар юқори температурада юмшамайди ва суюқликларда эримайди. Уч ўлчамли полимерларда эримаслик ва иссиқдан юмшамаслик хоссалари бор. Шунинг учун ҳам бундай полимерларни текширишда катта қийинчиликлар туғилади, баъзан уларни текшириш мутлақо мумкин бўлмайди. Аммо бу полимерлар саноатда муҳим роль ўйнайди ва кўплаб ишлаб чиқарилади. Улардан фенол-формальдегид, анилин-формальдегид, меламина-формальдегид ва глифтал смолалари хўжаликнинг ҳамма тармоқларида кўпдан бери ишлатилиб келмоқда. Бу полимерларда иккита компонентдан бири уч ёки тўрт функционаллидир; чунончи, фенол, анилин, глицерин уч функционалли, мочевина эса тўрт функционалли моддалардир. Уч ўлчамли поликонденсатланишга фенол ва альдегидлар реакцияси мисол бўла олади. Ўрин олиш реакцияларида фенолнинг гидроксил группасида янги группаларни орто ва пара ҳолатларга келтириш хусусияти бор. Эквимольяр миқдордаги фенол билан формальдегид кислота муҳитида ўзаро таъсирлашганда унинг орто ва пара ҳолатларида реакция бориб, оксибензил спиртлар ҳосил бўлади:



Ишқорий муҳитда, оксибензил спиртлар билан бир қаторда, диоксибензил спиртлар ҳам ҳосил бўлади. Реакцияга киришадиган формальдегид миқдорини ошириш йўли билан фенолнинг диметил ол ва триметил ол ҳосилаларини олиш қийин эмас:

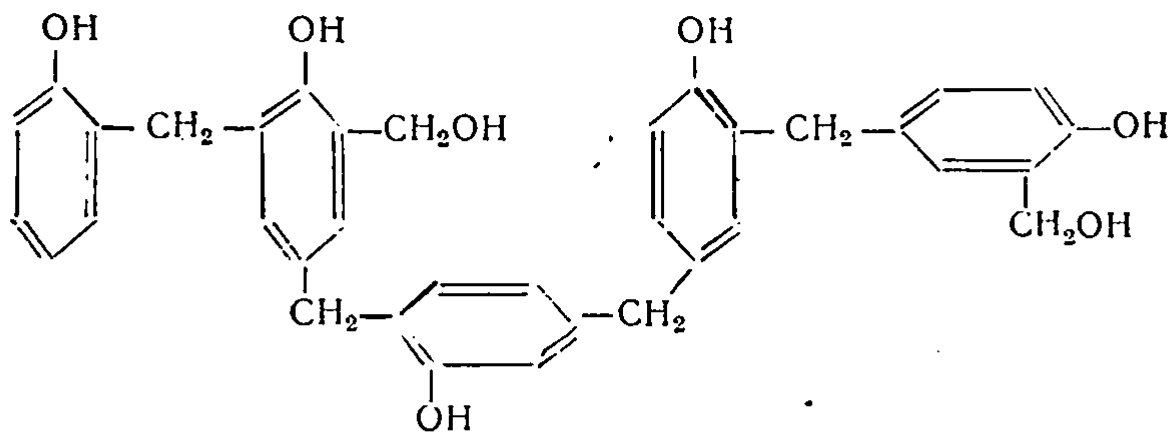


Ҳосил бўлган оксибензил спиртлар ва диметил ол ҳамда триметил ол ҳосилалар барқарор бўлиб, кислотали ва нейтрал муҳитларда поликонденсатланиш реакциясига осон кириша олади ва сув молекулаларини ажратиб чиқаради:



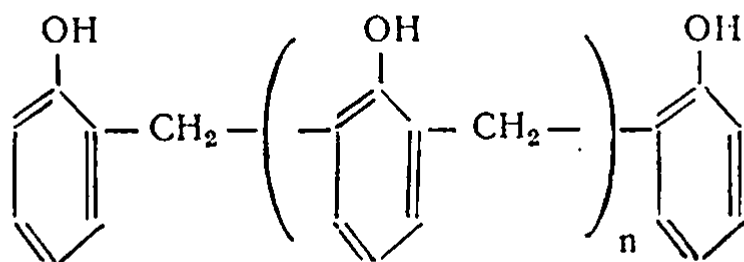
Бундай реакциянинг ҳар қандай босқичида молекула учидида гидроксил группа туради ва шунинг учун ҳам қайта-қайта реакцияга киришиб, охирида полимерга айланади. Реакция жараёнида температурани ўзгартириш натижасида поликонденсатланиш тезлигини ошириш ёки пасайтириш мумкин. Фенол ва формальдегид полимерлари, дастлабки моддаларнинг нисбий миқдорига қараб, резол ва новолак смолаларига бўлинади. Агар формальдегиднинг эквимоляр миқдори фенолникига қараганда ортиқ бўлса, у ҳолда, резол смоласи ҳосил бўлади, унинг молекуляр оғирлиги 700—1000 атрофидадир; резол смоласи қат-

тиқ ва мўрт шишасимон модда бўлиб, 60—90°C ларда оқувчанлик ҳолатига ўта олади, спирт, ацетон ва бензолда эрийди. Бундай полимерлар, асосан, пресспоршоклар, елим ва локлар тайёрлашда ишлатилади.

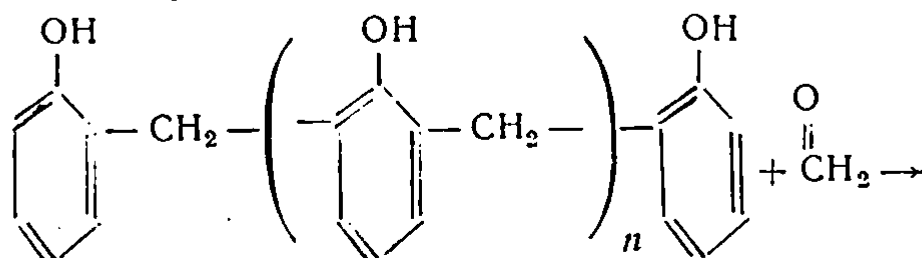


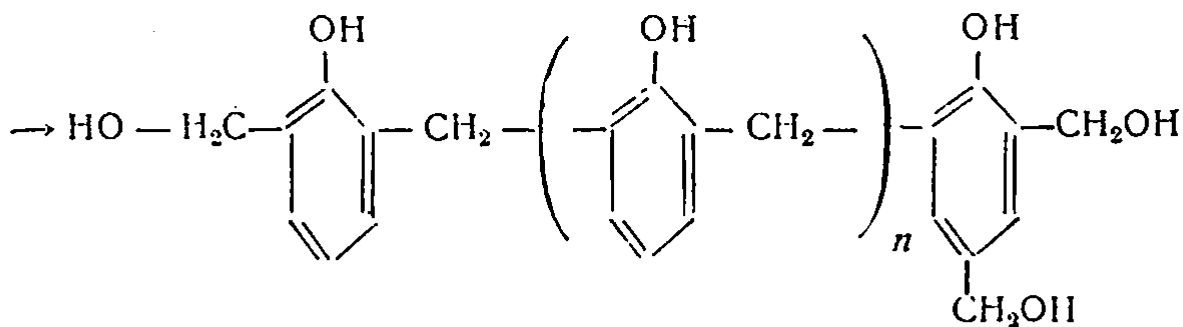
Резол смолаларининг асосий хусусиятларидан энг муҳими шуки, улардан елим, лок ва ҳар хил буюмлар тайёрлаб бўлингандан кейин, улар юқори температурада яна қиздирилади. Бу ҳолда полимер таркибидаги метилол группалар яна поликонденсатланишни бошлаб юборади ва эримайдиган ҳамда бўкмайдиган уч ўлчамли, яъни фазовий полимерларга айланади. Натижада, полимер 250—280°C температураларда ҳам ўз мустаҳкамлигини сақлайди ва суюқланмаслик хоссасига эга бўлади; бу полимер резит деб аталади.

Агар поликонденсатланишда фенолнинг эквимоляр миқдори формальдегидникига қараганда ортиқ бўлса, у ҳолда, паст молекуляр полимерлар ёки новолак смолалари ҳосил бўлади:



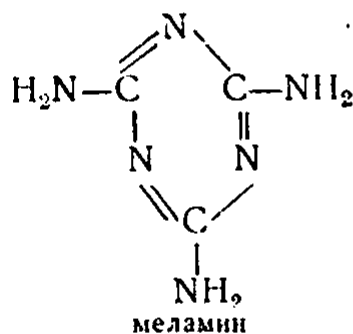
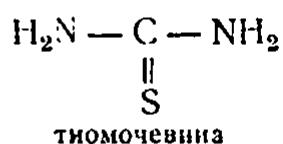
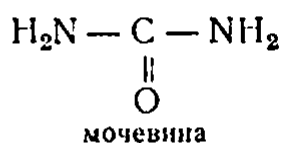
Новолак смолаларининг резоллардан асосий фарқи шундаки, уларда барча метилол группалар батамом реакцияга киришган ва шунинг учун ҳам бундай смолалар қайта қиздирилганда уч ўлчамли ҳолатга ўта олмайди. Аммо шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, новолак смолаларига формальдегид қўшилиб қайта қиздирилса, улар резол ва сўнгра резит ҳолатларига ўта олади:





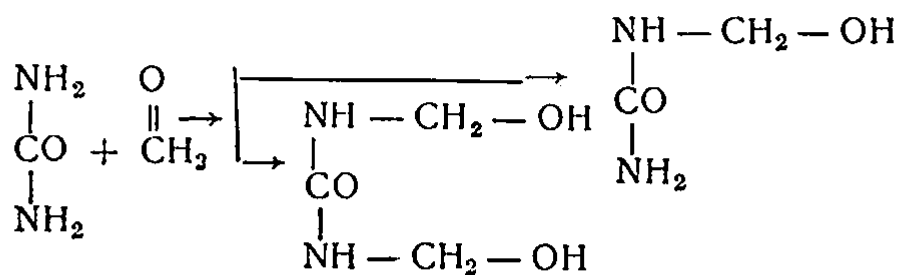
Амалда, новолак гексаметилентетрамин (уротропин) ва параформ қўшиш йўли билан резол ва резит ҳолатига ўтказилади. Фенол-альдегид смолаларининг таркибини ўзгартириш, уларга фенолларнинг гомологдари ишлатиш туфайли, хилма-хил хоссаларга эга бўлган полимерлар синтез қилиш мумкин. Жумладан, крезоллар, резорцин, пирагаллол, пирокатехин, гидрохинон, нафтол ва альдегидлардан фурфурол ва бошқалар поликонденсатлаб, айниқса, икки хил фенол ва икки хил альдегид ишлатиб, саноатнинг барча талабларига жавоб бера оладиган полимерлар ҳосил қилиш мумкин.

Уч ўлчамли конденсатланишга мисол қилиб, мочевина, тиомочевина, меламин ва анилиннинг формальдегид билан бўладиган реакциясини кўрсатиш мумкин:

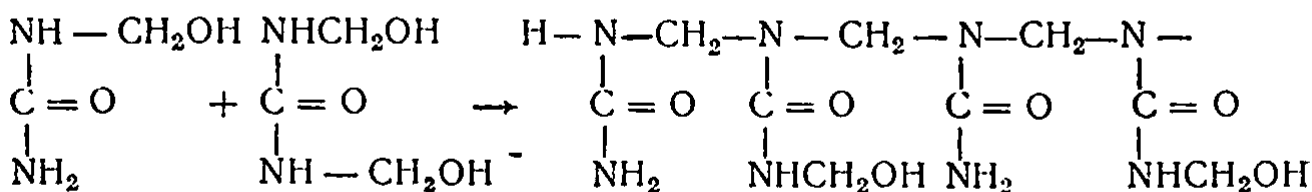


Бу моддаларга формальдегиднинг сувдаги эритмаси таъсир эттирилса, температурага, уларнинг миқдорий нисбатлари ва муҳитнинг водород кўрсаткичи (рН) га қараб, аморф ва смоласимон бирикмалар ҳосил бўлиши аниқланган, чунки бу моддаларнинг ҳаммаси кўп функционал бирикмалар қаторига киради. Нейтрал ва ишқорий муҳитда 40°C да формальдегид ва мочеви-

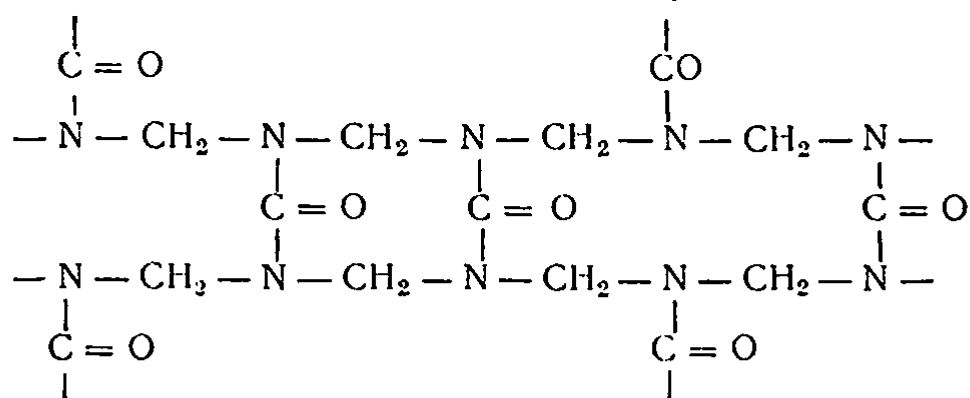
на монометилолмочевина ҳамда диметилолмочевинага айланади:



Сувда эрийдиган бу кристалл моддалар ишқорий муҳитдагина барқарордир. Улар кислота муҳитида 100°C да қиздирилса, чизикли мочевина-формальдегид, яъни карбамид полимери ҳосил бўлади:



Полимерда метилол группалар борлигидан бу полимер сувда эрийди. Бироқ полимернинг сувда эрувчан қисми ажратиб олинмай, у поликонденсатланиш реакциясига киритилиб, уч ўлчамли мочевина-формальдегид смоласига айлантирилади. Бунда фазовий полимер сууюқланиш ва эриш хоссасини йўқотса-да, таркибида оз миқдорда метилол группалар борлигидан унда сувни тортиш ва ютиш хоссаси бўлади:



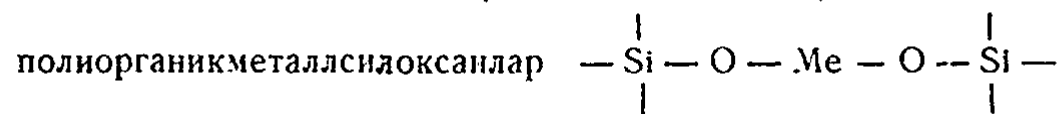
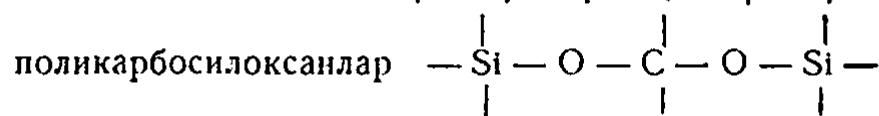
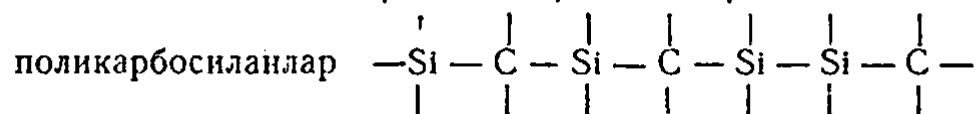
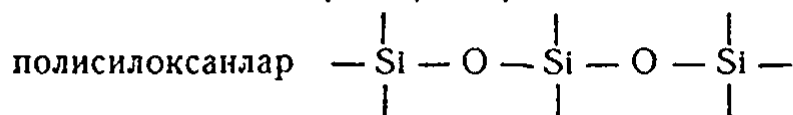
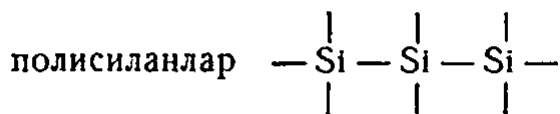
Карбамид полимерлари, фенол-формальдегид смолалари билан бир қаторда, электротехника саноатида ва саноатнинг бошқа тармоқларида кўп ишлатилади. Улар қипиқ, қоғоз, асбест ва бошқаларга шимдирилиб, сўнгра юқори босимда прессланса, жуда мустаҳкам конструкцион пластмассалар ҳосил бўлади.

КРЕМНИЙ-ОРГАНИК ПОЛИМЕРЛАР

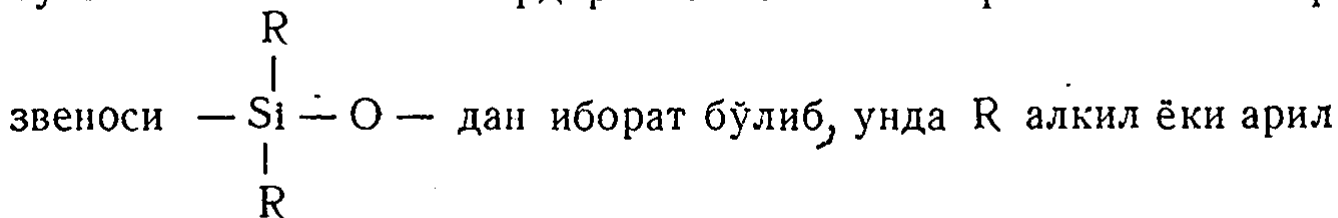
Сўнгги йилларда полимерлар химияси соҳасида катта-катта ютуқлар қўлга киритилди ва табиатда маълум бўлмаган элемент-органик полимерлар синтез қилиш йўлга қўйилди. Бундай полимерлар органик юқори молекуляр бирикмаларнинг хоссаларини ҳам, анорганик юқори молекуляр бирикмаларнинг хос-

саларини ҳам ўзида мужассам қилади. Улар иссиққа ва ўтга чидамли, қаттиқ, эластик ва пластик материаллар бўлиб, органик эритмаларда эрий олади. Бундай полимерларга мисол қилиб, яқинларда ҳосил қилинган кремний-, титан-, алюминий-, бор-, қалай-, сурьма-ва германий-органик моддаларни кўрсатиш мумкин. Буларнинг ичида кремний-органик полимерлар анчагина мукамал текширилди ва ҳозирги вақтда химия саноатида кўп ишлаб чиқариладиган маҳсулотга айланди.

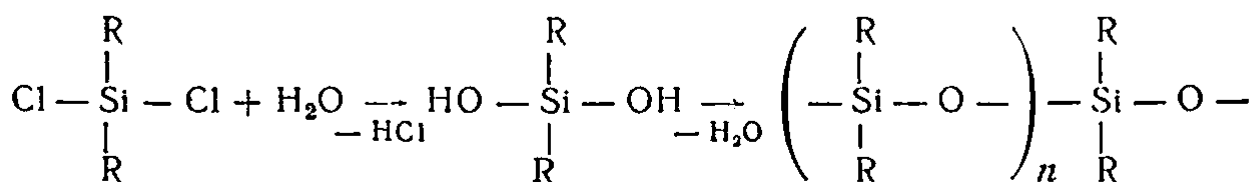
Кремний-органик полимерлар пухта, яхши диэлектрик, совуққа чидамли ва сув юқтирмайдиган материаллардир. Шунинг учун ҳам улардан совуққа ва иссиққа чидамли мойлар, каучуклар, пластмассалар, сув юқтирмайдиган моддалар тайёрланади. Кремний-органик полимерлар макромолекуласининг тuzилишига қараб, қуйидаги синфларга бўлинади;



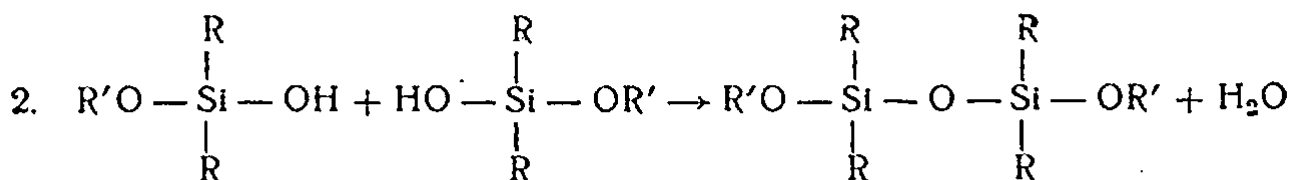
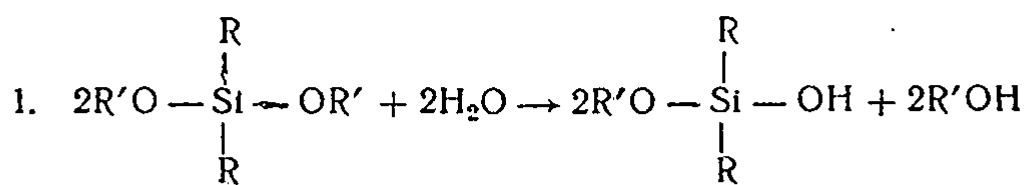
Буларнинг ичида энг кўп тарқалгани ва саноат аҳамиятига эга бўлгани полисилоксанлардир. Полисилоксанларнинг элементар



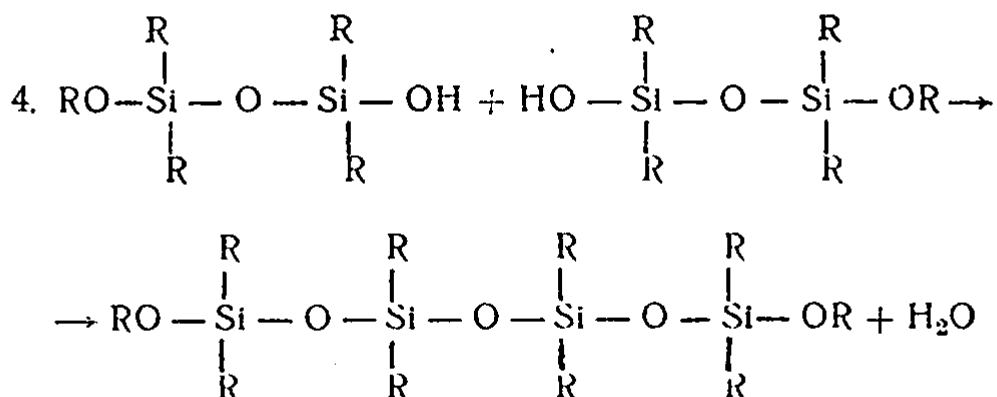
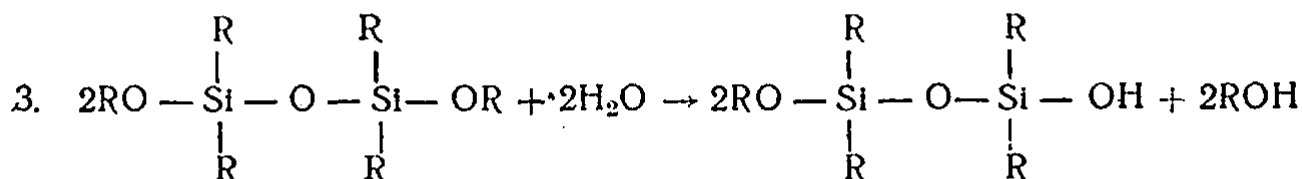
группа бўлиши мумкин. Кремний-кислород боғи мустаҳкам боғлардандир, бу боғни узиш учун 89 ккал/моль энергия керак. Бундай мустаҳкам боғ унинг қутбланганлигидан ва ковалент боғланишнинг ион боғланишга яқинлашганлигидан далолат беради. Шу сабабли, кремний-органик полимерлар 340—350°C температурага узоқ вақт чидай олади. Полисилоксанлар, одатда, алкилгаллоид ёки арилгаллоидсилоксанларни гидролиз қилиш йўли билан олинади:



Ортосиликат кислотанинг алкил ёки арил эфирларини гидролиз қилиш йўли билан полисилоксанлар ҳосил қилиш усулидан ҳам кўп фойдаланилади:



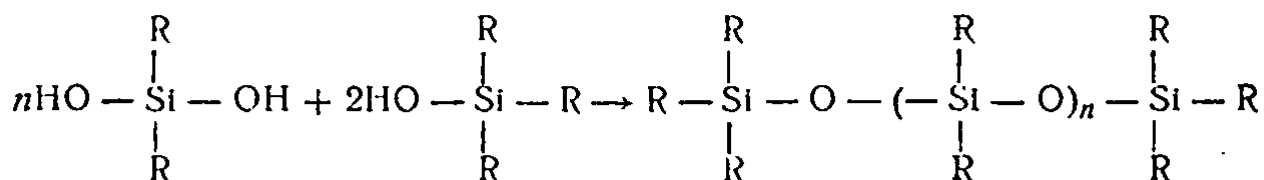
Реакция вақтида ажралиб чиққан сув молекулалари димерларга таъсир этиб, уларнинг гидролизланиши ва сўнгра поликонденсатланишига сабаб бўлади:



Шу тариқа макромолекула узайиб боради. Алкоксисиланларнинг гидролизланиш реакцияси тезлиги сувнинг миқдорига боғлиқ бўлади. Сув қанчалик кўп қўшилса, реакция шунчалик тез боради. Полимернинг молекуляр оғирлиги вақт ўтиши билан ортиб боради; унинг қиймати 600 000—900 000 ва, ҳатто, ундан ҳам ортиқ бўлади.

Полимерларнинг чизиқсимон ёки фазовий тузилиши реакцияга киришувчи оралик моддаларга — алкилсиланларга боғлиқ. Реакцияда ҳатто оз миқдорда ҳам силанол — OH иштирок этса, реакция тезда тўхтаб қолади ва паст молекуляр бирикмалар ҳосил бўлади. Агар реакцияда фақат диалкилсиландиол иштирок этса, фақат чизиқсимон тузилишдаги кремний-органик полимер ҳосил бўлади. Реакцияда озгина алкилсилантриолнинг

иштирок этиши фазовий тузилишдаги полимерларни ҳосил қилади. Одатда, молекуляр оғирлиги катта бўлмаган полисилоксан суюқлиги диалкилсиландиолни триалкилсиланол билан конденсатлаш орқали ҳосил қилинади:



Уларнинг молекуляр оғирлигини триалкилсиланолнинг миқдорини ўзгартириш йўли билан ҳисоблаб топиш мумкин. Юқори молекуляр кремний-органик каучуклар тозаланган диметилсиландиолдан олинади ва ҳосил бўлган полимер титан, кремний оксидлари билан тўйинтирилади. Бу аралашма бензоил пероксид ёки бошқа пероксидлар ёрдамида вулканизация қилинади ва термошкафларда 160—200°C да қиздирилади.

Кремний-органик полимерлар ва локлар ҳар хил мақсадларда ишлатилади. Улар электр токидан ҳимоя қилувчи ва металл буюмларни занглашдан сақловчи локлар, сув юқтирмайдиган кийимлар, ҳар хил асбоблар, мустаҳкам пластмассалар, юқори температурада ишлайдиган кабеллар ва каучук буюмлар тайёрлаш учун ишлатилади.

ВАЗИФАЛАР

1-вазифа. Адипин кислотанинг этиленгликоль билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: адипин кислота (26,2 г), этиленгликоль (12,4 г); уч оғизли, 150 мл сифимли, Дин ва Старк тутғичи, қайтарма совутгич ва термометр билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), чинни косача (1 дона).

Реакцион колбага 26,2 г адипин кислота ва 12,4 г этиленгликоль солиниб, горелка алангасида 175—185° С гача қиздирилади (44-расм). Орадан 4 соат ўтгач колбада ҳосил бўлган қиёмсимон суюқлик чинни косачага олиниши лозим. Ҳосил қилинган полиэфир-полиэтиленадипат совутилган сари мумсимон моддага айланади.

1-топшириқ. Полимернинг томиш температураси Уббеллоде усули билан аниқлансин.

2-топшириқ. Ҳосил қилинган полимернинг кислота ва эфир сонлари топилсин.

3-топшириқ. Полиэтиленадипатнинг ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

2-вазифа. Себацин кислотанинг этиленгликоль билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: себацин кислота (40,4 г), этиленгликоль (12,4 г) ёки триэтиленгликоль (30 г); уч оғизли, 150 мл сифимли, термометр, Дин ва Старк тутгичи, қайтарма совутгич ва қорғич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), конуссимон колба (12 дона).

Реакцион колбага 40,4 г себацин кислота ва 12,4 г этиленгликоль солинади. Колба газ горелкаси алангасида $175-185^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилади. Ҳосил бўлган қиёмсимон полимер совутилса, мумсимон массага айланади. Кислота сонини аниқлаш учун реакция давомида ҳар 30 мин., 1, 2, 3, 4 ва 5 соатда намуна олиб турилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг томиш температураси Уббеллоде усулида аниқлансин ва у полиэтиленгликоль себациатнинг томиш температураси билан солиштириб кўрилсин.

2-топшириқ. Полиэфирнинг эрувчанлиги аниқлансин.

3-топшириқ. Олинган намуналарнинг кислота сонлари аниқлансин ва уларнинг вақт бирлигида ўзгариши график билан ифодалансин.

3-вазифа. Юқори молекуляр полиэфир синтез қилиш

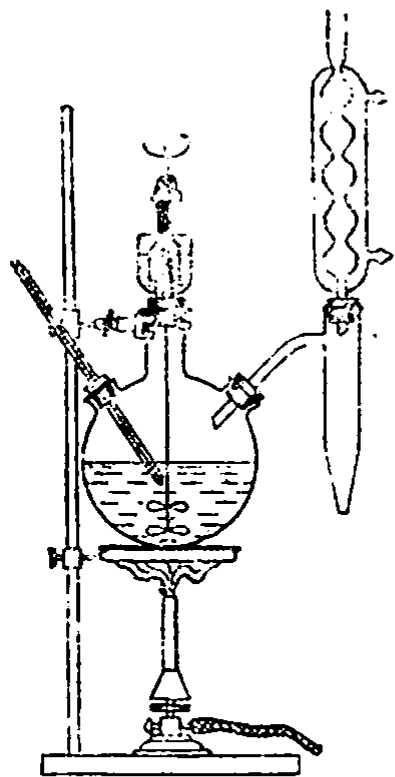
Реактив ва асбоблар: себацин кислота (10,1 г), триэтиленгликоль (22,5 г); уч оғизли, 150 мл сифимли, термометр, Дин ва Старк тутгичи, қайтарма совутгич ва қорғич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), вакуум ёрдамида ҳайдаш асбоби (1 дона), чинни идиш (1 дона).

Реакцион колбага (44-расм) 10,1 г себацин кислота ва 22,5 г триэтиленгликоль солиниб, 180°C гача қиздирилади.

Сувнинг ҳайдалишини осонлаштириш учун колбага 30 мл бензол қуйилиши реакцияни бир оз тезлаштиради; сув ажралиб чиқишининг тўхташи реакция тамом бўлганини билдиради. Шундан сўнг, олинган маҳсулот вакуумда $300-310^{\circ}\text{C}$ да ҳайдалиб, ортиқча гликоль ва сув ажратиб чиқарилади-да, қолган полимер чинни идишга солиниб, инерт газ ёрдамида совутилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Полиэфирнинг молекуляр оғирлиги химиявий ва вискозиметрик усуллар билан аниқлансин. Олинган натижалар бир-бирига солиштирилсин.



44-расм. Қайтарма совутгич, қорғич, термометр, Дин ва Старк тутгичи билан жиҳозланган реакцион колба.

3-топшириқ. Полиэфир ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

4-вазифа. Полигексаметиленадипинат (полиэфир)нинг ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида поликонденсатлаш йўли билан олиниши

Реактив ва асбоблар: адипин кислотанинг дихлорангидриди (15 г), бензол (40 мл), 1,6-гександиол (10 г), дистилланган сув (50 мл), натрий гидроксид (5 г); 150 мл сифимли стакан (2 дона).

Стаканларнинг бирида адипин кислотанинг 15 г дихлорангидриди 40 мл бензолда эритилади. Иккинчи стаканда 10 г 1,6-гександиол ва 5 г натрий гидроксиднинг 50 мл сувдаги эритмаси тайёрланади. Иккала стакандаги эритмаларнинг температураси 20°C га туширилгандан сўнг, биринчи стакандаги эритма иккинчи стакандаги эритма устига иккала суюқлик аралашиб кетмайдиган қилиб қўйилади. Натижада иккинчи стаканда аралашмас суюқликлар чегараси вужудга келиб, бу чегарада полиэфир пардаси ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган полимер пардасини сим илгак воситасида тўхтовсиз равишда тортиб олиш йўли билан стакандаги поликонденсатланиш охиригача етказилади. Ажратиб олинган полиэфир—полигексаметиленадипат ювилгандан сўнг, вакуум-шкафда $50-60^{\circ}\text{C}$ да қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг миқдори топилсин.

2-топшириқ. Полигексаметиленадипатнинг солиштирма қовушоқлиги ва молекуляр оғирлиги аниқлансин.

3-топшириқ. Полимернинг ҳосил бўлиши реакцияси тенгламалари ёзилсин.

5-вазифа. Фталъ ангидриднинг этиленгликоль билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: фталъ ангидрид (32,2 г), этиленгликоль (13,6 г); чинни стакан (1 дона), шиша воронка (1 дона), тигель ёки кичик чинни идиш (6 дона), конуссимон колба (3 дона).

Чинни стаканга 32,2 г фталъ ангидрид ва 13,6 г этиленгликоль солиниб, улар аралаштирилади ва аралашма устига шиша воронка тўнкариб қўйилади. Шундан сўнг стакан газ горелкаси алангасида $180-190^{\circ}\text{C}$ атрофида қиздирилади. Реакция давомида суюқ реакцион масса қўйила бошлайди ва, ниҳоят, 4—5 соатдан кейин уй температурасида шишасимон ҳолга келади. Реакция давомида кичик тигелларда намуналар олиниб, реакцияга киришмаган кислоталарнинг миқдори титрлаш йўли билан аниқланади. Биринчи намуна фталъ ангидрид эриши билан олинади, сўнгги намуналар 30 мин., 1, 2, 3, 4, 5 соатларда олинади. Фталъ ангидрид қиздирилганда сублиматланади.

Бунинг натижасида воронка деворларида ҳосил бўлган кристаллар, намуна олишдан олдин, стакан ичига қириб туширилади.

1-топшириқ. Реакция давомида олинган намуналарнинг кислота сони аниқлансин ва кислота сонининг вақтга қараб ўзгариш графиги чизилсин.

2-топшириқ. Олинган модданинг эфир сони аниқлансин.

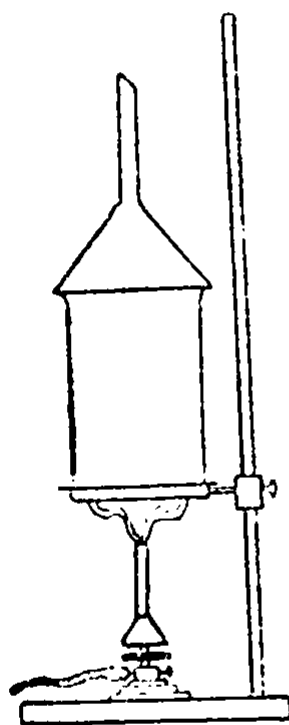
3-топшириқ. Фталъ ангидрид билан этиленгликоль орасида бўлган реакциянинг тенгламалари ёзилсин.

6-вазифа. Фталъ ангидриднинг глицерин билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: фталъ ангидрид (33 г), глицерин (20 г); чинни стакан (1 дона), шиша воронка (1 дона), ёғ ҳаммоми (1 дона), тигелча ёки кичкина чинни идиш (7 дона).

Чинни стаканга 33,0 г фталъ ангидрид ва 20 г глицерин солиниб, унинг устига шиша воронка тўнқарилади (45-расм).

Аралашма 180°C да 2 соат қиздирилгандан сўнг реакцион масса $200\text{--}220^{\circ}\text{C}$ да шишасимон глифталъ смоласи ҳосил бўлгунча қиздирилади. Кислота сонини аниқлаш учун реакцион аралашмадан намуна олиб турилади. Биринчи намуна фталъ ангидриднинг эриши билан олинади, қолган намуналар ҳар 15, 30, 45 мин., 1, 2, 3, 4, 5 соатда олинади. Фталъ ангидрид қиздириш натижасида сублиматланади ва шиша воронка деворларига кристалл ҳолида ўтириб қолади. Намуна олишдан илгари воронка деворларидаги кристаллар реакцион аралашмага қириб туширилади.



45-расм. Фталъ ангидрид билан глицеринни поликонденсатлаш асбоби.

1-топшириқ. Содир бўлган реакцияларнинг тенгламалари ёзилсин.

2-топшириқ. Кислота сонининг вақтга қараб ўзгариш графиги чизилсин.

3-топшириқ. Олинган полиэфирнинг эрувчанлиги ва $220\text{--}240^{\circ}\text{C}$ да 15 минут қиздиришнинг полиэфир эрувчанлигига таъсири аниқлансин.

7-вазифа. Малени ангидриднинг канифоль ва пентаэритрит билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: малени ангидрид (7,5 г), канифоль (77 г), пентаэритрит (14 г), инерт газ (азот ёки карбонат ангидрид); уч оғизли, 250 мл сифимли, қорғич ва қайтарма совутгич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона).

Реакцион колбага 77 г канифоль солиниб, эритмага 150°C да 2 соат давомида оз-оздан 7,5 г малени ангидрид қўши-

лади. Реакция инерт газ иштирокида олиб борилади. Температура 220°C га кўтарилади. 30 минут ўтгандан кейин колбада 14 г пентаэритрит қўшилади. Сўнгра реакция массанинг температураси аста-секин 250°C гача оширилади ва шу температурада қиздириш давом эттирилади. Реакция охирида температура 280°C гача кўтарилиб, шу температурада 2—2,5 соат ушлаб турилади. Агар олинган реакция массанинг кислота сони 50—55, юмшаш температураси Кремер-Сарнов усули бўйича $120\text{—}125^{\circ}\text{C}$ бўлса, конденсатлаш тугалланади.

1-топшириқ. Смола ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

2-топшириқ. Олинган полимернинг кислота сони аниқлансин.

3-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг органик эритмаларда эрувчанлиги аниқлансин.

8-вазифа. ϵ -Аминокапрон кислотанинг поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: ϵ -аминокапрон кислота (20 г), инерт газ (азот ёки карбонат ангидрид); 125 мл ли Клайзен колбаси (1 дона), чинни идиш (1 дона), Вуд қотишмаси ҳаммоми (1 дона), 360°C ли термометр (1 дона).

Нормал шароитда Вуд қотишмаси ҳаммомида Клайзен колбасига 20 г ϵ -аминокапрон кислота солиниб, инерт газ—азот иштирокида $225\text{—}230^{\circ}\text{C}$ да 30 минут қиздирилади. Сўнгра 2 мм симоб устуни босимида (яъни вакуумда) $225\text{—}230^{\circ}\text{C}$ да қиздириш 5 соат давом эттирилади. Реакция тугагач, ҳосил бўлган полимер совутилмай, чинни идишга солинади.

1-топшириқ. ϵ -аминокапрон кислотанинг поликонденсатланиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

2-топшириқ. Поликапролактамининг суюқланиш температураси капилляр усули билан топилсин.

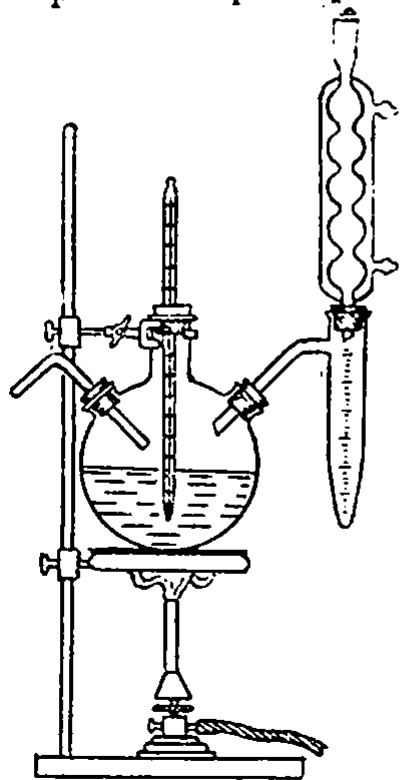
3-топшириқ. Полимернинг молекуляр оғирлиги молекула учларидаги функционал группалар орқали аниқлансин.

9-вазифа. Гексаметилендиаминнинг адипин кислота билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган гексаметилендиамин (12 г), адипин кислота (14,6 г), инерт газ (азот ёки карбонат ангидрид); уч оғизли, 500 мл ситимли, қорғич, совутгич, Дин ва Старк тутгичи ва азот киритиш найи билан жиҳозланган реакция колба (1 дона), Вуд қотишмаси ҳаммоми (1 дона), 360°C ли термометр (1 дона), Либих совутгичи (1 дона), чинни идиш (8 дона).

Полимер ҳосил қилиш процесси 2 босқичдан иборат. Аввал диамин билан кислотанинг тузи—гексаметилендиаминадипат АГ тузи тайёрланади, кейин туз эритилган ҳолда ёки эритувчи муҳитида поликонденсатланади. АГ тузи ҳосил қилиш учун

реакцион колбага 14,6 г адипин кислота, 120 мл 95% ли этил спирт, 15 мл сув ва 12 г гексаметилендиамин солиб аралаштирилади ва озроқ иситилиб, эритмага айлантрилади. Эритма филтрланиб, аста-секин совутилганда призма шаклидаги рангсиз гексаметилендиаминадипат тузи кристалланади. Бу кристаллар Бюхнер воронкаси ёрдамида филтрланади ва эксикаторда



45-расм. Уч оғизли, қайтарма совутгич, термометр, най, Дин ва Старк тутгичи билан жиҳозланган колба.

қуруқ ишқор устида қуритилади. Ҳосил қилинган маҳсулотнинг миқдори, 10% ли эритмасининг водород кўрсаткичи (рН) ва эриш температураси аниқланади. Олинган АГ тузининг полимерини ҳосил қилиш учун 26 г гексаметилендиаминадипат реакцион колбага солинади (46-расм). Реакцион масса инерт газ иштирокида, Вуд қотишмаси ҳаммомида 220° С гача қиздирилади. Поликонденсатланиш натижасида ажралиб чиқаётган сув тутгичда йиғилади. Анализ учун ҳар 30 минутда намуна олиб турилади. Реакцион масса 2 соат қиздирилгандан сўнг температура 250—260° С га кўтарилади ва ажралиб чиқаётган сувни тўла ҳайдаш учун, қайтарма совутгич тўғри совутгич билан алмаштирилади. Реакцион колба нормал босимда ва 250—260° С температурада 4 соат қиздирилади. Шу вақт ичида 4 та намуна олинади. Сўнгра колба вакуумда (2—3 мм симоб устунида) 1 соат қиздирилади. Ҳосил қилинган полимер совутилмай, чинни идишга қўйилиши лозим.

1-топшириқ. Полимернинг ҳар хил органик моддаларда эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Полимернинг кислота ва амин сонлари аниқлансин. Бу сонларнинг вақтга қараб ўзгариш графиги чизилсин.

3-топшириқ. Полимернинг суюқланиш температураси капилляр усули билан аниқлансин.

10-вазифа. Эритмада гексаметилендиаминнинг адипин кислота билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган гексаметилендиамин (12 г), адипин кислота (14,4 г), инерт газ (азот ёки карбонат ангидрид), ҳайдалган трикрезол (30 г); уч оғизли, 500 мл сиғимли, Дин ва Старк тутгичи, азот киритиш найи ва совутгич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), Вуд қотишмаси ҳаммоми (1 дона), 360° С ли термометр (1 дона), Либих совутгичи (1 дона), чинни идиш (1 дона).

Полимер ҳосил қилиш учун реакцион қолбага 26 г АГ тузи ва 30 г трикрезол солиниб, инерт газ иштирокида 210—220° С да 2 соат қиздирилади. Сўнгра сув ва крезолни ҳайдаш мақсадида, қайтарма совутгич тўғри совутгич билан алмаштирилиб, 220—230° С да яна 4 соат қиздирилади. Реакциянинг сўнгги босқичи вакуумда, яъни 2—3 мм симоб устуни босимида 2 соат давом эттирилади. Реакцион масса совутилмай, чинни идишга олинади ва текширилади.

1-топшириқ. Полигексаметиленадинамид ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

2-топшириқ. Полимернинг суюқланиш температураси капилляр усули билан аниқлансин.

3-топшириқ. Полимернинг молекуляр оғирлиги вискозиметр ва химиявий усул билан аниқлансин.

11-вазифа. Ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида поликонденсатлаш йўли билан полигексаметиленадипамид (найлон) ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: адипин кислотанинг дихлорангидриди (15 г), бензол (40 мл), гексаметилендиамин (10 г), дистилланган сув (50 мл), натрий гидроксид (5 г); 150 мл сифимли стакан (2 дона).

Стаканларнинг бирида адипин кислотанинг дихлорангидриддан 15 грами 40 мл бензолда эритилади. Иккинчи стаканда 10 г гексаметилендиамин ва 5 г натрий гидроксиднинг 50 мл сувдаги эритмаси тайёрланади. Иккала стакандаги эритмаларнинг температураси 20° С га туширилгандан кейин, биринчи стакандаги эритма иккинчи стакандаги эритма устига иккала суюқлик аралашиб кетмайдиган қилиб қуйилади. Натижада иккинчи стаканда аралашмас суюқликларнинг чегараси вужудга келиб, бу чегарада полиамид пардаси ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган полимер пардасини сим илгак воситасида тўхтовсиз равишда тортиб олиш йўли билан поликонденсатланиш реакцияси охирига етказилади. Ажратиб олинган полигексаметиленадипамид илитилган сув билан бир неча марта ювилгандан сўнг, 50—60° С да вакуум-шкафда қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Полигексаметиленадипамиднинг крезолдаги 0,5% ли эритмасининг қовушоқлиги ва унинг молекуляр оғирлиги аниқлансин.

3-топшириқ. Полимернинг ҳосил бўлиш реакцияси тенгламаси ёзилсин.

12-вазифа. Ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида поликонденсатлаш йўли билан полигексаметиленсебацамид ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: себацин кислотанинг дихлорангидриди (20 г), бензол (50 мл), гексаметилендиамин (10 г), дистилланган сув (50 мл), натрий гидроксид (5 г); 150 мл сифимли химиявий стакан (2 дона).

Стаканларнинг бирида себацин кислотанинг дихлорангидридидан 20 грами 50 мл бензолда эритилади. Иккинчи стаканда эса 10 г гексаметилендиамин ва 5 г натрий гидроксиднинг 50 мл сувдаги эритмаси тайёрланади. Иккала стакандаги эритмалар температураси 20° С га туширилгандан сўнг, биринчи стакандаги эритма иккинчи стакандаги эритма устига иккала суюқлик аралашиб кетмайдиган қилиб қўйилади. Иккинчи стаканда ўзаро аралашмас суюқликларнинг чегараси вужудга келиб, бу чегарада полиамид пардаси ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган полимер пардасини сим илгак воситасида тўхтовсиз равишда тортиб олиш йўли билан поликонденсатланиш реакцияси охиригача етказилади. Ажратиб олинган полигексаметиленсебацамид илитилган сув билан бир неча марта ювилгандан сўнг, 50-60° С да вакуум-шкафда қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Полигексаметиленсебацамиднинг крезолдаги 0,5% ли эритмасининг қовушоқлиги ва унинг молекуляр оғирлиги аниқлансин.

3-топшириқ. Полимер ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

13-вазифа. Метатолуилендиаминнинг адипин кислота билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган м-толуилендиамин (13,5 г), адипин кислота (14,6 г), инерт газ (азот ёки карбонат ангидрид); тўрт оғизли, Дин ва Старк тутгичи, азот киритиш найи, қайтарма совутгич ва коргич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), Вуд қотишмаси ҳаммоми (1 дона), 360° ли термометр (1 дона), Либих совутгичи (1 дона).

13,5 г м-толуилендиамин ва 14,6 г адипин кислота реакцион колбага солиниб, ичидаги ҳаво инерт газ—азот ёрдамида сиқиб чиқарилади ва 240° С да 5 соат қиздирилади. Азот ўтказиш тўхтатилмай, текшириш учун ҳар 30 минутда намуналар олиниши лозим. Полимер намуналари иссиқ ацетон билан икки марта чайилади ва оғирлиги ўзгармай қолгунча вакуум-эксикаторда қуритилади.

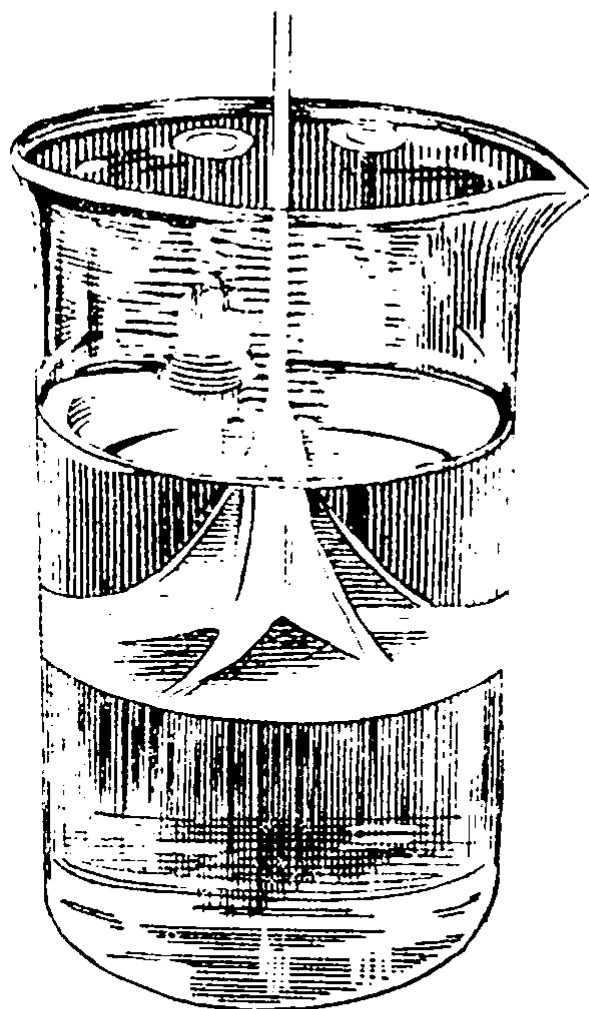
1-топшириқ. Полимер намуналарининг кислота ва амин сонлари аниқлансин. Реакция давом этиш вақтининг молекуляр оғирликка таъсир этиш графиги чизилсин.

2-топшириқ. Бу реакцияда иштирок этган мономерларнинг поликонденсатланиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

14-вазифа. Ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида поликонденсатлаш йўли билан полифениленсебацамид ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: себацин кислотанинг дихлорангидриди (20 г), бензол (50 г), м-фенилендиамин (10 г), дистилланган сув (50 мл), натрий гидроксид (5 г); 150 мл сифимли химиявий стакан (2 дона).

Стаканларнинг бирида себацин кислотанинг дихлорангидридидан 20 грами 50 мл бензолда эритилади. Иккинчи стаканда 10 г м-фенилендиамин ва 5 г натрий гидроксиднинг 50 мл сувдаги эритмаси тайёрланади. Иккала стакандаги эритма температураси 20°C га туширилгандан сўнг, биринчи стакандаги эритма иккинчи стакандаги эритма устига иккала суюқлик аралашиб кетмайдиган қилиб қўйилади. Иккинчи стаканда ўзаро аралашмас суюқликларнинг чегараси вужудга келиб, бу чегарада полиамид пардаси ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган полимер пардасини сим илгак воситасида тўхтовсиз равишда тортиб олиш йўли билан поликонденсатланиш реакцияси охиригача етказилади (47-расм). Ажратиб олинган полигексаметиленсебацамид илтиланган сув билан бир неча марта ювилгандан кейин, $50-60^{\circ}\text{C}$ да вакуум-қуритгич шкафта қуритилган.



47-расм. Ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида поликонденсатлаш.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Поли-м-фениленсебацамиднинг крезолдаги 0,5% ли эритмасининг қовушоқлиги ва унинг молекуляр оғирлиги аниқлансин.

3-топшириқ. Полимернинг ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

15-вазифа. Адипин кислотанинг пентаэритрит билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: адипин кислота (44 г), пентаэритрит (51 г); уч оғизли, термометр, Дэн ва Старк тутғичи, қайтарма совутғич ва қорғич билан жиҳозланган реакцион келба (1 дона), тигелчалар ёки кичик чинни идишлар (8 дона), конуссимон келба (4 дона).

22 г адипин кислота ва 20,5 г пентаэритрит реакцион колбага солиниб, газ горелкаси воситасида $170-175^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилади. Реакция бошлангандан сўнг ҳар 10, 15, 30, 45 минутда 2 г чамасида намуна олиниб, унинг кислота сони аниқланади. Намуна олиш билан бир қаторда тутгичда ажралиб чиқаётган сувнинг миқдори ҳам белгилаб борилади. Орадан кўп вақт ўтмай, масса қотади ва реакция тўхтайд.

1-топшириқ. Адипин кислота билан пентаэритрит орасида бўладиган реакциянинг тенгламалари ёзилсин.

2-топшириқ. Адипин кислота ва пентаэритрит 1:1,5 моляр нисбатда олиниб, яна бир марта полиэфир ҳосил қилинсин. Мономерлар ҳар хил нисбатда олинганда улар кислота сонининг камайиш тезлиги билан гель ҳосил бўлиши бир-бирига таққослансин.

3-топшириқ. Реакция давомида ажралиб чиқадиган сув миқдорининг кислота сони ўзгариши билан қандай ўзгариши график орқали ифодалансин.

16-вазифа. Фенолнинг формальдегид билан поликонденсатланиши (новолак ҳосил бўлиши)

Реактив ва асбоблар: фенол (37,6 г), формалин (40% ли) (15 мл), хлорид кислота (солиштирма оғирлиги $1,19\text{ г/см}^3$) (0,5 г); 500 мл сифимли, юмалоқ тубли колба (1 дона), қайтарма совутгич (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), 250°C ли термометр (1 дона), пробиркалар (2 дона), чинни идиш (1 дона)

37,6 г фенол ва 15 г формалин эритмаси колбага солиниб, 5—10 минут чайқатилади. Сўнгра унга 0,5 г концентрланган хлорид кислота қўшилиб, колбага қайтарма совутгич уланади ва сув ҳаммомида $90-100^{\circ}\text{C}$ да қиздирилади. Қиздириш бир-бирига аралашмайдиган смола билан сув қатламлари ҳосил бўлгунча давом эттирилади. Колбадаги модда чинни идишга солиб совутилади ва сув қағламидан ажратилади. Қолган смола дистилланган сув билан нейтраллангунча ювилади ва $150-160^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилган шкафта қуритилади. Ҳосил бўлган чизиқли тузилишдаги полиметилен-фенолга маълум химиявий агентлар қўшиш йўли билан уч ўлчамли, яъни фазовий тузилишдаги фенол-формальдегид смолаларига айлантрилади. Бундай моддалар сифатида формал дегид полимерлари ва гексаметилентетраминлар ишлатилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган полимерларнинг эрувчанлиги ва юмшаш температураси Кремер—Сарнов усули билан аниқлансин. Бунинг учун пробиркадаги полимерга 10—15% параформ ёки гексаметилентетрамин солиниб, 160°C да махсус плитада қотгунча қиздирилади.

2-топшириқ. Поликонденсатланишнинг биринчи ва иккинчи босқичларида содир бўлган реакцияларнинг тенгламалари ёзилсин.

3-топшириқ. Олинган полимернинг гексаметилентетрамин қўшгунча ва қўшгандан кейинги эрувчанлиги ва юмшаш температураси аниқлансин.

17-вазифа. Фенолнинг формальдегид билан поликонденсатланиши (резит ҳосил бўлиши).

Реактив ва асбоблар: фенол (17,5 г), формалин (40% ли) (17,75 г), аммиак (25% ли) (1,5 г); 300 мл сифимли, қайтарма совутгичли, юмалоқ тубли колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), 250° С ли термометр (1 дона).

Фенол билан формальдегиднинг конденсатланиши натижасида, қиздирилганда суюқланмайдиган ва эримайдиган полимер ҳосил қилиш процесси икки босқичдан иборат. Аввал чизиқли тузилишдаги полиметиленфенол олинади, сўнгра у қотирилади. Юмалоқ тубли колбага 17,5 г фенол, 17,75 г 40% ли формалин ва 1,5 г 25% ли аммиак солинади. Аралашма сув ҳаммомида 90° С да қиздирилади. Тахминан 30 минутдан кейин аралашма икки қатламга ажралади: юқоридаги қатлам сув, пастдагиси эса смола бўлади. Ҳосил бўлган модда (чизиқли полиметилфенол) сувда нейтрал ҳолга келгунча ювилади-да, 50—65° С да вакуум-қуритгичда қуритилади. Полимернинг чизиқли тузилишини аниқлаш учун унинг спирт, ацетон ва спирт билан бензол аралашмасида эрувчанлиги текширилади. Қуритилган полимер (резол) пробиркага солиниб, термостатда 60° дан 120° С гача қиздирилади ва эримайдиган ҳамда суюқланмайдиган уч ўлчамли ҳолатга—резитга айлантирилади.

1-топшириқ. Поликонденсатланишнинг биринчи ва иккинчи босқичларидаги реакцияларнинг тенгламалари ёзилсин.

2-топшириқ. Ҳосил қилинган полимернинг миқдори ва органик бирикмаларда эрувчанлиги аниқлансин.

18-вазифа. 4,4'-диоксидифенилметаннинг формальдегид билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: 4,4'-диоксидифенилметан (10 г), формалин (40% ли) (3,3 г), хлорид кислота (0,12 г); 100 мл сифимли, юмалоқ тубли колба (1 дона), қайтарма совутгич (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), 150° С ли термометр (1 дона), чинни идиш (1 дона).

Колбага 10 г 4,4'-диоксидифенилметан, 3,3 г формалин ва 0,12 г хлорид кислота солинади. Колбага қайтарма совутгич уланиб, қайнаётган сув ҳаммомида 3 соат қиздирилади. Ҳосил бўлган смола чинни идишга солинади. Суюқ қисми тўкиб ташланиб смола сув билан бир неча марта ювилади ва қуритилади.

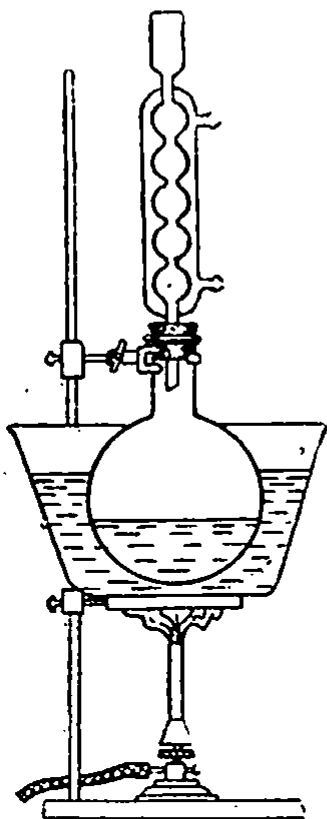
1-топшириқ. Ҳосил бўлган смоланинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Смоланинг эримайдиган ҳолатга ўта олиш-олмаслиги аниқлансин ва содир бўлган реакцияларнинг тенгламалари ёзилсин.

19-вазифа. Фенолнинг бензальдегид билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: кристалланган фенол (13 г), бензальдегид (20,4 г), хлорид кислота (0,8 г); қайтарма совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), термометр (1 дона), чинни идиш (1 дона).

Кўрсатилган миқдордаги фенол, бензальдегид ва хлорид кислота колбага солиниб, сув ҳаммомида $80-90^{\circ}\text{C}$ да 5 соат қиздирилади (48-расм). Ҳосил бўлган смола нейтраллангунча сув билан ювилади-да, термошкафта қуритилади.



43-расм. Қайтарма совутгич ва сув ҳаммоми билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба.

1-топшириқ. Поликонденсатланиш натижасида ҳосил бўлган маҳсулотнинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Фенол билан бензальдегид орасида содир бўлган реакциянинг тенгламалари ёзилсин.

3-топшириқ. Полимернинг томчилаш температураси Уббеллоде усули билан аниқлансин.

20-вазифа. Оксibenзил спиртларнинг поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: орто-ва пара-оксibenзил спиртларнинг аралашмаси (20 г), хлорид кислота (0,2 г); қайтарма совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), 150°C ли термометр (1 дона), чинни идиш (1 дона).

Оксibenзил спиртларнинг аралашмасидан 20 грами колбага солинади. Аралашмага 5—6 томчи хлорид кислота томизилиб, 80°C да 4 соат қиздирилади. Ҳосил бўлган смола чинни идишга солиниб, кислотани ажратиш мақсадида сув билан бир неча марта ювилади ва термошкафта қуритилади.

1-топшириқ. Смоланинг қотиш тезлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Оксibenзил спиртларнинг поликонденсатланиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

3-топшириқ. Смола юқори температурада парчалансин ва ажратиб олинган моддаларнинг миқдори аниқлансин.

21-вазифа. Мочевинанинг формальдегид билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: мочевина (15 г), формалин (40% ли) (53 г), аммиак (25% ли) (1,3 г), этил спирт (96% ли) (10 мл); 300 мл сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба (1 дона), чинни

идиш (1 дона), чинни тигель (1 дона), термостат (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), водород ионлари концентрациясини аниқлаш учун потенциометр ёки Михаэлис асбоби (1 дона), 100° С ли термометр (1 дона).

Колбага формалиннинг 40% ли эритмасидан 53 г ва аммиакнинг 25% ли эритмасидан 1,3 г солиниб, сув ҳаммомида 0,5 соат қиздирилади. Иссиқ эритма филтрдан ўтказилиб, водород ионларининг водород кўрсаткичи (рН) ўлчанади, агар рН 7,6—7,8 дан кам бўлса, унга яна аммиак қўшилади. Филтратга 7,5 г мочевина қўшиб, 0,5 соат қиздирилади. Сўнгра колбага яна 10 мл спирт ва 7,5 г мочевина қўшилиб, аралашма 80° С да водород ионларининг водород кўрсаткичи 5,0—4,6 га етгунча 2—3 соат қиздирилади. Конденсатланиш маҳсулоти — тиниқ суюқлик чинни идишга қўйилади-да, вакуум-қуритгич шкафта 70—80° С атрофида қуритилади. Орадан 2—3 соат ўтгач, полимер 40° С ли шкафга олиниб, қаттиқ ва шишасимон ҳолатга келгунча сақланади.

1-топшириқ. Олинган смоланинг суюқланиш температураси ва органик моддаларда эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Мочевинанинг формальдегид билан поликонденсатланиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

22-вазифа. Анилиннинг формальдегид билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: янги ҳайдалган анилин (93 г), формалин (40% ли) (91 г), сирка кислота (80% ли) (15 мл), метил спирт (100 мл); 500 мл сифимли, қопқоғи зич бекиладиган реакцион колба (1 дона), чинни идиш (1 дона), 250° С ли термометр (1 дона), 9 × 12 см ўлчамли темир тунука (1 дона).

Кўрсатилган миқдордаги анилин ва формалин реакцион колбага солиниб, уй температурасида 1,5—2 соат чайқатилади. Шундан сўнг, ҳосил бўлган аморф оқ кукун чинни идишга солиниб, аввал сув билан, сўнгра эса метил спирт билан бир неча марта ювилади. Кукун сиқилади ва 250 мл сифимли чинни идишга солинади. Ҳали намроқ кукунга 15 мл сирка кислота қўшилиб, 130—140° С гача аста-секин иситилади. Реакция вақтида кўпик ҳосил бўлиши мумкин, чунки реакция экзотермикдир. 10—20 минутдан сўнг аралашма суюлиб, сариқ ёки қизғиш тусга кира бошлайди ва тиниқ, лекин қаттиқ бўлмаган полимер—анилин-формальдегид смоласини ҳосил қилади. Полимернинг қаттиқлигини ва суюқланиш температурасини ошириш мақсадида шу температурада 2—3 соат қиздирилади. Ҳосил бўлган полимер тунука устига олиниб совутилади.

1-топшириқ. Анилиннинг формальдегид билан поликонденсатланиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

2-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг миқдори аниқлансин.

3-топшириқ. Полимернинг эрувчанлиги ва юмшаш температураси Кремер—Сарнов усули билан аниқлансин.

23-вазифа. Меламиннинг формальдегид билан поликонденсатланиши

Реактив ва асбоблар: меламин (25 г), формалин (37% ли) (48 г), натрий гидроксид (1 г), дистилланган сув (10 мл); уч оғизли, 250 мл сифимли, қайтарма совутгич, қорғич ва термометр билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), чинни косача (1 дона).

Реакцион колбага 25 г меламин ва формальдегиднинг 37% ли эритмасидан 48 г солиниб, сув ҳаммомида 60—70° С да қиздирилади. Орадан 5—10 минут ўтгач, колбага натрий гидроксиднинг 10% ли эритмасидан 10 г қўшилади ва 70° да яна 20—25 минут қиздирилади. Реакция тугагач, колбада ҳосил бўлган қовушоқ, рангсиз ва қотадиган полимер—меламин-формальдегид смоласи чинни косачага олинади-да, қуритилади.

1-топшириқ. Меламиннинг формальдегид билан поликонденсатланиш реакциясининг тенгламалари ёзилсин.

2-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг органик эритмаларда эрувчанлиги аниқлансин.

3-топшириқ. Полимернинг юқори температурада ва формальдегид иштирокида қотиш реакциялари ўтказилсин.

24-вазифа. Полиметилсилоксан суюқлигининг ҳосил қилиниши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган диметилдихлорсилан (65 г), дистилланган сув (100 мл); тўрт оғизли, 300 мл сифимли, қайтарма совутгич, қорғич, затворлар ва термометр билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона).

Реакцион колбага 100 мл дистилланган сув қўйилади. Унинг устига томчилатма воронка ёрдамида 65 г диметилдихлорсилан 35—40 минут давомида томчилатиб қўшилади. Гидролизланиш ва поликонденсатланиш реакцияси 35—40° С да олиб борилади, ажралиб чиқадиган газни—хлорид кислотани тутиб қолиш учун қайтарма совутгичнинг бир учи стакандаги сувга резина най воситасида туташтирилади. Процесс тўлароқ ўтиши учун реакцион колба 50—60° С да яна 1 соат қиздирилади. Ҳосил бўлган ёғсимон модда ажратиш воронкасига қўйилади-да, тиндирилади, ҳосил бўлган ўзаро аралашмас икки суюқликнинг осткиси сув ва хлорид кислотадан, усткиси эса полиметилсилоксан суюқлигидан иборатдир. Ажратиб олинган полиметилсилоксан суюқлиги дистилланган сув билан нейтрал ҳолга келгунча чайқалади ва кальций хлорид воситасида 8—10 соат қуритилади. Қуритилган суюқлик Бюхнер воронкаси ва тўқима филтър ёрдамида сузилади-да, вакуум остида ҳайдалади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган полиметилсилоксан суюқлигининг миқдори грамм ва процент ҳисобида аниқлансин.

2-топшириқ. Суюқликнинг қовушоқлиги, солиштира оғирлиги, молекуляр оғирлиги ва синдириш кўрсаткичи аниқлансин.

3-топшириқ. Суюқликнинг моляр рефракцияси қуйидаги формула асосида топилсин:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

4-топшириқ. Гидролизланиш ва поликонденсатланиш реакцияларининг тенгламалари ёзилсин.

25-вазифа. Полиметилэтилсилоксан суюқлигининг олиниши

Реактив ва асбоблар: ҳайдалган диэтилдихлорсилан (65), ҳайдалган триметилхлорсилан (5 г), дистилланган сув (25 мл); тўрт сғизли 500 мл сифимли, қайтарма совутгич, қорғич, затвор, термометр ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона).

Реакцион колбага 250 мл дистилланган сув қуйилади. Унинг устига 65 г диэтилдихлорсилан ва 5 г триметилхлорсилан аралашмаси томчилатма воронка ёрдамида 35—40 минут давомида томизилади. Гидролизланиш ва поликонденсатланиш реакциялари 35—40° да олиб борилади, ажралиб чиқадиган газни-хлорид кислотани тутиб қолиш учун қайтарма совутгичнинг бир учи стакандаги сувга резина най воситасида туташтирилади. Процесс тўлароқ ўтиши учун реакцион колба 50—60° С да яна 1 соат қиздирилади. Ҳосил бўлган ёғсимон модда ажратиш воронкасига қуйилади-да, тиндирилади. Ҳосил бўлган ўзаро аралашмас икки суюқликнинг остки қатлами сув ва хлорид кислота, устки қатлами эса полиметилэтилсилоксан суюқлигидан иборат. Ажратиб олинган полиметилэтилсилоксан суюқлиги дистилланган сув билан нейтраллангунча чайқатилади ва кальций хлорид воситасида 8—10 соат қуритилади. Қуритилган суюқлик Бюхнер воронкаси ва тўқилма фильтр ёрдамида сузилади-да, вакуум остида Кляйзен колбасида ҳайдалади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган полиметилэтилсилоксан суюқлигининг миқдори грамм ва процент ҳисобида аниқлансин.

2-топшириқ. Суюқликнинг қовушоқлиги, солиштира оғирлиги, молекуляр оғирлиги, синдириш кўрсаткичи ва моляр рефракцияси аниқлансин.

3-топшириқ. Гидролизланиш ва поликонденсатланиш реакцияларининг тенгламалари ёзилсин.

26-вазифа. Полифенилсилоксан смоласининг олиниши

Реактив ва асбоблар: фенилтрихлорсилан (40 г), толуол (40 г), бутил спирт (35 г), дистилланган сув (50 мл); тўрт сғизли, 300 мл сифимли, қайтарма совутгич, қорғич, затвор, термометр ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона).

а) Гидролиз. Реакцион колбага 50 мл сув ва 35 г бутил спирт солинади. Колба муз ва сув воситасида совутилиб, унга томчилатма воронкадан 40 г фенилтрихлорсилан ва 40 г толуол аралашмаси томизилади. Колба температураси 20—25° С дан ошмаслиги лозим. Колбадаги моддалар 25—30 минут аралаштиргандан сўнг реакция тўхтатилади. Ҳосил бўлган бирикма дистилланган сув билан нейтраллангунча чайилгач, ундаги толуол 130—140° С ларда ҳайдаб чиқарилади. Ҳосил бўлган силанолнинг миқдори 25 г атрофида бўлади.

б) Конденсация. Юқорида ҳосил қилинган фенилсиланол очиқ стаканда 200° С гача қиздириш ва аралаштириш йўли билан поликонденсатланади. Ҳосил бўлган қуюқ ёки қаттиқ смола толуолда эритилиб, 40—60% ли лок тайёрланади.

1-топшириқ. Смоланинг ва локнинг солиштирма оғирлиги топилсин.

2-топшириқ. Смоланинг юмшаш температураси ва локнинг қовушоқлиги аниқлансин.

27-вазифа. Полифенилметилсилоксан смоласининг ва бу смола асосида локнинг олиниши

Реактив ва асбоблар: фенилтрихлорсилан (30 г), диметилдихлорсилан (20 г), метилтрихлорсилан (10 г), толуол (120 г), дистилланган сув (100 г); тўрт оғизли, 500 мл сифимли қайтарма совутгич, қорғич, затвор, термометр ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона).

Реакцион колбага 100 мл сув ва унинг устига 30 г фенилтрихлорсилан, 20 г диметилдихлорсилан, 10 г метилтрихлорсилан ва 120 г толуолдан иборат аралашма томчилатма воронкадан секин-аста қўйилади. Колбадаги модданинг температураси 30° С дан оширилмай, у 1,5—2 соат аралаштирилади ва ҳосил бўлган силаноллар ажратиш воронкасига солиниб, дистилланган сув билан бир неча марта чайилади-да, сўнгра тиндирилади. Ҳосил бўлган ўзаро аралашмас икки суюқликдан остидагиси—сув тўкиб ташланади, усткиси—силанолларнинг толуолдаги эритмаси дистилланган сув билан нейтраллангунча ювилади. Эритмадан 140—150° С да толуол ҳайдаб олингач, ҳосил бўлган полимернинг қотиш хоссаси текширилади. Агар полимернинг қотиш вақти 230° С гача қиздирилган плита устида 10—15 минутдан ортиқ бўлса, у ҳолда, колбага шиша най орқали кислород юборилади. Шу йўсинда полимернинг қотиш вақти текшириб турилади. Ҳосил бўлган полифенилметилсилоксан смоласининг толуолдаги 60% ли эритмаси тайёрланиб, унинг хоссалари текширилади.

1-топшириқ. Локнинг қуриш тезлиги ва қуриш температураси топилсин.

2-топшириқ. Ҳосил бўлган полимернинг формуласи ёзилсин.

Конденсатланувчи баъзи мономерларнинг физик-химиявий хоссалари

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр	Силиштирма оғирлиги, г/см ³	Суюқлашиш температураси, t _c , °C	Қайнаш температураси, t _к , °C	Синдириш кўрсаткичи	Сувда эриши
1	Оксалат кислота*	HOOC—COOH	90,04	—	189,5	—	—	кэ
2	Малон кислота*	HOOC—CH ₂ —COOH	104,07	—	130,3	—	—	эр
3	Кахрабо (янтарь) кислота*	HOOC—(CH ₂) ₂ —COOH	118,10	—	182,8	—	—	кэ
4	Глутар кислота	HOOC—(CH ₂) ₃ —COOH	132	—	97,5	302	—	эр
5	Адипин кислота	HOOC—(CH ₂) ₄ —COOH	146	—	153	265/100 мм	—	эм
6	Пимелин кислота	HOOC—(CH ₂) ₅ —COOH	160	—	15,5	212/10 мм	—	кэ
7	Пробка кислота	HOOC—(CH ₂) ₆ —COOH	174	—	14,1	—	—	эм
8	Азеланин кислота	HOOC—(CH ₂) ₇ —COOH	188	—	106,5	287/100 мм	—	эм
9	Себацин кислота	HOOC—(CH ₂) ₈ —COOH	202	—	134,5	294/100 мм	—	эм
10	Олма кислота	HOOC—CH—CH ₂ —COOH OH	134	—	225	—	—	эр
11	Лимон кислота	HOOC—CH ₂ HOOC—COOH CH ₂ —COOH C=C COOH COOH	192,13	—	153	—	—	эр
12	Фталь кислота	C ₆ H ₄ (COOH) ₂	166,14	—	191	—	—	эм



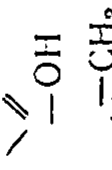

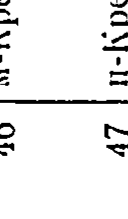
* Юқори температурада парчаланadi.

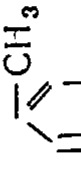
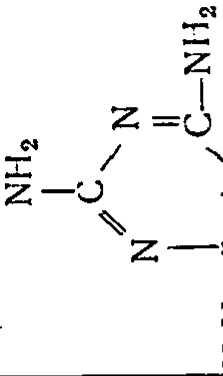
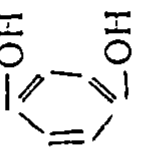
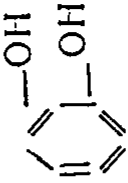
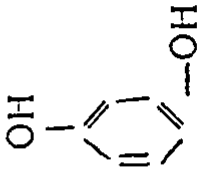
1	2	3	4	5	6	7	8	9
№	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солиштирма оғирлиги, г/см ³	Суюқланиш температураси, T _c °C	Қайнаш температураси, T _k °C	Синдириш кўрсаткичи	Сувда эричан-лиги
13	Изофталъ кислота		166,14	—	348,5	—	—	кэ
14	Терефталъ кислота		166,14	—	—	—	—	эм
15	Себацин кислота-нинг дихлорангидриди**		239	1,1212	—	182/16 мм	1,4684	—
16	Аднини кислота-нинг дихлорангидриди**		183	—	—	130/18 мм	—	—
17	Фталъ ангидрид		148	—	130,8	284,5	—	кэ
18	Этиленгликоль		62,07	1,1088	—12,3	197,2	1,4318	эр
19	Триметиленгликоль		76,09	1,052	—	214	1,4377	эр
20	Тетраметиленгликоль		90,12	1,020	16	235	1,4398	эр
21	Гексаметиленгликоль		118,16	0,967	42	250	—	эр

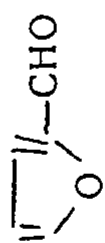
** Сув билан гидролизланиш реакциясига киришади.

Тартиб номери	Номи	Формулаи	Молекуляр оғирлиги	Сוליштирма оғирлиги, г/см ³	Суюқланш температураси, Т _с °С	Қайнаш температураси, Т _қ °С	Синдирин курсаткичи	Сувда ерувчан лиги
1	2	3	4	5	6	7	8	9
22	Глицерин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	92,09	1,2600	18,6	290	1,4729	эр
23	Диэтиленгликоль	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	106,12	1,1177	-6,5	244,5	1,4472	эр
24	Пентаэритрит	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	136,15	—	253	726-30 мм	—	кэ
25	n-Ксилленгликоль	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \text{ } \quad \text{ } \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	138,16	—	115	—	—	эм
26	Этилендиамин	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	60,11	0,962	8,5	116,5	1,4473	эр
27	Триметилендиамин	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	74,13	0,884	-23,5	135/738 мм	—	—
28	Тетраметилендиамин	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	88,15	0,877 ⁽²⁵⁾	—	160	1,4499	эр
29	Пентаметилендиамин	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	102,18	0,916 ⁽²⁶⁾	27	179	—	—
30	Гексаметилендиамин	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	116,20	—	9	204	—	эр
31	Гексаметилен тетрамин	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	140,19	—	42	230—270	—	эр
32	Декаметилендиамин	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$	172,24	—	61,5	140/12 мм	—	эр

Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солиштирма оғирлиги, г/см ³	Суюқлашиш температураси, t _c °C	Қайнаш температураси, T _к °C	Синдириш курсақличи	Сувда эрувчан- лиги
1	2	3	4	5	9	7	8	9
33	о-Фенилендиамин		108	—	102	256	—	эр
34	п-Фенилендиамин		108	—	110	267	—	эм
35	м-Фенилендиамин		108	—	63	282	—	эр
36	2,4-Толулендиамин		122	—	99	283	—	эр
37	2,5-Толулендиамин		122	—	64	273	—	эр
38	2,3-Толулендиамин		122	—	90	—265	—	эр
39	Бензидин		184	—	127,5	40/740 мм	—	эм

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солиштирма оғирлиги, г/см ³	Суюқлашиш температураси, t _c °C	Қайнаш температураси, T _к °C	Синдириш кўрсаткичи	Суда эрүчан- лиги
40	Аминокапрои кислота	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	131	—	202	лактам	—	эр
41	ε-Аминоэнант кислота	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	113	—	186	лактам	—	эр
42	Капролактам	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}$	113	—	68	139/12 мм	—	эр
43	Энантолактам	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}$	127	—	25	156/8 мм	—	эр
44	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	94	1,071 ⁽²⁵⁾	42	181	1,5425	кэ
45	о-Крезол		108	1,0415 ⁽²⁵⁾	30,8	191	1,5443	эм
46	м-Крезол		108	1,0341	11,9	202,2	1,5432 ⁽¹⁵⁾	эм
47	п-Крезол		108	1,034 ⁽¹⁷⁾	34,8	202,1	1,5361 ⁽¹⁷⁾	эм
48	о-Толуидин		107	0,999	-24,4	202,3	1,5728	эм
49	м-Толуидин		107	0,988	-31,2	203,4	1,5686	эм

Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғirlиги	Солштирма оғirlиги, г/с.м ³	Суюқланиш температураси, T _c °C	Қайнаш температураси, T _қ °C	Синдирини кўрсаткичи	Сувда эрувчан- лиги
1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	п-Толуидин		107	0,9615	43,7	201,5	1,5532	эм
51	Анилин	<chem>C6H5-NH2</chem>	93	1,1217	— 6,1	184,4	1,5861	эм
52	Мочевина	<chem>H2N-CO-NH2</chem>	60	1,335	132,7	—	—	эр
53	Тиомочевина	<chem>H2N-CS-NH2</chem>	76	1,405	180	—	*	эр
54	Меламин		126	1,573	250	—	—	эм
55	Гидрохинон		110	1,358	170,5	286,2	—	кэ
56	Резорцин		110	1,285	110	276,5	—	эр
57	Пирокатехин		110	1,731	105	245	1,615	эр

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекулар оғирлиги	Солиштирма оғирлиги, г/см ³	Суюқлиниш температураси, t _c °C	Қайнаш температураси, t _к °C	Синдириш курсаткичи	Сувда эрувчан- лиги
58	Фурфурол		96	1,1598	-36,5	161,7	1,5261	кэ
59	Диметилдихлорси- лан**	(CH ₃) ₂ Si Cl ₂	126	1,062	-86	70	1,4002	—
60	Триметилхлорси- лан**	(CH ₃) ₃ Si Cl	108	0,846	-40	57,6	—	—
61	Диэтилдиэтоксисилан*	(C ₂ H ₅) ₂ Si (OC ₂ H ₅) ₂	176	0,875	—	156	—	—
62	Этилтриэтоксисилан**	C ₂ H ₅ Si(OC ₂ H ₅) ₃	192	0,921	—	158,5	1,3853	—
63	Дифенилдихлорси- лан**	(C ₆ H ₅) ₂ Si Cl ₂	253	1,2216	—	302	1,5819	—

* Юқори температурада парчалади.

** Сув билан гидролизланиш реакциясига киришади.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солиштирма оғирлиги, г/см ³	Суюқланмиш температура, T _c °C	Қайнаш температура, T _қ °C	Синдириш кўрсаткичи	Сувда эришчанлиги
64	Фенилтрихлорсилан**	C ₆ H ₅ -SiCl ₃	211	1,3256	—	201,5	1,5222	—
65	Метилтрихлорсилан**	(CH ₃)SiCl ₃	149	1,27	-77	66	—	—
66	Тетроэтоксилан**	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	208	0,967	—	166	1,3837	—
67	Эпихлоргидрид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	92	1,183(25)	-25	117	1,438	кэ
68	Этаноламин	NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	61,08	1,022	10,5	71	1,538	эр
69	Диэтаноламин	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	105	1,097	28	270	1,4776	эр
70	Триэтаноламин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	149	1,126	20	77/150 м.к	1,852	эр

** Сув билан гидролизланиш реакциясига киришади.

ТЎРТИНЧИ БОБ

ПОЛИМЕРЛАРДА БЎЛАДИГАН ХИМИЯВИЙ ЎЗГАРИШЛАР

Бу китобнинг II ва III бобларида полимерланиш ва поликонденсатланиш реакциялари воситасида ҳар хил полимер ва сополимерлар олиш усуллари кўриб чиқилган эди.

Сўнгги йилларда полимерлар химиясининг тараққиёти натижасида юқори молекуляр моддалар ҳосил қилишнинг янги усуллари топилди. Бу янги усуллар макромолекулалар билан паст молекуляр моддалар орасида химиявий реакциялар вужудга келтириб, бошланғич полимернинг таркиби ва хоссаларини бутунлай ўзгартиришга асосланган. Барча паст молекуляр моддалар каби, табиий ва синтетик полимерлар ҳам ўз таркибидаги функционал группалар ҳисобига хилма-хил реакцияларга кириша олади, яъни улар паст молекуляр моддалар билан бирикиб, янги ҳосилалар беради.

Кўпчилик табиий полимерлар (целлюлоза, крахмал) ва баъзи синтетик полимерлар (поливинил спирт ва бошқалар) элементар звенolari таркибидаги гидроксил группалар ҳисобига паст молекуляр моддалар билан реакцияга киришади. Натижада бу полимерларнинг оддий ва мураккаб эфирлари, алкоголятлари ҳосил бўлади. Полиамидларнинг элементар звеносидаги актив водород атомлари ҳам формальдегид ва этилен оксидлари билан осон бирикиб, полиамиднинг янги ҳосилаларини беради.

Каучуклар таркибидаги қўш боғлар олтингугурт билан бирикиб, бошланғич каучукдан бутунлай фарқ қилувчи тўрсимон молекулали резина, эбонит каби янги полимерлар ҳосил қилади. Келтирилган мисоллар органик химия реакцияларидан фойдаланиб, табиий ва синтетик полимерларнинг таркиб ва хоссаларини керакли томонга ўзгартириш мумкинлигини кўрсатади. Тайёр юқори молекуляр моддалардан фойдаланиб, янги ҳосилалар олиш усуллари целлюлоза, табиий каучук, оқсил каби табиий полимерларга нисбатан илгаридан татбиқ қилиниб келади.

Масалан, целлюлоза ва сирка ангидриддан фойдаланиб сунъий тола, пластмасса ва ацетилцеллюлоза ҳосил қилиш, целлюлоза ва нитрат кислотадан эса нитратцеллюлоза ҳосила-

лари олиш усуллари анчадан бери маълумдир. Табиий терини ошлаш, табиий каучукни вулканлаш натижасида макромолекуларни тўрсимон шаклга келтириш усули ҳам кўпдан бери қўлланилиб келмоқда.

Химия фани ва саноатининг тараққий этиши натижасида асримизнинг 30-йилларига келиб, бир қатор синтетик полимерлар олина бошлади. Бу билан бир қаторда, синтетик полимер макромолекуларларидаги химиявий ўзгаришларга ҳам катта аҳамият берилиб, уларнинг янги ҳосилалари олина бошлади. Масалан, каучукларни хлорлаб, хлоролефинлар; поливинилхлоридни хлорлаб, перхлорвинил; поливинилацетатни гидролизлаб, поливинил спирт ва бошқа полимерлар олиш йўлга қўйилди.

Кейинроқ бориб, макромолекула таркибига фтор атомлари, нитрил, амин, карбоксил, сульфат группалар киритиш усуллари ҳам топилди.

Ҳозирги вақтда бундай реакцияларнинг сони тобора кўпайиб бормоқда. Айниқса, пайванд ва блок сополимерлар олиш усулларининг топилши полимерлардаги химиявий ўзгариш реакцияларининг аҳамиятини янада ошириб юборди.

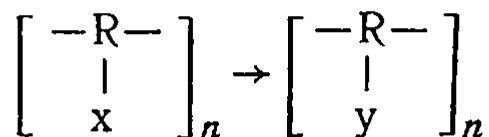
Полимерларнинг химиявий ўзгариш реакциялари орасида полимерларни керакли даражада парчалаш—деструкция реакцияси алоҳида ўрин тутди.

Химиявий ўзгаришнинг бу хиллари полимерлардан ҳар хил буюмлар тайёрлашда муҳим роль ўйнайди, чунки полимер молекуларлари ҳаддан ташқари катта бўлса, уларнинг қовушоқлиги ва суюқланиш температураси жуда юқори бўлади, бу эса полимердан буюмлар тайёрлаш имкониятининг йўқолишига сабаб бўлади. Бундай ҳолларда ҳар хил усуллар (пластикациялаш, майдалаш, қисман гидролизлаш ва бошқалар) воситасида полимернинг молекуляр оғирлиги маълум даража камайтиради ва ундан керакли буюмлар тайёрланади. Полимерларни деструкциялаш воситасида уларнинг мономерларини ҳам олиш мумкин. Масалан, полистиролни юқори температурада деструкциялаб, стирол; полиметилметакрилатдан эса метилметакрилат; полиамидларни гидролизлаб, диамин, аминокислота ва икки негизли кислоталар; полиозлардан эса мономерлар олиш усуллари ҳаммага маълум. Бу усуллардан техникада ва лаборатория ишларида кўп фойдаланилади. Юқорида келтирилган мисоллардан кўришиб турибдики, барча табиий ва синтетик полимерлар ҳам, паст молекуляр моддалар каби, органик химияда фойдаланиладиган реакцияларнинг ҳамма турларида иштирок эта олади. Полимер макромолекуларларидаги барча химиявий ўзгаришларни, асосан, иккита катта группага бўлиш мумкин:

1. Полимерлар элементар звеноларининг реакциялари ёки полимераналогик ўзгаришлар. Бундай реакциялар натижасида полимернинг химиявий таркиби ўзгариб, полимерланиш дара-

жаси ўзгармайди. Бу реакциялар макромолекуладаги функционал группалар ва паст молекуляр моддалар орасидаги бирикиш, ўрин олиш ва парчаланиш реакцияларидир.

Умуман олганда, бу группага кирган реакцияларни схематик равишда мана бундай тасвирлаш мумкин:



бу формулада:

R — макромолекуланинг элементар звеноси;

n — полимерланиш даражаси;

x — бошланғич полимернинг функционал группаси;

y — химиявий ўзгаришдан кейин ҳосил бўлган функционал группа.

2. Макромолекуляр реакциялар, яъни деструкция натижа-сида макромолекуланинг кичикланиши ёки макромолекулалар-нинг тўрсимон ҳолатга ўтиш, яъни йириклашиш реакциялари.

Бу икки группа реакциялари ўзаро катта фарқ қилганли-гидан, уларни алоҳида-алоҳида кўриб чиқамиз.

ПОЛИМЕРАНАЛОГИК ЎЗГАРИШЛАР

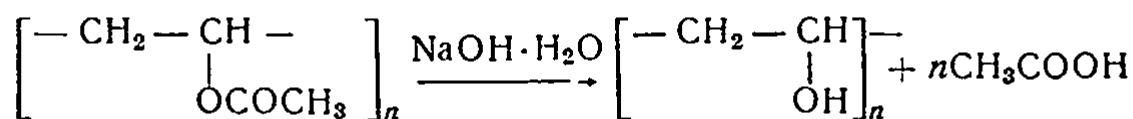
Полимер макромолекулаларидаги функционал группалар би-лан паст молекуляр моддалар орасида бўладиган реакциялар полимераналогик ўзгаришлар дейилади.

Полимерлардаги функционал группалар паст молекуляр мод-даларга қараганда анча сушт реакцияга киришади, чунки по-лимерларда содир бўладиган реакция жуда мураккаб бўлиб, унинг тезлигига макромолекулаларнинг ўзаро таъсир кучлари, ҳаракатчанлиги, шакли, қовушоқлиги каби факторлар таъсир этади.

Полимераналогик реакциялардан энг асосийси макромоле-куладаги функционал группаларнинг гидролизланиш реакция-сидир.

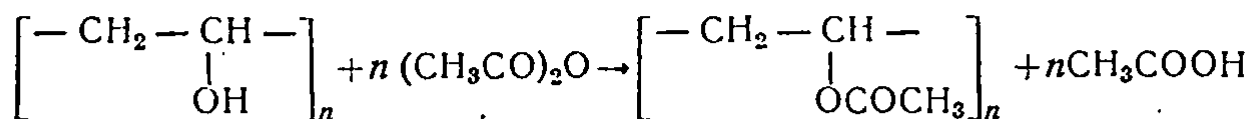
Поливинил спирт, иккиламчи ацетилцеллюлоза каби муҳим полимерлар поливинилацетат ва триацетатцеллюлозани гидро-лизлаш йўли билан олинади.

Поливинилацетатнинг поливинил спиртга айланиш реакцияси:



Ишқорий эритма таъсирида макромолекула элементар зве-ноларидан сирка кислота қолдиғи ажралиб чиқади ва поливи-нилацетат поливинил спиртга айланади. Худди шунга ўхшаш, поливинил спиртни поливинилацетатга айлантириш ҳам мум-кин—поливинил спирт катализатор иштирокида сирка ангидрид

билан реакцияга киришса, поливинилацетат ҳосил бўлади, Поливинилацетатнинг полимерланиш даражаси бошланғич поливинил спиртларникидан фарқ қилмайди. Бу реакцияни қуйидагича ифодалаш мумкин:

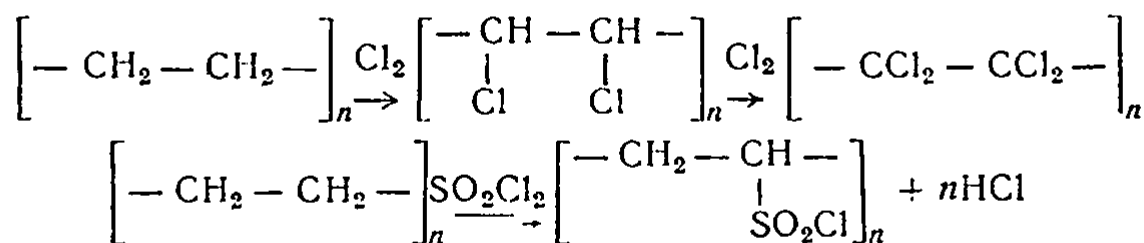


Поливинил спиртдан поливинилацетат ҳосил қилиш ва уни гидролизлаб, қайтадан поливинил спирт ҳосил қилиш полимераналогик ўзгаришларнинг яққол мисолидир. Целлюлозадан ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза олиш ва уларни гидролизлаш ҳам ана шундай реакциялардандир.

Қуйида карбозанжирли ва гетерозанжирли полимерлардаги баъзи полимераналогик ўзгаришларни кўриб чиқамиз.

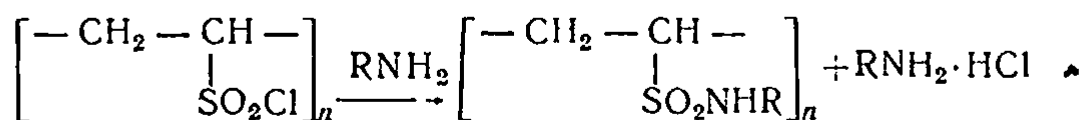
Карбозанжирли полимерлар. Карбозанжирли полимерлар қўш боғли мономерларни полимерлаш йўли билан ҳосил қилинади. Каучуклар, полиолефинлар, полиакрил смолалари, поливинилхлорид ва бошқалар карбозанжирли юқори молекуляр моддалар қаторига киради. Уларни полимераналогик тарзда ўзгартириб, янги хил полимерлар ҳосил қилиш мумкин.

Полиэтилен. Полиэтилен макромолекуласининг таркиби жиҳатидан парафинга ўхшайди. Ҳозирги вақтда полиэтилендаги водород атомларини галлоидлар, хлорсульфоқислота қолдиқлари каби группаларга алмаштириш усуллари топилган. Полиэтиленнинг полимераналогик реакцияларини мана бундай тасвирлаш мумкин:



Бундай полиэтилендаги 45 та элементар звенонинг бирида сульфохлор группа, 4 та элементар звенонинг бирида хлор атомлари бўлади, бу полиэтилен одатдаги шароитда толуолда яхши эрийди.

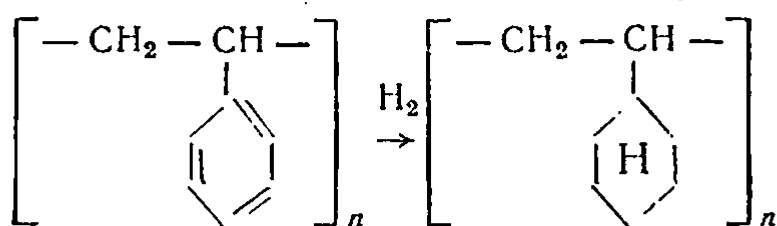
Сульфохлорланган полиэтиленнинг толуолдаги эритмаси алкиламинлар билан реакцияга киритилса, полиэтиленнинг сульфамид группали ҳосиласи олинади. Реакция схемаси қуйидагича ифодаланади:



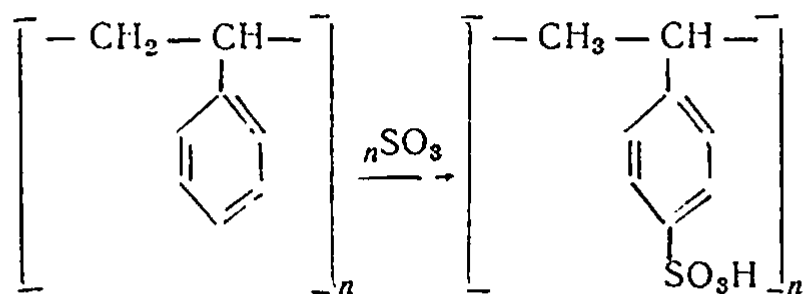
бу формулада: R — этил, бутил ва бошқа радикаллар.

Полистирол. Полистирол ҳам тўйинган полимерлар жумласидандир. Ароматик бирикмаларга хос барча химиявий реак-

циялар полистиролнинг бензол ядросида ҳам бориши мумкин. Полистирол никель катализатори иштирокида 200°C ва 140 атм босимда гидрогенланиб, яна водородга тўйинган полимерга айланади:

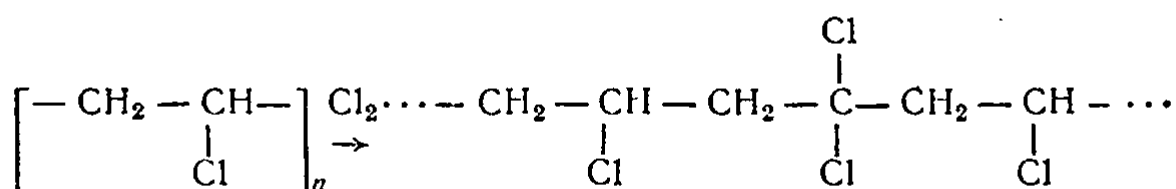


Полистирол сульфогруппани осон бириктириб олиб, сульфополистирол ҳосил қилади:

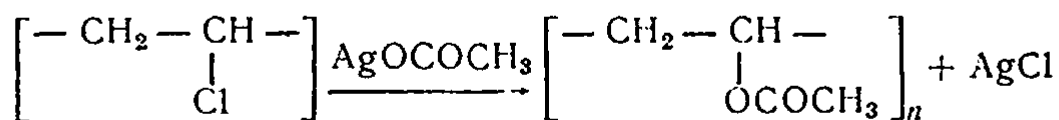


Полисульфостирол сувда эрийди ва турли процессларда эмульгатор сифатида ишлатилади.

Поливинилхлорид. Бу полимерда жуда кўп полимераналогик ўзгаришлар қилиш мумкин. Улардан энг аҳамиятлиси поливинилхлоридни хлорлаш ва ҳосил бўлган перхлорвинил смоласини синтетик тола—хлоринга айлантиришдир:



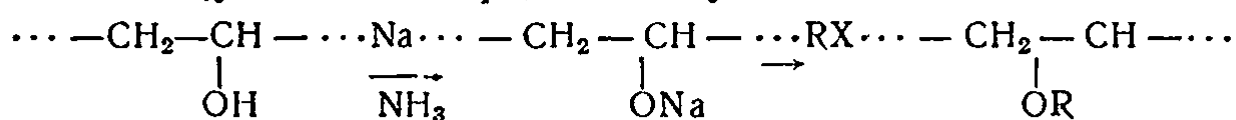
Натижада полимер таркибидаги хлорнинг миқдори 62—65% га етади, яъни поливинилхлориднинг ҳар уч элементар звено-сига яна бир хлор атоми қўшилади. Поливинилхлориддан кумуш ацетат таъсирида поливинил ацетат ҳосил қилиш усули диққатга сазовордир:



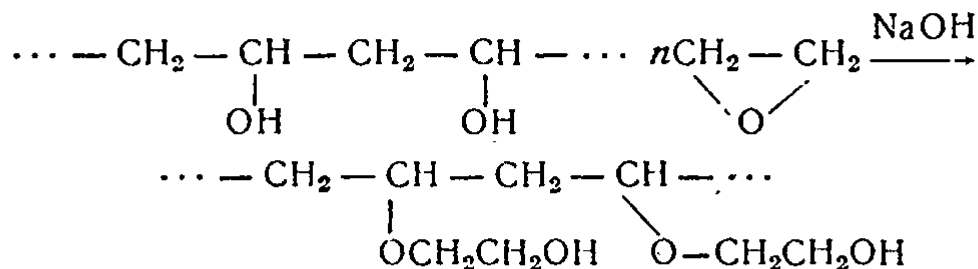
Агар олинган поливинилацетат гидролизланса, поливинил спирт ҳосил бўлади.

Поливинил спирт паст молекуляр спиртларга хос барча химиявий реакцияларга кириша олади. Натрийнинг суюқ аммиакдаги эритмаси таъсирида поливинилалкоголят ҳосил бўлади. Поливинилалкоголят галлоид алкиллар таъсирида поливинил

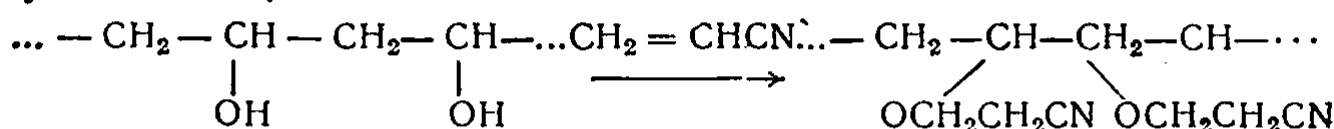
спиртнинг оддий эфирларини ҳосил қилади. Бу реакциянинг схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Поливинил спирт этилен оксид билан ҳам реакцияга осон киришади:

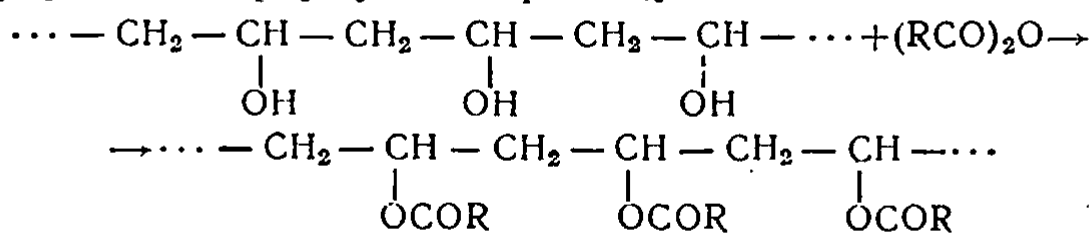


Акрилонитрил ва поливинил спирт орасида бўладиган реакция натижасида поливинил спиртнинг цианэтил эфири ҳосил бўлиши аниқланган:



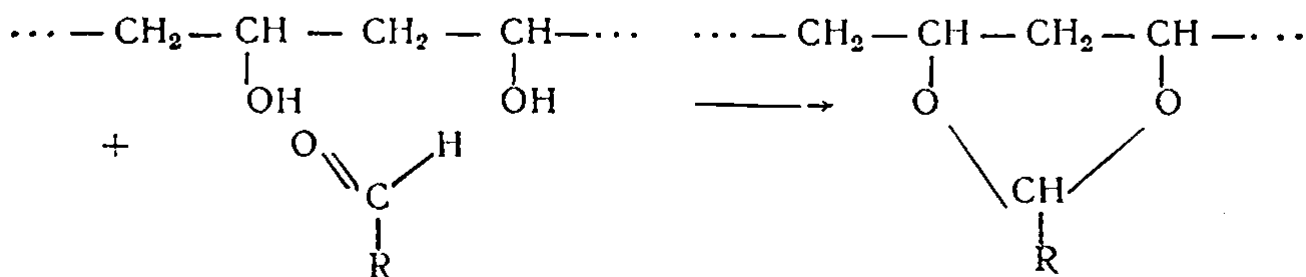
Поливинил спирт кислота ангидридлари таъсирида мураккаб эфирлар ҳосил қилади. Шу усулда поливинил спирт формиати, ацетати, бутирати, фторацетати, сульфати, бензоати ва бошқа эфирлари ҳосил қилинган.

Бу реакциялар умумий тарзда қуйидагича ёзилади:



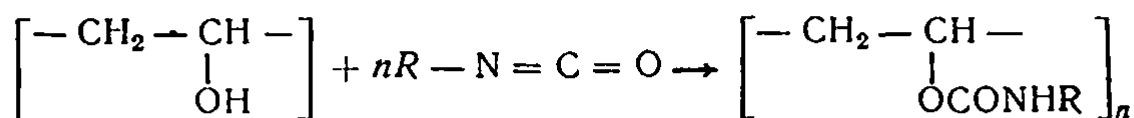
бу тенгламада: R — кислота таркибидаги радикал.

Поливинил спирт гидроксил группалари билан алифатик ва ароматик альдегидлар орасидаги реакция натижасида ацеталлар ҳосил бўлади:

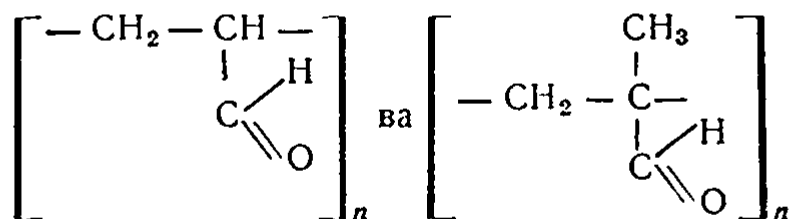


Ҳосил бўлган поливинилацеталлардан елимлар, лок ва ҳар хил бўёқлар тайёрланади.

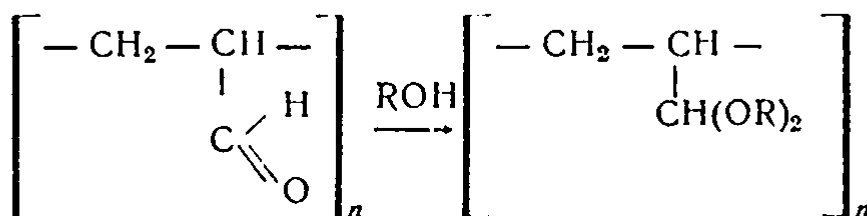
Поливинил спирт изоцианатлар билан реакцияга киришиб, уретан ҳосилаларини беради:



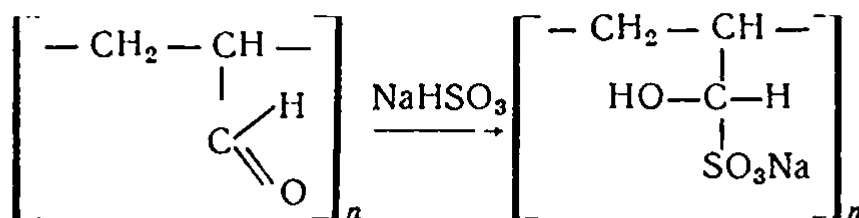
Полимер альдегидлар ва кетонлар. Бу типдаги полимерлар паст молекуляр альдегид ва кетонларга хос барча химиявий реакцияларга кириша олади. Полимер альдегидларнинг полимераналогик ўзгаришларини полиакролеин ва полиметакролеин мисолида кўриб чиқамиз:



Кислота хоссалари бор катализаторлар иштирокида бу моддалар спиртлар билан реакцияга киришиб, ацеталлар ҳосил қилади:

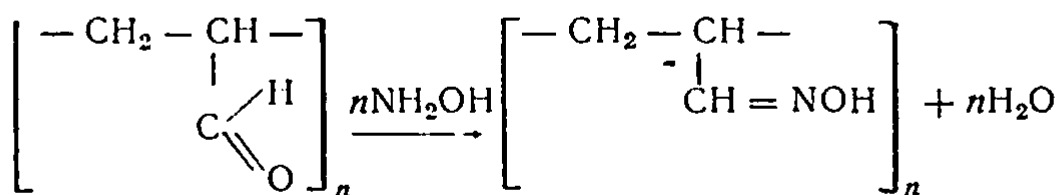


Полиакролеин натрий бисульфитни бириктириб олиб, ион-алмаштирувчи смола ҳосил қилади:

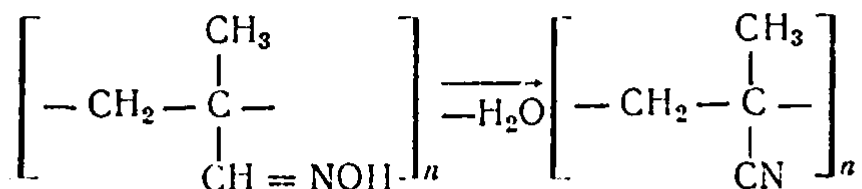


Полиакролеин сувда эримайди. Аммо полимер таркибидаги альдегидларнинг 10% ли натрий бисульфити билан бирикса, сувда яхши эрийдиган бўлиб қолади.

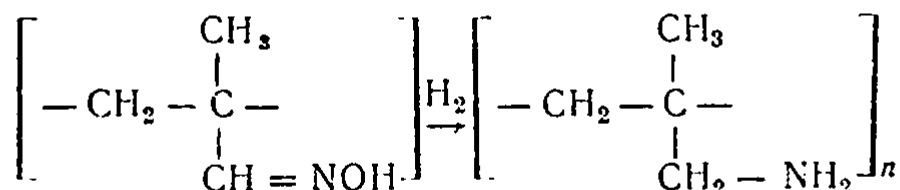
Полиакролеин гидроксилламинлар билан реакцияга киришиб, оксимлар ҳосил қилади:



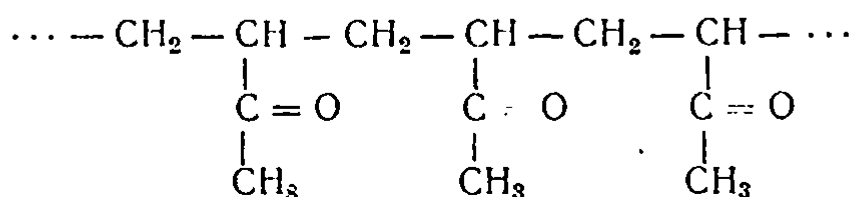
Полиметакролеин оксимининг формуласи ҳам худди шундай бўлиб, ундан сув ажралиб чиқиши натижасида полиметакрилонитрил ҳосил бўлади:



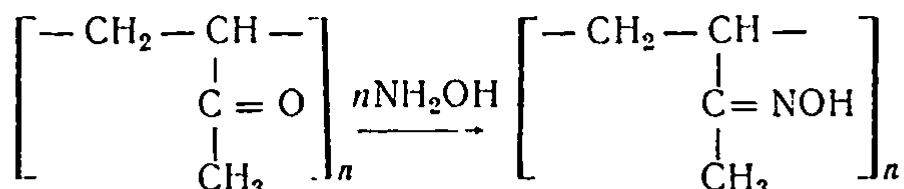
Агар полиметакролеин оксими гидридланса, полизобутиленамин ҳосил бўлади:



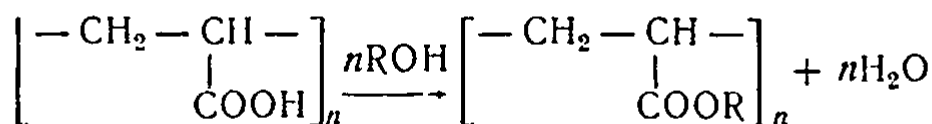
Полимер кетонлар орасида поливинилметилкетонга хос реакцияларни кўриб чиқиш мумкин:



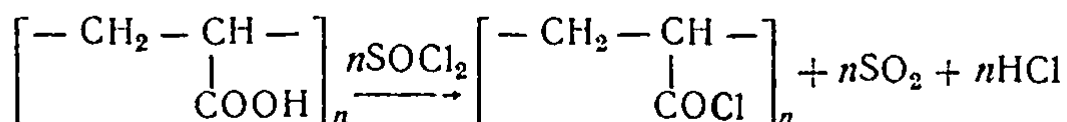
Поливинилметилкетон гидроксиламин билан реакцияга киришиб, кетоксим ҳосил қилади:



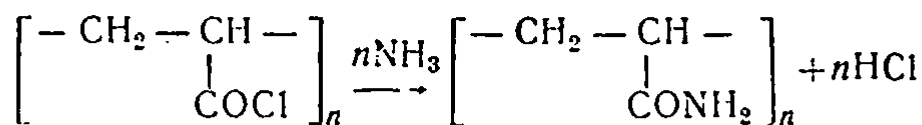
Полимер кислоталар. Бундай полимерларда бўладиган химиявий ўзгаришлар яхши текширилган. Полимер кислоталар жумласидан бўлган полиакрил кислотанинг полимераналогик ўзгаришларини кўриб чиқамиз. Полиакрил кислота спиртлар билан реакцияга киришиб, мураккаб эфирлар ҳосил қилади:



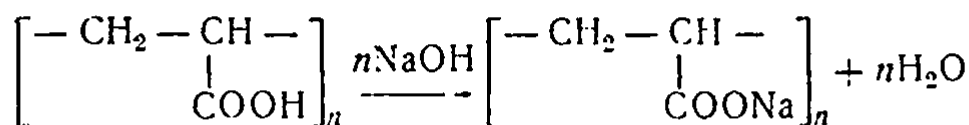
Трионилхлорид таъсирида поликислотанинг хлорангидриди ҳосил бўлади:



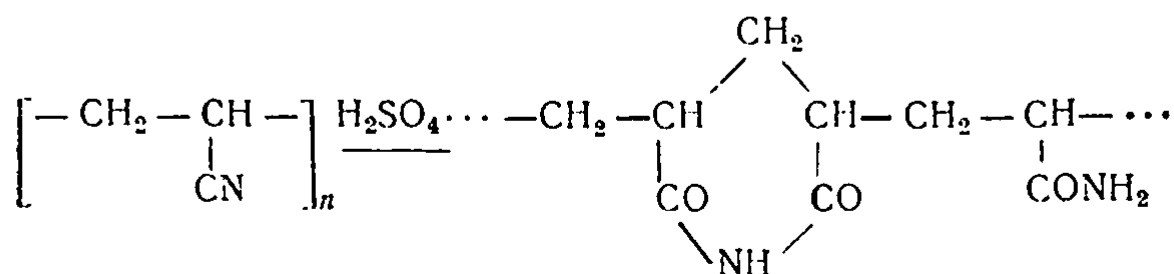
Хлорангидрид, ўз навбатида, аммиак билан реакцияга киришиб, полиакриламид ҳосил қилади:



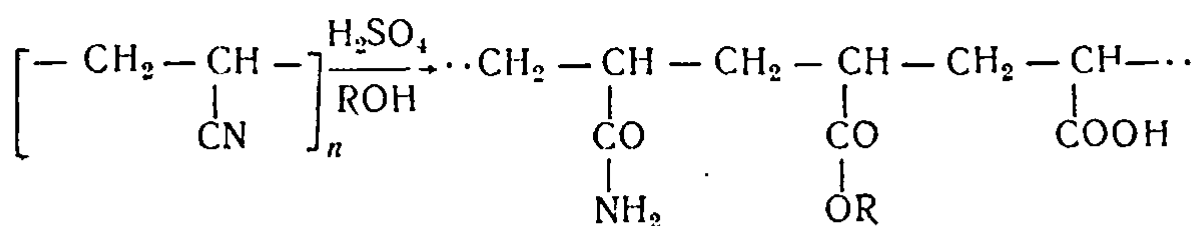
Полимерлардаги карбоксил группалар ишқор эритмалари билан реакцияга киришиб туз ҳосил қилади:



Полиакрилонитрил таркибидаги нитрил группалар ҳисобига ҳам реакциялар олиб бориш мумкин. Полиакрилонитрил сульфат кислота иштирокида гидролизланса, таркибида акриламид ва метиленглутарамид бор янги полимер ҳосил бўлади. Бу реакциянинг схемасини қуйидагича ёзиш мумкин:

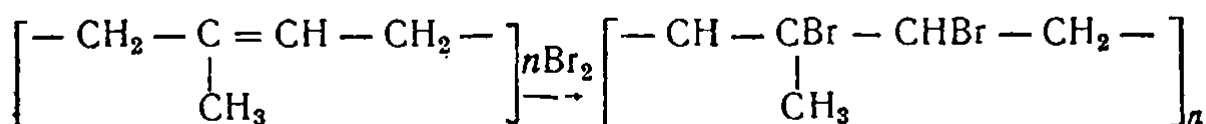


Агар гидролиз спирт иштирокида содир бўлса, элементар звеноларида карбоксил, амид ва эфир группалари бўлган янги полимер ҳосил бўлади:

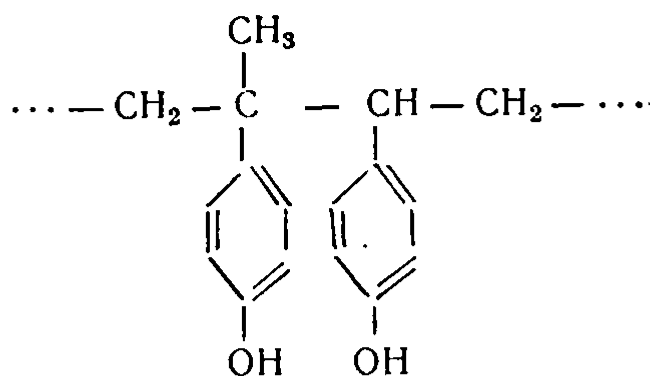


Агар полимернинг гидролизланиш реакцияси охиригача олиб борилса, полиакрил кислота ҳосил бўлади.

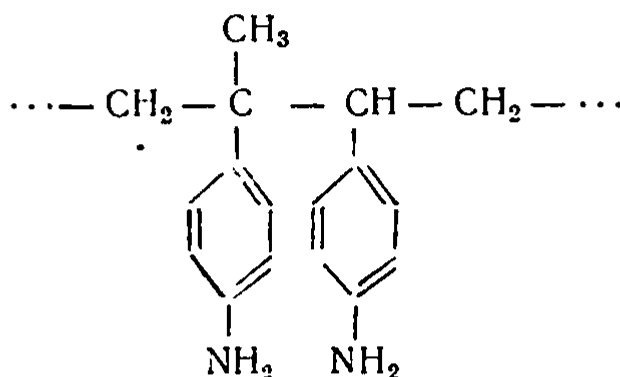
Тўйинмаган полимерлар. Макромолекулалари таркибида қўш боғ бўлган полимерлар, жумладан, барча каучуклар ҳар хил реакцияларга осон киришади. Полимерлардаги қўш боғлар химиявий хоссалари жиҳатидан паст молекуляр моддалардаги қўш боғлардан фарқ қилмайди. Агар каучукдаги қўш боғлар водородга тўйинтирилса, гидрокаучук ҳосил бўлади. Бром таъсирида эса каучукнинг бромли ҳосилалари олинади:



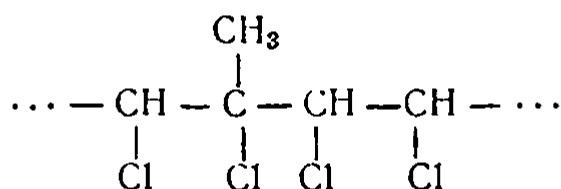
Бром атомлари, ўз навбатида, фенол радикалига алмаши-
ниб, поли-2,3-дифенилизопрен ҳосил қилади:



ёки, анилин таъсирида, поли-2,3-диаминофенилизопрен ҳосил
бўлади:

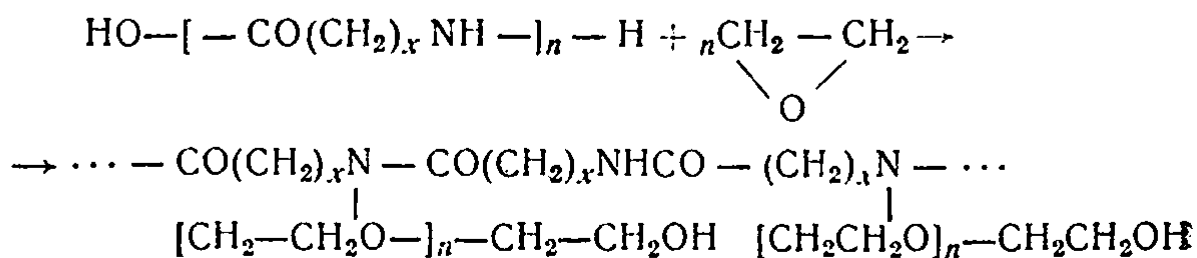


Полиизопрен хлорланса, политетрохлоризопрен (хлоркаучук)
ҳосил бўлади:



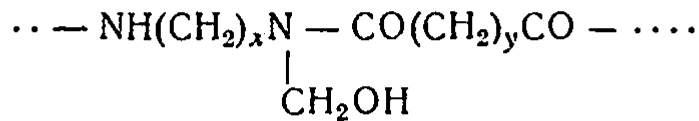
Хлоркаучук кислота, ишқор ва тузлар таъсирига чидамли
бўлгани учун ундан локлар ва бўёқлар тайёрланади.

Гетерозанжирли полимерлар. Гетерозанжирли полимерлар
орасида полиамидлар, полиуретанлар ва полимочевиналарнинг
полимераналогик реакцияларига тўхталиб ўтамиз. Бу типдаги
полимерлар қаторига барча полиозлар, шу жумладан, целлю-
лоза ва оқсиллар ҳам кирази. Полиамидларда реакциялар,
асосан, амид гурпуадаги водород атомлари ҳисобига боради.
Бу водород атомлари ҳаракатчан бўлиб, химиявий реакция-
ларга тез киришади. Полиамидлар этилен оксиди билан реак-
цияга киришиб, полиоксиэтилен занжиридан иборат ён занжир-
лар ҳосил қилади:

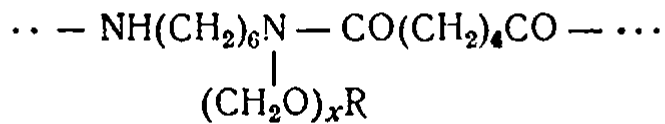


Оксиэтиллиланган полиамидлар спиртларда яхши эрийди, улар ўз хоссалари жиҳатидан каучукларга ўхшайди.

Полиамидлар билан формальдегид орасидаги реакция натижасида, спиртларда эрийдиган N-метилол ҳосилалари олиш мумкин:

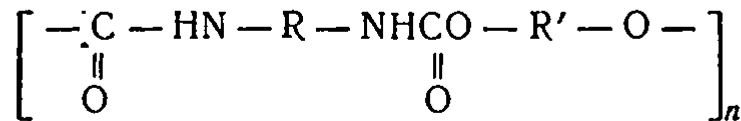


Агар полиамид спирт билан формальдегид аралашмасида кислота хоссалари бор катализаторлар иштирокида ишланса, полимернинг N-алкоксиметилен ҳосиласи олинади:

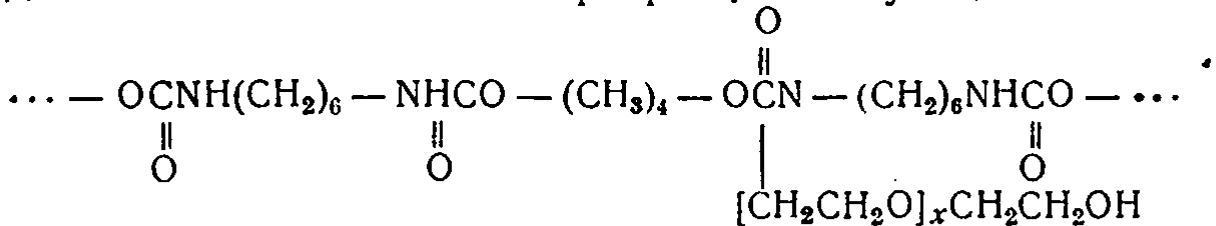


бу формулада: $x=1-5$.

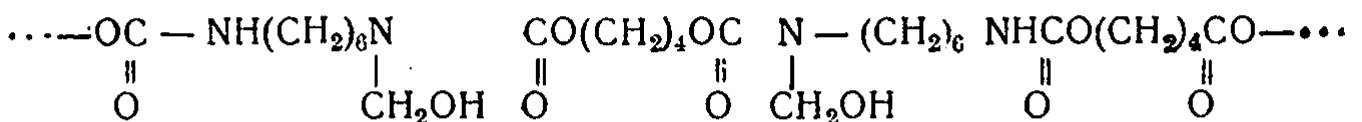
Полиамидларнинг бундай ҳосилаларида эластиклик ва гигроскопиклик хоссалари бор. Полиуретанлар элементар звеноларининг реакцияларга мойиллиги жиҳатидан полиамидларга ўхшаб кетади:



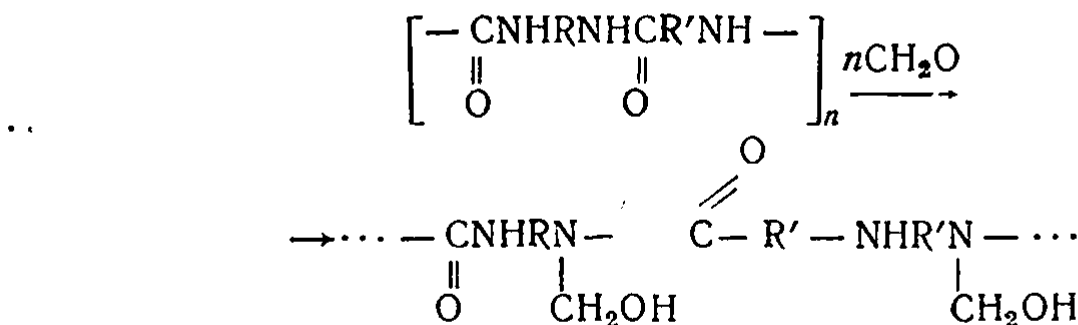
Этилен оксид билан полиуретаннинг реакцияга киришуvidан полиоксиэтилен занжирлари ҳосил бўлади:



Бундай полиуретанларда каучук хоссалари бўлади. Формальдегид таъсирида полиуретанларнинг N-метилол ҳосилалари олинади:



Полимочевиналарнинг N-метилол ҳосилалари ҳам худди шу усулда олинади:



Бунинг натижасида полимочевинанинг эластиклик хоссалари яхшиланади.

МАКРОМОЛЕКУЛЯР РЕАКЦИЯЛАР

Полимерларда бўладиган бу хил ўзгаришлар қуйидаги реакцияларни ўз ичига олади:

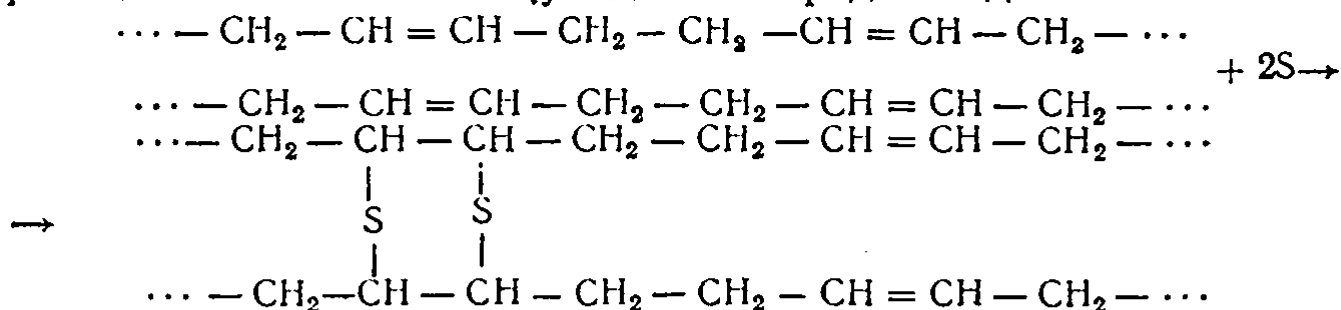
а) макромолекулаларнинг полимерланиш даражасини оширувчи ўзгаришлар; булар жумласига молекулаларни тўрсимон шаклга келтириш, пайванд ва блок сополимерлар ҳосил қилиш реакциялари киради;

б) макромолекулаларнинг полимерланиш даражасини камайтирувчи ўзгаришлар; бу ўзгаришлар, асосан, полимернинг парчаланиш деструкцияси реакцияларидир.

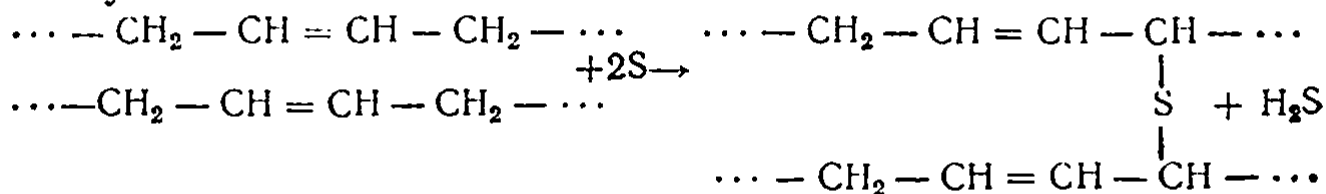
Макромолекулаларни тўрсимон шаклга келтириш реакцияларини каучуклар мисолида кўриб ўтамиз. Бу процесс резина саноатида муҳим роль ўйнайди, чунки каучуклар фақат тўрсимон шаклга ўтгандан кейингина керакли механик хоссаларга эга бўлади.

Каучук макромолекулалари таркибида тўйинмаган боғлар бўлганидан, уларни икки ёки ундан ортиқ функционал гурпани моддалар воситасида тўрсимон ҳолатга келтириш мумкин. Бу мақсад учун, одатда, макромолекулалар ўртасида кўндаланг сульфид боғлари ҳосил қилувчи олтингурут ишлатилади. Бу процесс саноатда вулканлаш деб аталади ва юқори температурада актив ҳамда реакцияни тезлатувчи моддалар (меркаптанлар, гуанидинлар, тиурамлар, кўп валентли металл оксидлари ва бошқалар) иштирокида олиб борилади.

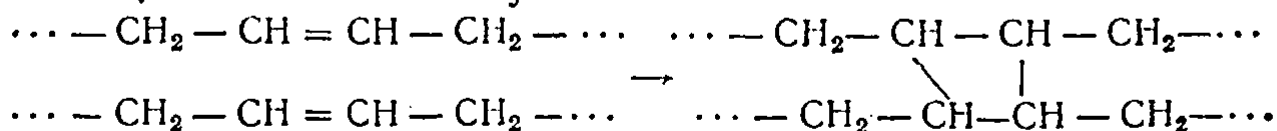
Каучук макромолекулаларини тўрсимон ҳолатга келтириш реакциясининг схемаси қуйидагича ифодаланади:



ёки, тўйинмаган боғлар сақланиб, водород сульфид ажралиб чиқиши натижасида ҳам молекулалар тўрсимон ҳолатга келиши мумкин:



Бундан ташқари, макромолекулалар икки ёки ундан ортиқ молекулаларнинг ўзаро химиявий реакцияси ҳисобига ҳам тўрсимон ҳолатга келиши мумкин:



Ҳозирги вақтда, каучук билан олтингугурт реакцияси натижа-
сида макромолекулалар орасида асосан сульфид шаклидаги
кўндаланг боғлар ҳосил бўлиши аниқланган. Каучукни тўр-
симон шаклга келтириш учун унинг таркибига 0,16% олтин-
гугурт киритиш кифоя.

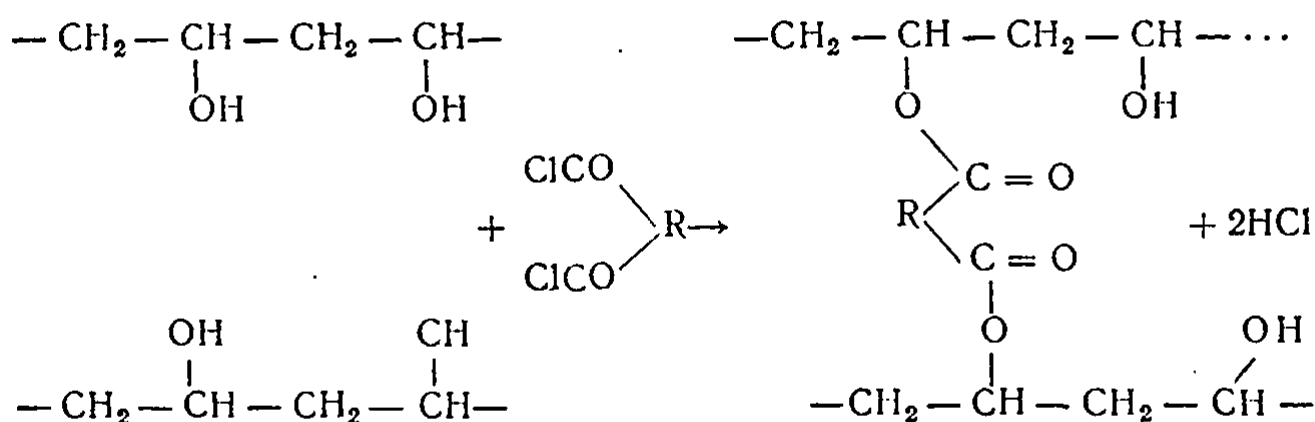
Агар каучук таркибида олтингугурт миқдори кўпайса, по-
лимернинг қаттиқлиги ва солиштирма оғирлиги ортиб, элас-
тиклиги ва чўзилувчанлиги камаяди.

Каучук таркибига ҳаммаси бўлиб, 32% химиявий боғланган
олтингугурт киритиш мумкин. Бунда каучук қаттиқ материал—
эбонитга айланади.

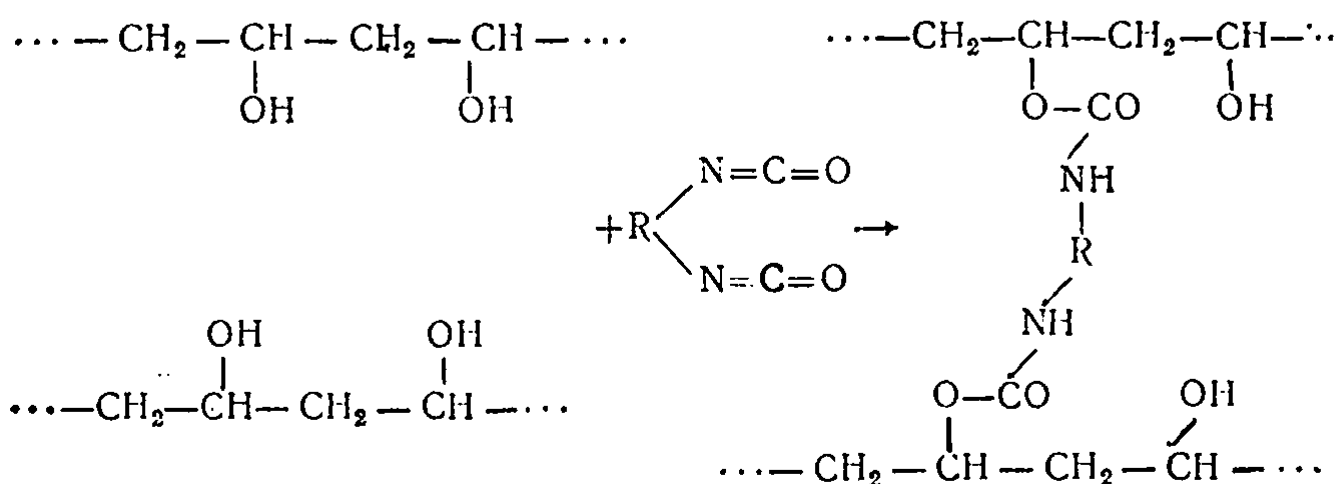
Бошқа полимер макромолекулаларини ҳам ҳар хил усул-
ларда тўрсимон ҳолатга келтириш мумкин. Улар тўрсимон ҳо-
латга келтирилса, полимернинг мустаҳкамлиги, иссиққа чидам-
ликлиги ортиб, эрувчанлик ва пластиклик хоссалари камаяди.

Тола ҳолидаги поливинил спиртни тўрсимон ҳолатга кел-
тирмай туриб ишлатиб бўлмайди, чунки у сувда яхши эрийди.
Бу реакция натижасида полимер макромолекулалари ўзаро
кўндаланг химиявий боғлар билан уланади ва сувда эримай-
диган бўлиб қолади.

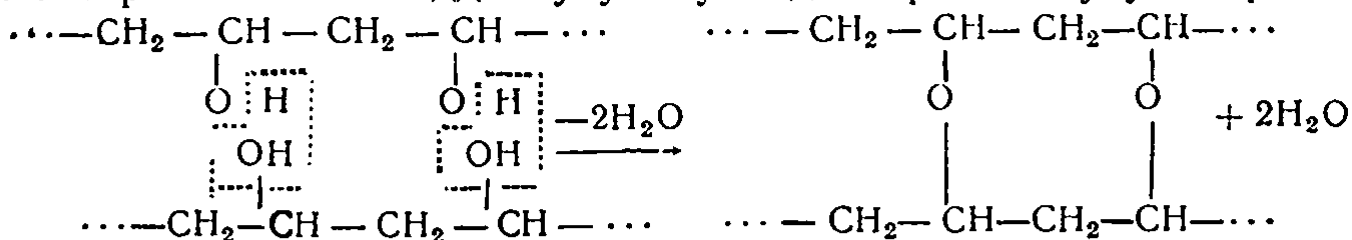
Икки негизли кислоталар ва уларнинг хлорангидридлари
билан поливинил спирт қуйидагича реакцияга киришиб, мурак-
каб эфир боғларини ҳосил қилади:



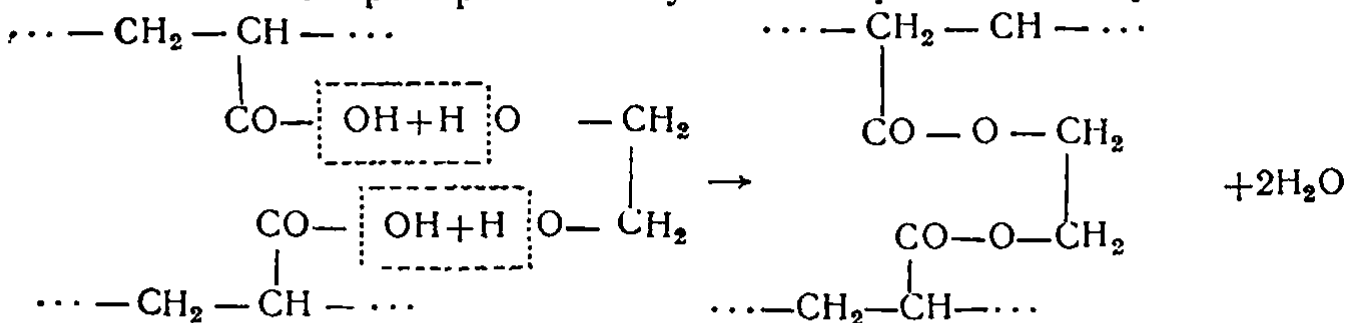
Таркибида гидроксил группалар бўлган полимерларни изо-
цианатлар воситасида ҳам тўрсимон ҳолатга келтириш мумкин:



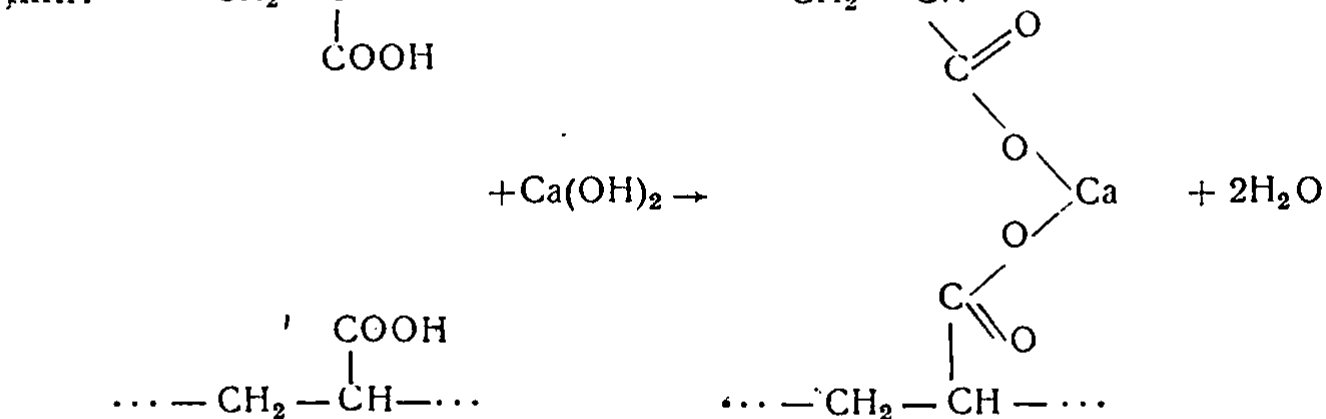
Поливинил спирт макромолекулаларини тўрсимон ҳолатга келтиришнинг энг оддий усули уни дегидратлаш усулидир:



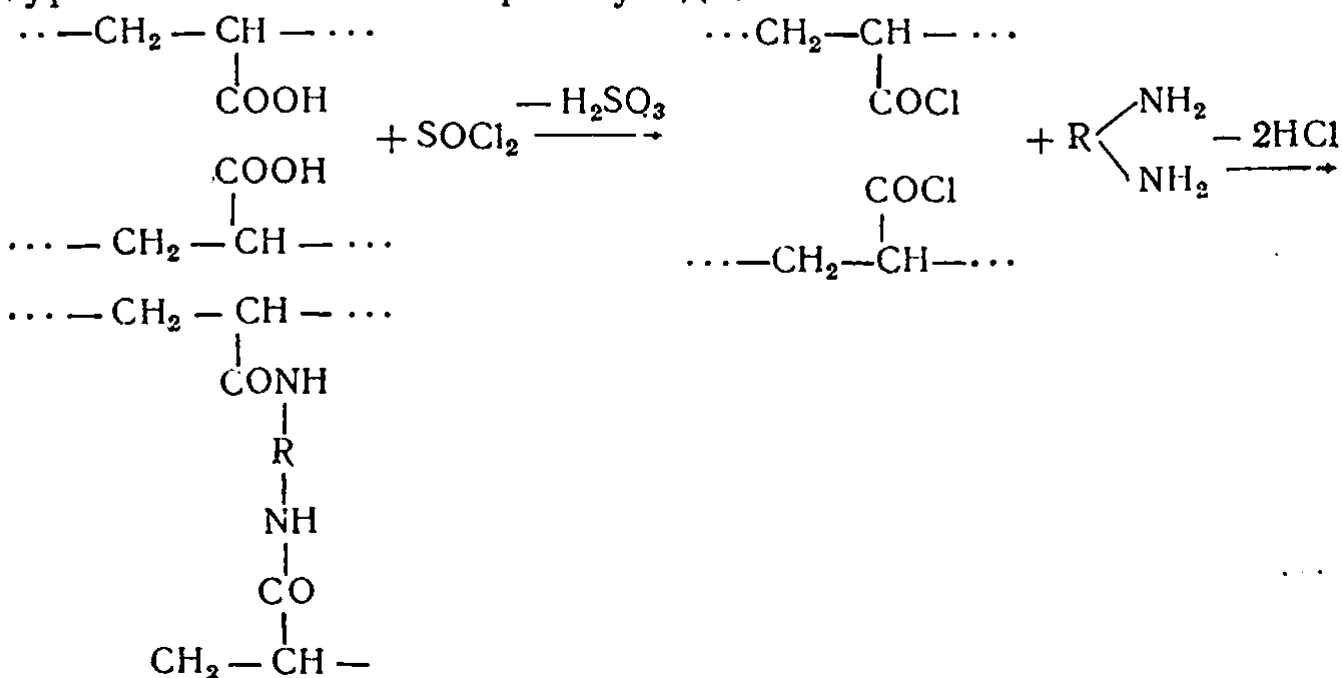
Полимер кислоталарни тўрсимон шаклга келтиришнинг ҳам кўпгина усуллари бор. Улардан бири полиакрил кислотанинг икки атомли спиртлар билан бўладиган реакциясидир:



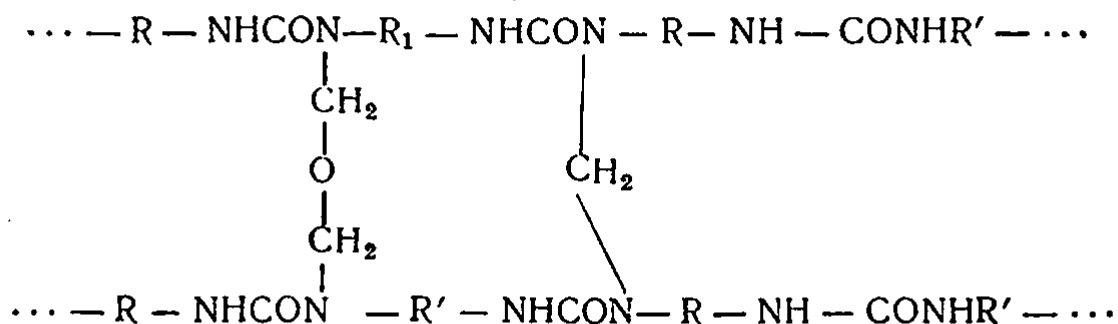
Бундай полимерларга кўп валентли металлларнинг тузлари билан ишлов бериб ҳам уларни тўрсимон шаклга келтириш мумкин:



Карбоксил группаси бор полимерларни қуйидаги усулда ҳам тўрсимон шаклга келтирса бўлади:

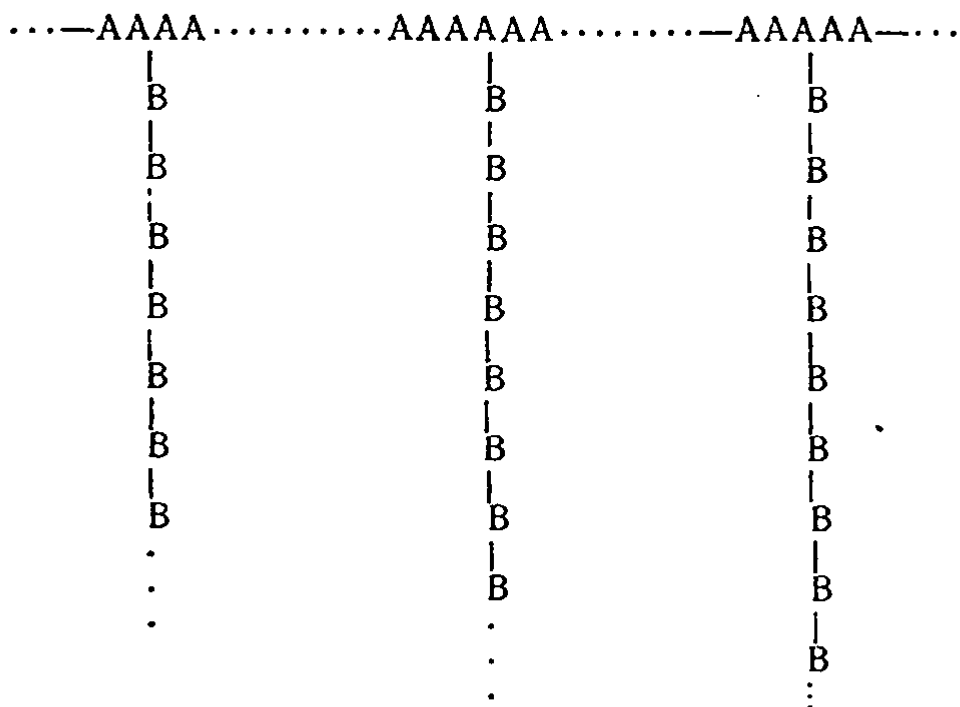


Поливинил спирт, полиуретан ва полимочевина молекулаларини формальдегид воситасида тўрсимон шаклга келтириш мумкин. Жумладан, полимочевинани формальдегид воситасида тўрсимон шаклга келтириш қўйидагича ифодаланади:



Макромолекулаларнинг полимерланиш даражасини ошириш усуллари яна бири пайванд ва блок сополимерлар ҳосил қилиш усулидир.

Пайванд сополимерлар бошланғич полимерлардан химиявий таркиби, молекуляр тузилиши ва барча хоссалари жиҳатидан фарқ қилади. Пайванд макромолекулаларнинг схематик тузилишини мана бундай ифодалаш мумкин:



бу формулада:

А — реакция учун олинган полимернинг элементар звеноси;
В — пайванд қилинган полимернинг элементар звеноси.

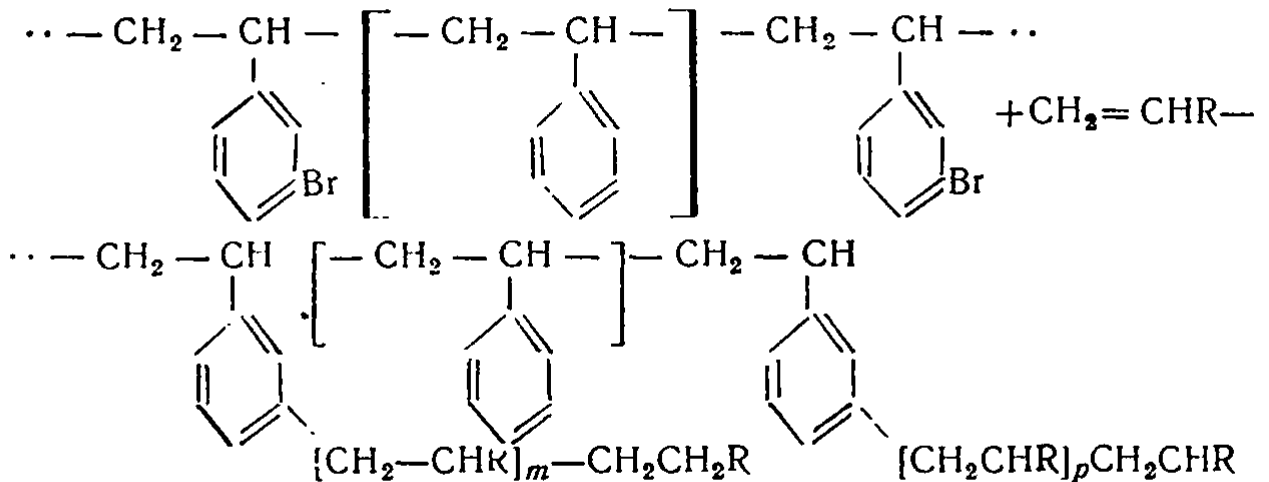
Пайванд сополимернинг тузилишидан кўришиб турибдики, бошланғич полимернинг макромолекуласи ва ён томонларига пайвандланган иккинчи полимер молекулаларидан иборат.

Бундай сополимерлар тайёр макромолекулалардаги актив марказларда полимерланиш процесси натижасида ҳосил бўлади.

Макромолекуладаги актив марказлар ролини тўйинмаган боғлар, осон ажралиб чиқувчи атом ёки атомлар группаси (галлоид атомлари, пероксид ва гидропероксид группалар ва бош-

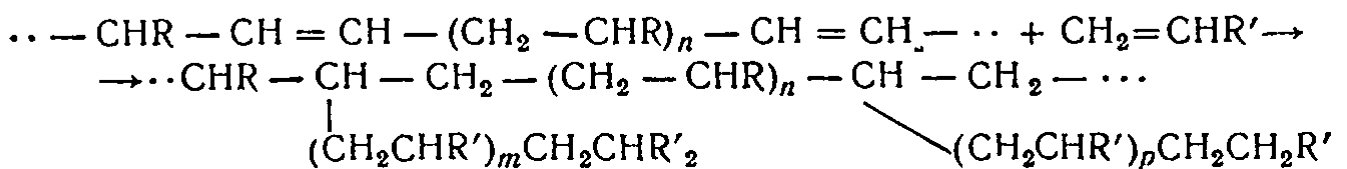
қалар) ўйнаши мумкин. Пайванд сополимерлар ҳосил қилиш учун актив марказлар ҳар бир элементар звенода бўлиши шарт эмас, бир неча ўн звенода битта бўлса kifоя.

Бундай актив марказлар ролини макромолекула таркибидаги бром атомлари ҳам ўйнай олади. Масалан, бромланган полистиролга бирор мономер қўшилса, реакция қуйидагича боради:



бу формулада: m ва p — ён занжирларнинг полимерланиш даражаси, у нолдан то бир неча юзгача ўзгаради.

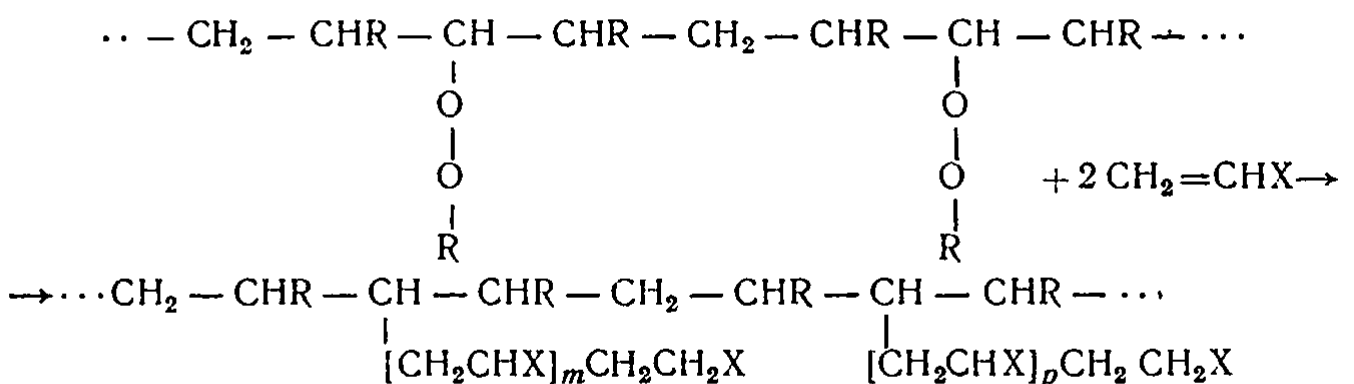
Агар актив марказ тўйинмаган боғлардан иборат бўлса, реакция схемаси қуйидагича ёзилади:



Бу реакциялар, кўпинча, каучуклар билан винил мономерлари орасида бориб, натижада пайванд каучуклар ҳосил бўлади.

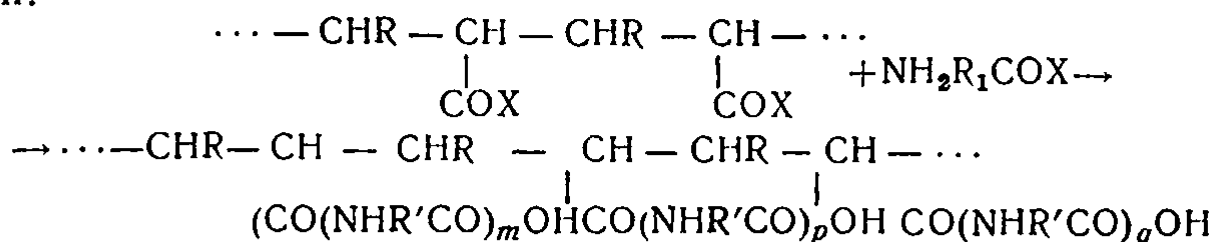
Кўпинча, пайванд сополимер ҳосил қилиш учун макромолекула занжирида пероксид ёки гидропероксид группалар ҳам ҳосил қилинади.

Макромолекула таркибида пероксид группалар бўлса, пайванд сополимерлар ҳосил қилиш схемасини қуйидагича ifodalash мумкин:



Агар бошланғич полимер таркибида поликонденсатланиш реакциясига кириша оладиган группалар бўлса, икки функ-

ционал группали моддалар иштирокида ҳам пайванд полимер ҳосил бўлади. Бу реакциянинг схемасини қуйидагича ёзиш мумкин:



Карбозанжирли полимерга полиамид молекулалари пайвандланганлиги бу реакциядан яққол кўришиб турибди.

Бундан ташқари, полимер ва мономер аралашмаси γ -нурлар билан ёритилганда ҳам пайванд сополимерлар ҳосил бўлади.

Блок сополимерлар ҳосил қилиш усуллари ҳам худди пайванд сополимерлар ҳосил қилиш усуллари кабидир. Лекин бу тип реакцияларда актив нуқталар макромолекулаларнинг боши ва охирида бўлиши керак. Блок сополимернинг формуласини мана шундай ифодалаш мумкин:

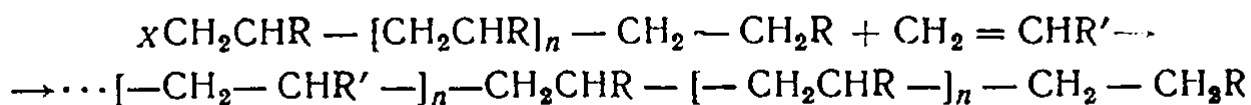


Пайванд сополимерлардаги каби, бу ерда ҳам: А—биринчи полимернинг элементар звеноси, В—иккинчи полимернинг элементар звеноси.

Блок сополимернинг формуласидан кўришиб турибдики, макромолекулалар икки хил полимернинг блокларидан тузилган ва ўзаро химиявий боғлар билан уланган бўлади.

Одатда, блок сополимер икки полимернинг пластикацияси вақтида макромолекулаларнинг узилиб, қайтадан бир-бири билан бирикиши натижасида ҳам ҳосил бўлади.

Агар бошланғич полимернинг учларида актив марказлар бўлса, мономернинг полимерланиши ёки поликонденсатланиши натижасида блок сополимер ҳосил бўлади. Бу реакция умумий тарзда қуйидагича ёзилади:



Пайванд ва блок сополимерлар ўз хоссалари жиҳатидан уларни ташкил қилувчи полимерларнинг бирортасига ҳам ўхшамайди, уларда тамомила янги хоссалар бўлади. Масалан, сувда эрувчи полимерга сувда эримайдиган полимерлар пайвандланса, ҳосил қилинган сополимерда яхши эмульгаторлик хоссалари бўлади.

ПОЛИМЕРЛАР ДЕСТРУКЦИЯСИ

Макромолекулалар реакцияларининг иккинчи тури уларнинг деструкциясидир. Макромолекуланинг асосий занжиридаги химиявий боғларнинг узилиш реакцияси полимернинг деструк-

цияси деб аталади. Бу ҳолда полимернинг химиявий таркиби ўзгармайди, фақат полимерланиш даражасигина камаяди.

Полимерларни қайта ишлаш ва улардан фойдаланиш вақтидаги деструкция реакцияларини ўрганишнинг аҳамияти катта. Деструкция химиявий моддалар (сув, кислоталар, ишқорлар, тузлар, спиртлар, кислород ва бошқалар) иштирокида ёки физик таъсиротлар (иссиқлик, қуёш нури, ядро нурлари, механик энергия, ультратовуш ва бошқалар таъсири) натижасида содир бўлиши мумкин.

Химиявий деструкция реакциясига кўпроқ гетерозанжирли полимерлар киришади. Гетерозанжирли полимерлар углерод атоми ва гетероатом боғи ҳисобига парчаланadi. Агар деструкция охиригача борса, бошланғич мономер моддалар ҳосил бўлади.

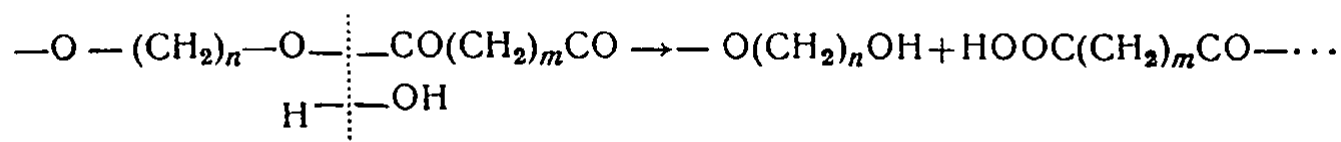
Масалан, сув билан бўладиган деструкция натижасида поликапролактдан аминокпропн кислота, найлондан адипин кислота ва гексаметилендиамин, полиэтилентерефталатдан этиленгликоль ва терефталъ кислота ҳосил бўлади.

Карбозанжирли полимерлар химиявий деструкцияга нисбатан анча чидамли бўлади ва маълум шароитдагина деструкция реакциясига киришади. Улар ҳар хил физик таъсиротлар (пластикация, майдалаш, қиздириш, ёритиш ва бошқалар) натижасида деструкцияланади.

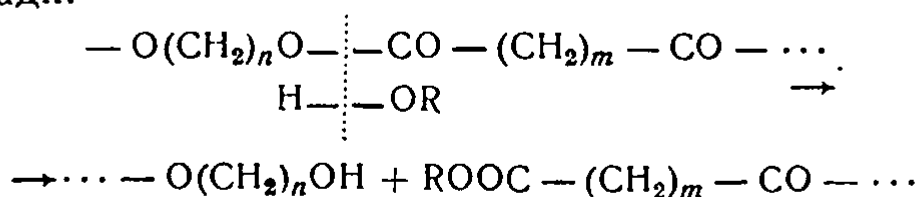
Полимерлардан буюм тайёрлашда уларнинг деструкция реакциясига киритиб, молекуляр оғирлигининг ўзгаришини билиш технологияда муҳим роль ўйнайди. Полимерларнинг химиявий деструкцияларидан полиамид ва полиэфирларнинг гидролиз ва алкоголиз процессларига тўхталиб ўтамиз. Бу процесслар кислота ва ишқорларнинг сувдаги ва спиртдаги эритмаларида содир бўлади. Натижада полимерларнинг молекулалари кичиклашиб, кислота ва амин сонлари кўпаяди. Бу кислота ва амин сонларини аниқлаб, полимернинг деструкцияланиш даражаси топилади.

Бу усулдан жуда мураккаб оқсилларнинг, синтетик полиамид ва полиэфирларнинг таркибини ўрганишда ва саноат чиқиндиларидан мономерлар олишда кўп фойдаланилади.

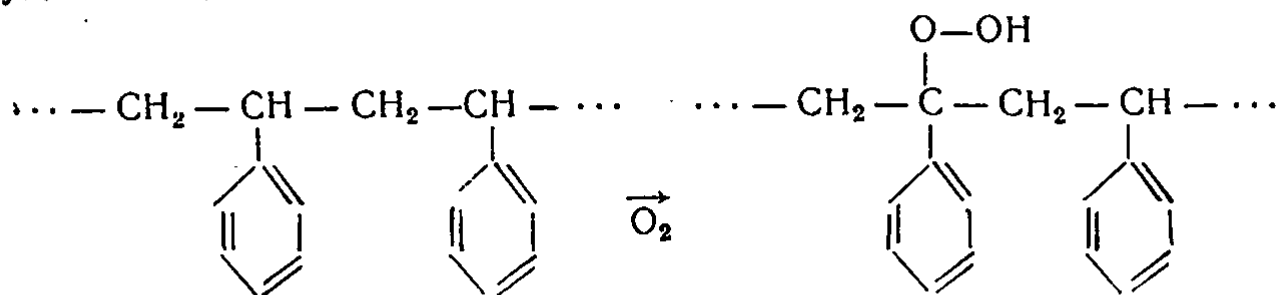
Полиэфирларнинг гидролизланиш схемаси қуйидагича ёзилади:



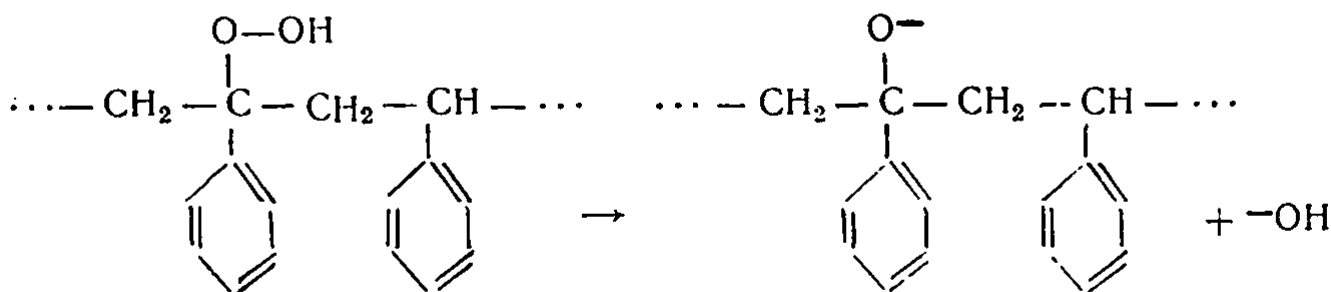
Полиэфирларнинг алкоголиз процесси ҳам шу схема билан ифодаланади:



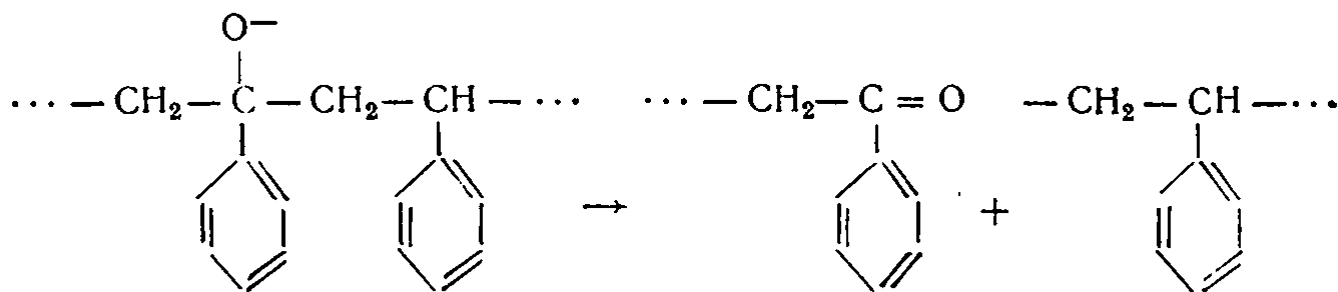
Агар полимер таркибида ҳаракатчан атомлар бўлса, пероксид группалар тез ҳосил бўлади. Масалан, полистиролда оксидланишнинг биринчи босқичидаёқ гидропероксид группалар вужудга келади:



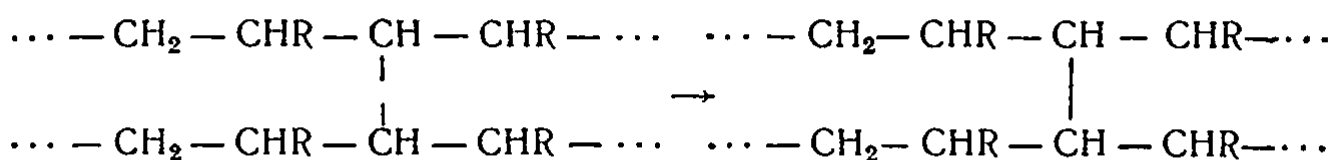
Гидропероксид эса парчаланиб, радикаллар ҳосил қилади:



Бундай парчаланиш натижасида макромолекула деструкцияланиши мумкин:



Оксидланиш деструкциясида реакция занжири радикалларнинг рекомбинацияси натижасида узилади, бунда макромолекула бошланғич структураси ўзгаради. Радикаллар рекомбинацияси схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Оксидланиш деструкцияси вақтида полимернинг молекуляр оғирлиги камайиши билан бир қаторда, химиявий таркиби ҳам ўзгаради, чунки унинг таркибида пероксид, карбоксил, карбонил ва бошқа функционал группалар пайдо бўлади.

Юқорида келтирилган мисоллардан кўриниб турибдики, полимерларнинг оксидланиш деструкцияси жуда мураккаб процессдир. Шунинг учун ҳар хил карбозанжирли ва гетерозанжирли полимерларнинг оксидланиш деструкцияси механизми бири-бирдан фарқ қилади.

Физик таъсиротлар остида деструкцияланиш. Бунда деструкциялар полимерларга ёруғлик энергияси, радиоактив нурлар, иссиқлик ва механик энергиялар таъсирида содир бўлади. Лекин физик таъсиротлар натижасида содир бўладиган деструкциянинг механизми жуда мураккаб бўлиб, ҳалигача яхши ўрганилган эмас, чунки макромолекулаларнинг парчаланishi натижасида ҳосил бўлган макрорадикаллар ўзаро ёки бошқа молекулалар билан тезда бирикиб олади, натижада моддада янги боғлар ҳосил бўлиб, модданинг химиявий таркиби ва структураси бутунлай ўзгариб кетади. Баъзан, деструкция процесси ёрдамида полимернинг фақат молекуляр оғирлигини камайтириш ҳам мумкин. Физик таъсиротлар натижасида содир бўладиган деструкциялар орасида фотохимиявий деструкцияни ўрганиш кўпроқ аҳамиятга эга, чунки полимерлар ишлатилиш вақтида доимо деструкцияланиб, уларда эскириш процесси боради.

Фотохимиявий деструкция полимерга таъсир этувчи нурнинг тўлқин узунлиги, инициатор ва ингибиторларнинг мавжудлиги ва макромолекулаларнинг табиатига боғлиқ. Масалан, 150°C температурада ультрабинафша нурлар таъсирида полиизопрен парчаланиб, изопренга айланади. Полиэтилен очик ҳавода 2—3 йил давомида эскиради.

Деструкция процесси радиоактив нурлар таъсирида ёруғлик нурлари таъсир этгандагига қараганда анча шиддатли боради.

Радиоактив нурлар таъсирида баъзи полимерлар тўрсимон ҳолатга ўтса, баъзилари деструкцияланади. Бу ҳодиса полимернинг табиатига боғлиқдир.

Масалан, полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиакрилатлар, поливинилхлорид, поливинил спирт, каучуклар, полиамидлар, полисилоксан каби полимерлар радиоактив нурлар таъсирида тўрсимон ҳолатга ўтади. Полиизобутилен, полиметакрилат, поливинилиденхлорид ва целлюлоза каби полимерлар эса деструкцияланади. Таркибида бензол ядролари бўлган полимерлар γ -нурларга бошқа полимерлардан кўра чидампроқ бўлади. Радиоактив нурлар таъсирида борадиган деструкция процесси ҳаводаги нам, кислород, кислоталар, тузлар, ишқорлар каби, радикал ёки ионларга парчаланувчи паст молекуляр моддалар таъсирида тезлашади. Сўнгги вақтларда атом энергиясидан тинчлик мақсадларида фойдаланиш соҳасида ишлар олиб борилмоқда. Шу мақсадда стирол ва унинг сополимерлари радиоактив нурлардан ҳимоя қилувчи ҳар хил қурилмаларда ишлатилмоқда. Саноатда полимерлардан ҳар хил буюмлар тайёрлаш ва уларни ишлатишда механик-химиявий процесслар ҳам муҳим роль ўйнайди. Полимерларни пластикациялаш, майдалаш, тез аралаштириш каби ҳодисалар механик-химиявий процесслар жумласидандир.

Полимерлардан фойдаланиш жараёнида улар кўпгина қайтар деформацияларга учрайди, бу вақтдаги деструкция ҳодисаси ҳам механик-химиявий процесснинг бир туридир. Механик куч таъсирида макромолекулалар парчаланиб, радикаллар ҳосил бўлади. Бундай макрорадикаллар занжир реакциянинг бошланишига сабаб бўлади, улар бошқа макромолекулалар билан реакцияга киришади. Энди полимерларнинг иссиқлик таъсирида бўладиган деструкциясини жўриб чиқамиз. Барча полимерлар маълум температурагача ўз хоссаларини ўзгартирмайди. Лекин жуда юқори температурада полимерлар барқарорлигини йўқотиб, яъни парчаланиб, макрорадикалларга ва паст молекуляр моддаларга айланади.

Полимерларнинг иссиқлик таъсирида деструкцияланиш процесси ҳам эркин радикал механизми асосида боради ва занжир реакциялар турига киради. Масалан, азо ва диазобирикмалар каучукларнинг иссиқлик таъсирида деструкцияланишини тезлатади. Каучукларнинг суюлтирилган эритмалари бундай моддалар иштирокида иситилса, фақат деструкция ҳодисаси бўлади. Агар эритмада каучукнинг концентрацияси ошса, макромолекулалар тўрсимон ҳолатга келиб, эритма гель ҳолатига ўтади.

Баъзи полимерлар иссиқлик таъсирида парчаланиб, бошланғич мономер моддаларга айланади. Полимерларнинг бу хоссаси макромолекуланинг структураси ва табиатига боғлиқдир.

Масалан, полистирол 300°C гача қиздирилса, ундан 65% стирол, полиметилметакрилатдан эса 95% метилметакрилат олиш мумкин. Гетерозанжирли полимерлар қиздирилганда жуда мураккаб деструкция процесслари содир бўлиши мумкин.

Масалан, найлон 300°C дан юқори температурагача қиздирилса, унинг молекуляр оғирлиги тез камайиб, метан, этан, пропан, бутан, этилен, бутилен ва циклопентанон каби моддалар ажралиб чиқади. Ҳозир бундай деструкцияларни ўрганишга катта аҳамият берилмоқда, чунки уларнинг механизмини ўрганиш полимерлардан саноатда ва турмушда фойдаланиш жараёнида уларнинг эскириш ҳодисаларининг олдини олиш мумкин бўлади.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР

Қутбланган муҳитда электр зарядлари ташиш хоссаси бўлган полимерлар полиэлектродитлар дейилади. Улардаги электр заряди макромолекула таркибидаги функционал группаларнинг электролитик диссоциланиши натижасида ҳосил бўлади.

Демак, полиэлектродитлар молекуляр оғирлиги катта бўлганлигидан, бир томондан, полимер хоссаларини намоён қилса, иккинчи томондан, таркибидаги функционал группаларнинг диссоциланиши туфайли, паст молекуляр кислота, асос ва тузнинг хоссаларини намоён қилади.

Полиэлектролитларни, келиб чиқишига кўра, икки катта группага: табиий полиэлектролитлар группаси билан синтетик полиэлектролитлар группасига бўлиш мумкин.

Иккала группа полиэлектролитларда, ўз навбатида, кислота ва асос хоссалари бўлиши мумкин. Табиий ва синтетик полиэлектролитлар, макромолекулаларининг шакллариغا қараб, чиққили ва тўрсимон ҳолатда бўлади. Барча табиий ва синтетик полиэлектролитлар орасида полиамфолитлар алоҳида ўрин тутади. Бундай полиэлектролитларнинг молекулалари таркибида кислота ва асос хоссаларига эга ҳар хил функционал группалар бўлади.

Бундай макромолекулаларнинг баъзи элементар звеноларида асос, баъзиларида эса кислота хоссалари бор группалар мавжуддир. Полиамфолитлар эритмадаги водород кўрсаткичи (рН) нинг қийматига қараб, манфий ёки мусбат зарядланган бўлади. Баъзан, макромолекуладаги манфий зарядлар миқдори мусбат зарядлар миқдорига тенг бўлиши ҳам мумкин.

Макромолекуласи таркибидаги функционал группаларнинг диссоциланиш даражасига қараб, полиэлектролитлар кучли ва кучсиз полимер кислота ҳамда кучли ва кучсиз полимер ишқор хоссаларини намоён қилади.

Табиий полиэлектролитлар. Барча ўсимлик ва ҳайвонларда учрайдиган полиэлектролитлар, яъни биологик полимерлар таркибида макромолекулага кислота ёки асос хоссалари бахш этувчи функционал группалар бўлади.

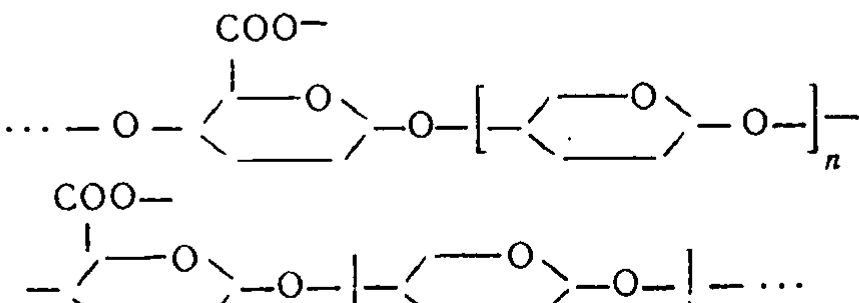
Саноат ва турмушда аҳамияти катта бўлган оқсил, нуклеин кислоталар, ферментлар, пектинлар, хитин, гепарин, целлюлоза, крахмал, лигнин каби биологик полимерларнинг ҳаммаси табиий полиэлектролит моддалар жумласидандир.

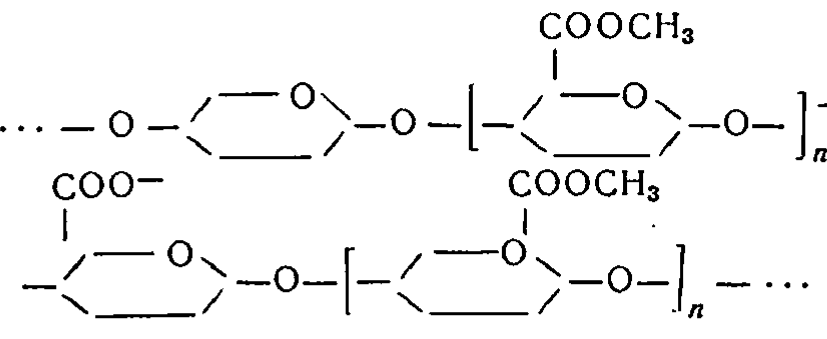
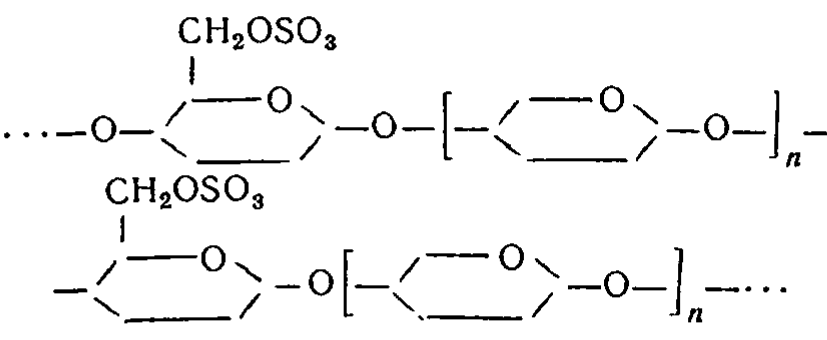
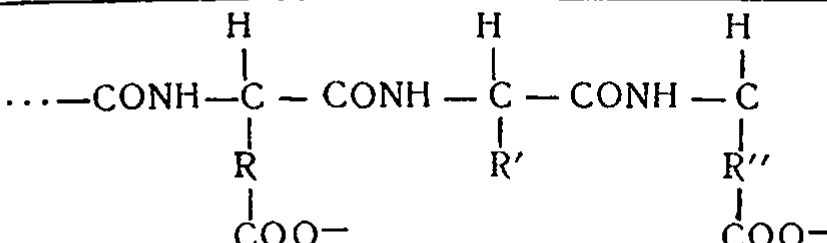
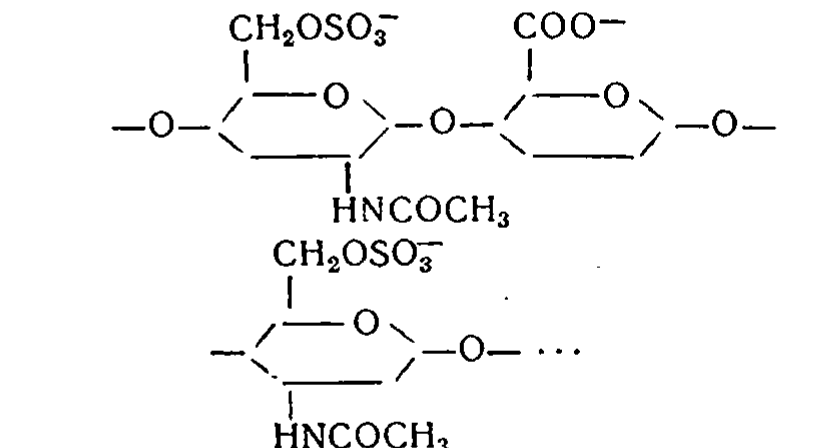
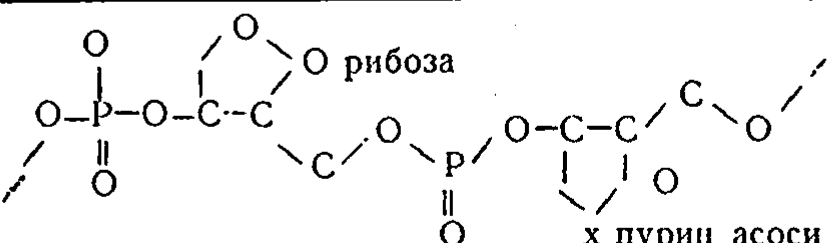
Бу моддалардан кўпларининг макромолекулалари таркибида асос ва кислота хоссалари бор ҳар хил функционал группалар бўлганлигидан, организм учун уларнинг аҳамияти ғоят каттадир.

Баъзи табиий полиэлектролитларнинг тузилиш схемаси 9-жадвалда келтирилган.

9-жадвал

Баъзи табиий полиэлектролитларнинг тузилиш схемаси

Тартиб номери	Формуласи	Номи
1		оксидланган целлюлоза, крахмал, декстринлар, полиурон кислоталар

Тартиб номери	Формуласи	Номи
2		пектин, пектинат, пектат
3		агар-агар
4		оқсиллар
5		хиндротинсульфат кислота
6		рибонуклеин кислота

Табиий полиэлектрولитларга кислота ёки асос хоссалари бахш этувчи функционал группалар юқоридаги жадвалдан яққол кўриниб турибди. Масалан, полиэлектрولитлар таркибида HSO_3^- —

кучли кислотали, — COOH ва $H_2PO_3^-$ кучсиз кислотали, бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминогруппалар эса асосли хоссаларни бахш этади. Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, бу табиий полиэлектрولитлар тирик организмларнинг ҳаёти ва фаолиятида муҳим аҳамиятга эгадир. Уларнинг кўпчилиги ўсимликлар таркибида учрайди ва саноатда жуда кўп ишлатилади. Ҳозир оқсил, нуклеин кислоталар каби полиэлектрولитлар соҳасида фақат химиклар ва биохимикларгина эмас, балки физиклар, математиклар ва фаннинг ҳар хил соҳасидаги мутахассислар ҳам иш олиб бормоқдалар, чунки бу полиэлектрولитлар организмдаги ҳар хил мураккаб процессларда актив иштирок этади. Жумладан, улар организмларда содир бўладиган ирсият ҳодисаларида катта аҳамиятга эгадир. Бу ерда табиий электрولитларнинг вакиллари алоҳида-алоҳида кўриб чиқиш зарурати бўлмаганлигидан, синтетик полиэлектрولитлар ва уларнинг хоссалари устида тўхталиб ўтамиз.

Синтетик полиэлектрولитлар. Таркибида кислота ва ишқор хоссали функционал группалар бор мономерларни полимерлаш йўли билан синтетик полиэлектрولитлар олинган. Таркибида кислота ва ишқор хоссали группалар кўп бўлган полиэлектрولитлар муҳим аҳамиятга эга бўлмоқда. Полиэлектрولит молекулалари чизиқли бўлса, биологияда, медицинада, қишлоқ хўжалигида, рудани бойитиш саноатида ва бошқа мақсадларда кўп ишлатилади.

10-жадвалда чизиқли баъзи синтетик полиэлектрولитларнинг формуласи ва ишлатилиш соҳалари келтирилган.

10-жадвал

Баъзи синтетик полиэлектрولитлар ва уларнинг ишлатилиш соҳалари

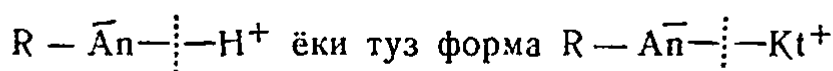
Тартиб номери	Формуласи	Номи ва ишлатилиш соҳаси
1	$\dots - CH_2 - \underset{\substack{ \\ COO^-}}{CH} - CH_2 - \underset{\substack{ \\ COO^-}}{CH} - CH_2 - \underset{\substack{ \\ COO^-}}{CH} - \dots$	полиакрил кислота; тупроқ структурасини яхшилаш, рудани бойитиш ва бошқаларда ишлатилади
2	$\dots - CH_2 - \underset{\substack{ \\ COO^-}}{\overset{CH_3}{C}} - CH_2 - \underset{\substack{ \\ COO^-}}{\overset{CH_3}{C}} - CH_2 - \underset{\substack{ \\ COO^-}}{\overset{CH_3}{C}} - \dots$	полиметакрил кислота; полиакрил кислота қаерда ишлатилса, бу ҳам шу ерларда ишлатилади
3	$\dots - CH_2 - \underset{\substack{ \\ CONH_2}}{CH} - CH_2 - \underset{\substack{ \\ CONH_2}}{CH} - CH_2 - \underset{\substack{ \\ CONH_2}}{CH} - \dots$	полиакриламид; рудани бойитиш ва бошқаларда ишлатилади

Тартиб номери	Формуласи	Номи ва ишлати- лиш соҳаси
4	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}} - \underset{\text{COO}-\text{COO}}{\text{CH}} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}} - \dots$	стриол ва малеин кислота сополимери
5	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} - \dots$	поливинилпиридин
6	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COO}-}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} - \dots$	акрил кислота ва винил пиридин сопо- лимери

Чизиқли полиэлектрولитларнинг асосий хоссаларидан бири уларнинг сувда эрувчанлигидир. Бу ҳол чизиқли полиэлектрولитларни сувли шароитда ишлатишга имкон бермайди. Одатда, макромолекулалари тўрсимон бўлган полиэлектрولитлар ёки ионитлар техникада катта аҳамиятга эга. Бундай полиэлектрولитлар таркибида ион алмаштирувчи кислота ёки асос хоссали группалар бўлади, бу полиэлектрولитлар ҳеч қандай эритувчида эримайди. Полиэлектрولит молекулаларини тўрсимон ҳолатга ўтказиш учун уларга кўп функционали паст молекуляр моддалар билан ишлов бериш керак. Баъзан полиэлектрولитларни синтез қилишда уларга дивинил бензол каби полифункционал моддалар қўшилади, натижада, макромолекулалар тўрсимон ҳолатга ўтади. Макромолекулалар орасидаги кўндаланг боғлар сонига қараб, полиэлектрولитлар эритувчиларда бўкиш хусусиятига эга бўла олади ва селектив адсорбентлар тариқасида ишлатилади. Бундай ионитлар зарядларига қараб, анионит ва катионитларга бўлинади.

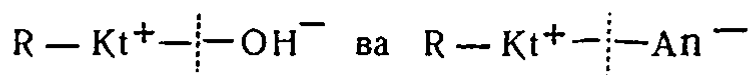
Анионитларда полимерлар макрокатион ҳолида бўлиб, паст молекуляр анионларни бириктириб олади. Катионитларда эса полимерлар макроанион ҳолида бўлади ва паст молекуляр катионларни бириктириб олади.

Катионитларнинг схемасини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



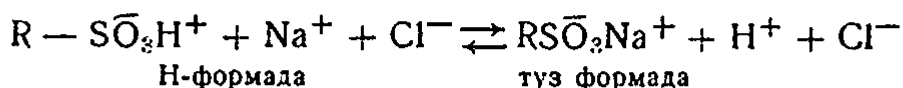
бу схемада: R — полиэлектрولитнинг элементар эвеноси.

Анионитларнинг схемасини қўйидагича ёзиш мумкин:

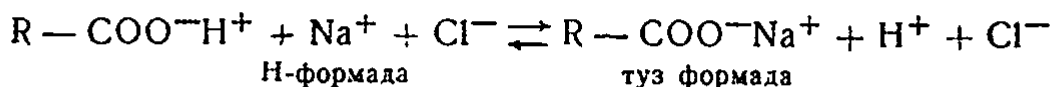


Ионитлар сувда бўлади, бунда улар таркибидаги группалар диссоциланади.

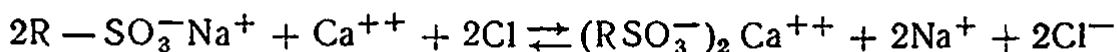
Катион алмашилиш процесси қўйидагича ифодаланади: сульфогруппали катионитда:



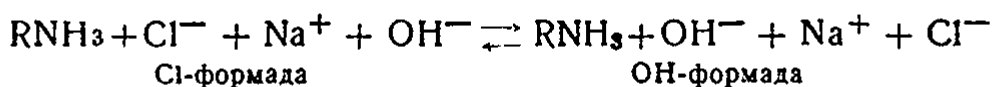
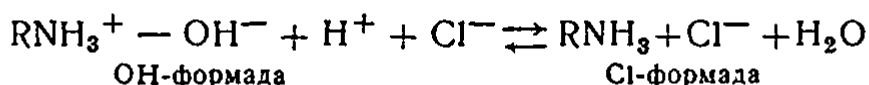
карбоксил группали катионитда:



Туз формадаги катионитда ҳам бир катион иккинчи катионга алмашинади:



Анион алмашилиш процесси қўйидагича ифодаланади:



Таркибидаги ион алмаштирувчи группаларининг диссоциллиниш даражасига қараб, полиэлектрولитлар кучли ва кучсиз бўлади.

Масалан, таркибидаги катионларини ишқорий, нейтрал ва кислотали муҳитларда алмаштира олувчи катионитлар кучли бўлади. Бундай катионитлар жумласига таркибида сульфат ва фосфор кислоталарнинг кислота қолдиқлари бўлган полиэлектрولитлар киради.

Таркибидаги водород ионларини фақат ишқорий муҳитда бошқа ионларга алмаштира олувчи катионитлар кучсиз бўлади. Бундай катионитларда карбоксил ва фенол группалар бўлиши мумкин.

Кучли ишқорий анионитлар гидроксил группаларини ҳар қандай муҳитда бошқа анионга алмаштира олади. Булар жумласига таркибида тўртламчи аммоний пиридин каби группалар бўлган анионитлар киради.

Таркибида бирламчи, иккиламчи, учламчи амин группалар ва пиридин асослари бўлган анионитлар кучсиз ионитлардир. Ионитларнинг кучи уларнинг сифими, яъни қанча миқдор ионлар алмаштира олишига қараб белгиланади. Уларнинг сифими 1 2 қуруқ ионит бириктира олувчи ионларнинг м2-эквивалент миқдори билан ўлчанади.

Ион алмаштирувчи смолалар охириги 10—15 йил мобайнида саноатнинг кўпгина соҳаларида ишлатилмоқда. Масалан, ион алмаштирувчи смолалар ёрдамида эритма ва рудалардаги қимматбаҳо ҳар хил элементларнинг (уран, олтин, кумуш ва бошқаларнинг) концентрацияси оширилади.

Ион алмаштирувчи смолалар воситасида шўр сувларни мутлақо тузсиз ҳолатга келтириш хўжаликнинг энг зарур амалий вазифаларидандир.

Ион алмаштирувчи смолалар ёрдамида медицинада дори-дармонни ҳам тозалаш мумкин. Ҳар хил алколоид ва антибиотикларни (пенициллин, стрептомицин ва бошқаларни) кўплаб ишлаб чиқариш ҳам ана шу смолалар ёрдамида йўлга қўйилди.

Гидролиз саноатида ион алмаштирувчи смолалар ёрдамида гидролизатларни органик ва аорганик қўшимчалардан тез тозалаш мумкин.

11-жадвал

Баъзи ионитлар ва уларнинг хоссалари

Тартиб номери	Формуласи	Номи ва хоссалари
1	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \\ \dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \\ -\text{O}_3\text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \quad \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \end{array}$	<p>дивинилбензол воситасида тўрсимон ҳолатга келтирилган полисульфостирол, кучли катионит</p>
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \dots - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \dots \\ \quad \quad \\ \text{COO}^- \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{COO}^- \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \dots - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \dots \\ \quad \quad \\ \text{COO}^- \quad \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{COO}^- \end{array}$	<p>дивинилбензол воситасида тўрсимон ҳолатга келтирилган полиметакрил кислота, кучсиз катионит</p>

Тартиб номери	Формуласи	Номи ва хоссалари
3	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \dots$ $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$	<p>дивинилбензол во- ситасида тўрсимон ҳолатга келтирилган поливинил пиридин, кучсиз анионит</p>
4	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{N}^+\text{BrC}_4\text{H}_9^-}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{N}^+\text{BrC}_4\text{H}_9^-}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH}_2 - \dots$ $\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{N}^+\text{BrC}_4\text{H}_9^-}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{N}^+\text{BrC}_4\text{H}_9^-}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH}_2 - \dots$	<p>дивинилбензол во- ситасида тўрсимон ҳолатга келтирилган поливинил бутилпи- ридин бромид</p>

Ион алмаштирувчи смолалар ишлатиладиган соҳалар кундан-кунга кўпайиб бормоқда.

11-жадвалда баъзи ионитларнинг формуласи, номи ва хоссалари кўрсатилган.

ВАЗИФАЛАР

1-вазифа. Полиэтиленни хлорлаш

Реактив ва асбоблар: полиэтилен (мол. оғ. 1600—2000) (20 г), хлор (баллонда), ксилол (200 мл); узунлиги 500 мм, диаметри 60 мм, барбатерли шиша най билан жиҳозланган реактор (1 дона), ареометр (1 дона), 150 ваттли симоб лампаси (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Реакторга (49-расм) 20 г полиэтилен ва 200 мл ксилол солинади. Сўнгра аралашма сув ҳаммомида суспензия ҳосил бўлгунча иситилади. Шундан кейин сув ҳаммомида 60°C гача иситилиб, найдаги барбатердан хлор ўтказилади. Хлорнинг тезлиги минутига 500 см³ бўлиши керак. Бу вақтда най симоб лампаси орқали ёритилади. 3—4 соат ўтгач, найдаги эритманинг қанча оғирлашганлиги аниқланади. Эритма солинган най-

нинг оғирлиги 15—20% ортгандан кейин хлор ўтказиш тўхтати-
либ, эритмада бирикмай қолган хлор ва хлорид кислотани
чиқариб юбориш учун ундан хлор ўрнига азот ёки ҳаво
ўтказилади. Тайёр бўлган полимер декантация усулида ажра-
тиб олиниб, спирт билан ювилади ва қуритилади.

1-топшириқ. Хлорланган полимернинг миқдори ҳисоблаб
топилсин ва ундаги хлорнинг миқдори Кариус усулида аниқ-
лансин.

2-топшириқ. Полиэтилен ва унинг хлорлан-
ган ҳосиласининг юмшаш температураси аниқлан-
син.

3-топшириқ. Полиэтилен ва унинг хлорлан-
ган ҳосилалари пардалари ҳосил қилиб, уларнинг
узилиш мустақамлиги, нисбий чўзилиши ва рек-
ристалланиш кучи аниқлансин.

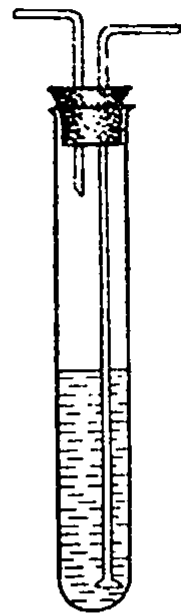
2-вазифа. Поливинилхлоридни хлорлаш

Реактив ва асбоблар: поливинилхлорид (20 г),
хлор (баллонда), тетрахлорэтан ёки хлорбензол (250 мл);
узулиги 600 мм, диаметри 50 мм, барбатерли шиша най
билан жиҳозланган реактор (1 дона), реометр (1 дона), Бюх-
нер воронкаси (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), 150 ваттли
симоб лампаси (1 дона).

Реакторга 20 г поливинилхлорид солиниб, 250 мл
тетрахлорэтан ёки хлорбензолда эритилади. Найда-
ги барбатер орқали эритмадан 1 соат давомида
хлор ўтказилади. Сўнгра реакция кетаётган ара-
лашма температураси 80°C гача чиқарилади-да, симоб лампаси
билан ёритилиб, хлор ўтказиш давом эттирилади. Эритманинг
оғирлиги 10—15% ортгандан кейин хлор ўтказиш тўхтатилади
ва эритмадан ҳаво ўтказилиб, у хлор ва хлорид кислотадан
тозаланади. Сўнгра ҳосил бўлган эритма спирт солинган идишга
қуйилади, қуйиш вақтида суюқлик аралаштириб турилади.
Ҳосил бўлган кукунсимон полимер Бюхнер воронкасида
филтрлаб олинади ва метанол билан яхшилаб ювилади.
Ювилиб бўлганлигини билиш учун охирги ювинди олиниб,
унинг устига 3 ҳисса дистилланган сув қўшилади. Шунда
метанол лойқаланмаса, демак, полимер тоза бўлади. Ювил-
ган хлорланган поливинилхлорид вакуум остида қурити-
лади.

1-топшириқ. Хлорланган полимернинг миқдори ҳисоблаб
топилсин ва ундаги хлор миқдори Кариус ёки Шифф усулида
аниқлансин.

2-топшириқ. Бошланғич ва хлорланган полимернинг эрув-
чанлиги аниқлансин.



49-расм.
Полимер-
ларни хлор-
лаш асбоби.

3-топшириқ. Хлорланган поливинилхлориднинг тахминий формуласи ёзилсин.

4-топшириқ. Бошланғич ва хлорланган поливинилхлориднинг 0,2% ли эритмасининг қовушоқлиги аниқлансин.

3-вазифа. Поливинилацетатдан гидролизлаш йўли билан поливинил спирт олиш (ишқорий усул)

Реактив ва асбоблар: поливинилацетатнинг спиртдаги 30% ли эритмаси (50 г), этил ёки метил спирт (500 мл), ишқорнинг спиртдаги эритмаси (11,25 г калий гидроксид ва 100 мл спирtdан иборат эритма); қорғич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган, 500 мл сифимли стакан (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Стаканга 11,25 г калий гидроксиднинг 100 мл спиртдаги эритмаси қуйилади. Эритмани яхшилаб аралаштириб туриб, унга томчилатма воронкадаги поливинилацетатнинг 30% ли эритмасидан 50 г қўшилади. Шу вақтда поливинил спирт секин-аста чўка бошлайди. Реакция узоғи билан 2—3 соат давом этади. Поливинил спирт чўкмаси Бюхнер воронкасида фильтрлаб олинади ва спирт билан нейтраллангунча бир неча марта ювилади. Ҳосил қилинган полимер вакуумда 30—40°C да қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган поливинил спиртнинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Полимердаги гидроксил группанинг сони Верлей усулида аниқлансин.

3-топшириқ. Реакция тенгламаси ёзилсин.

4-вазифа. Поливинилацетатдан гидролизлаш йўли билан поливинил спирт олиш (кислотали усул)

Реактив ва асбоблар: поливинилацетат (15 г) ёки поливинилацетатнинг спиртдаги 15% ли эритмаси (100 г), этил спирт (85 мл), сульфат кислота эритмаси (5 г сульфат кислота ва 20 мл спирtdан иборат эритма); уч оғизли, 250 мл сифимли, қорғич, қайтарма совутгич ва термометр билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Реакцион колбага 15 г поливинилацетат ва 85 мл спирт солинади-да, сув ҳаммомида полимер эригунча иситилади. Эритманинг устига 5 г сульфат кислотанинг 20 мл спиртдаги эритмаси қуйилади. Сўнгра эритма доимо аралаштириб турилиб (қорғич минутига 300—400 марта тезлик билан айланиши керак), сув ҳаммомида 60°C да 17 соат иситилади. Колба тубига аста-секин поливинил спирт чўка бошлайди. Майда чўкма фильтрлаб олинади ва этил спирт билан нейтраллангунча ювилади. Олинган полимер вакуумда 30—40°C да қуритилади. Агар полимер чўкмай, гель ҳолида бўлиб қолса, у сувда эритилиб, иссиқ ҳолда этил спирт ёрдами билан қайта чўктириб олинади.

1-топшириқ. Реакция схемаси ёзилсин.

2-топшириқ. Чиққан поливинил спиртнинг миқдори аниқлансин.

3-топшириқ. Полимердаги гидроксил группалар сони Верлей усулида аниқлансин.

5-вазифа. Поливинил спиртни сирка альдегид билан ацеталлаб, поливинилацеталь ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: янги тайёрланган поливинил спирт (25 г) сувсиз сирка кислотаси (47,5 г), сирка альдегид (15 г), аммиак (1% ли эритма); уч оғизли, 500 мл ҳажмли, қорғич, қайтарма совутгич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), 100°C ли термометр (1 дона).

Реакцион колбага 25 г поливинил спирт, 47,5 г сувсиз сирка кислота, томчилатма воронкага эса 15 г сирка альдегид солинади. Колбадаги аралашма температураси 0°C гача туширилиб, устига воронкадаги сирка альдегид қўйилади ва 50°C ли сув ҳаммомида 5 соат сақланади. Эритмадаги поливинилацетални чўктириш учун эритма аралаштириб турилиб, сув томзилади. Ҳосил бўлган чўкма суюқликдан декантация йўли билан ажратиб олинади-да, олдин иссиқ сув билан, кейин эса аммиакнинг 1% ли эритмаси билан ва охирида яна сув билан ювилади. Олинган полимер вакуум-шкафда 40°C да қуритилади.

1-топшириқ. Полимернинг органик эритувчиларда эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Полимер сифат жиҳатидан анализ қилинсин ва ацеталь группаларнинг миқдори аниқлансин.

3-топшириқ. Реакциянинг схемаси ёзилсин.

6-вазифа. Поливинил спиртни бутилальдегид билан ацеталлаб, поливинилбутираль ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: янги тайёрланган поливинил спирт (44 г), бутилальдегид (22 г), оксалат кислота (3 г), гептан (ёки қайнаш температураси 98–100°C бўлган бензин) (250 мл); тўрт оғизли, 500 мл сифимли, қорғич термометр, қайтарма совутгич, Дин ва Старк тутгичи билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Реакцион колбага 44 г поливинил спирт, 22 г бутилальдегид, 3 г оксалат кислота ва 250 мл гептан (ёки ароматик бирикмалари бўлмаган енгил бензин) солинади. Аралашмани сув ҳаммомида қайнагунча секин-аста иситилади. Иситиш тутгичга сув тушиши тўхтагунча давом эттирилади. Сўнгра аралашма совутилади, чўкма ҳолида ажралиб чиққан поливинилбутираль Бюхнер воронкасида филтрлаб олинади ва қайноқ сув билан нейтраллангунча ювилади. Тозаланган полимер 40°C да вакуумда қуритилади.

1-топшириқ. Реакциянинг схемаси ёзилсин.

2-топшириқ. Полимернинг органик эритувчиларда эрувчанлиги аниқлансин.

3-топшириқ. Полимер таркибидаги бутираль группалар сони аниқлансин.

7-вазифа. Поливинил спиртни сирка альдегид билан формальдегид аралашмаси ёрдамида ацеталлаб, поливинилацетальформаль ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: янги тайёрланган поливинил спирт (25 г), метанол (150 мл), сульфат кислота ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$) (0,25 г), сирка альдегид (10 г), формальдегид (10 г); уч оғизли, 500 мл ситимли, қорғич, қайтарма совутгич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), 100°C ли термометр (1 дона).

Реакцион колбага 25 г поливинил спирт, 150 мл метанол, 0,25 г сульфат кислота, 10 г формальдегид ва 10 г сирка альдегид солинади. Аралашма сув ҳаммомида 7 соат давомида 60°C гача иситилади. Эритма тез аралаштириб турилиб, ҳосил бўлган полимер сув қўшиш йўли билан чўктирилади, сўнгра олдин сув билан, кейин соданинг 10% ли эритмаси ва охирида яна сув билан нейтраллангунча ювилади. Тозаланган полимер вакуум-шкафда 40°C да қуритилади.

1-топшириқ. Поливинилацетальформалнинг органик эритувчиларда эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Полимер таркибидаги гидроксил группалар сони аниқлансин.

3-топшириқ. Полимернинг гидролизланиш коэффициенти аниқлансин.

8-вазифа. Сирка ангидрид ёрдамида поливинил спиртнинг эфирини ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: поливинил спирт (15 г), сирка ангидрид (90—115 г), натрий ацетат (сувсиз) (15 г); 250 мл ҳажмли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), ситими 500 мл ли стакан (1 дона).

Колбага 15 г поливинил спирт, 90—115 г сирка ангидрид ва 15 г сувсиз натрий ацетат солинади. Колбадаги аралашма олдин сув ҳаммомида 1—1,5 соат иситилади. Сўнгра асбест қоғоз устига қўйилиб, очиқ алангада полимер суюқлангунча қиздирилади. Олинган поливинилацетат эритмаси аралаштириб турилиб, иссиқ сув солинган стаканга қуйилади. Шундан кейин, ҳосил бўлган қовушоқ масса иссиқ сув билан ювилади. Ювинди сув нейтраллангунча ювиш давом эттирилади. Ювиб бўлинган полимер вакуум-шкафда 70°C да, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил қилинган полимердаги ацетат группаларнинг проценти аниқлансин.

2-топшириқ. Бошланғич полимер ва ҳосил қилинган поливинилацетатнинг молекуляр оғирлиги ва полимерланиш даражаси осмотик босимни ўлчаш йўли билан топилсин.

9-вазифа. Полиакрил кислота эфири ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: полиакрил кислотанинг натрийли тузи (10 г), этил бромид (10 г), этил спирт (96% ли) (50 мл) 250 мл сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), чинни фильтр (1 дона).

Колбага полиакрил кислотанинг натрийли тузидан 10 г ва 10 г этил бромид солинади. Аралашма сув ҳаммомида 3 соат (қайнагунча) қиздирилади. Сўнгра унга 50 мл этил спирт қўшиб суюлтирилади-да, чинни филтрдан ўтказилади. Ҳосил бўлган эритмага кўп миқдор сув қўйилиб, эритмадаги полимер чўктирилади ва қайноқ сув билан декантация қилинади (ювилади). Ювиш процесси то ювинди сувда бром ионлари йўқолгунча давом эттирилади. Полиакрил кислотанинг ювиб тозаланган эфири 40—50°C ли вакуум-шкафда оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

1-топшириқ. Полимернинг эфир сони аниқлансин.

2-топшириқ. Полимер сифат жиҳатидан анализ қилинсин.

10-вазифа. Полиметакрил кислота эфири ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: полиметакрил кислотанинг натрийли тузи (10 г), бутил бромид (25 г), бутилметакрилат (25 г), ацетон (50 мл); 250 мл сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), чинни фильтр (1 дона).

Колбага полиметакрил кислотанинг натрийли тузидан 10 г ва 25 г бутил бромид солинади. Аралашма сув ҳаммомида 3 соат (қайнагунча) қиздирилади. Колба совугандан кейин унга 25 г бутилметакрилат қўшиб суюлтирилади ва чинни филтлда филтрланади. Эритмага кўп миқдорда ацетон қўйилса, ҳосил бўлган полимер чўкади. Чўккан полимер суюқликдан декантация усулида ажратиб олиниб, дистилланган сув билан ювилади. Полимерни ювиш сувда бром ионлари йўқолгунча давом эттирилади. Тозаланган полимер вакуумда 40—60°C да қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил қилинган полимернинг тахминий формуласи ёзилсин.

2-топшириқ. Полимер деструкция қилиниб, бутилметакрилат олинсин ва унинг қайнаш температураси, гидролизланиш сони аниқланиб, бутилметакрилат эканлиги исботлансин.

11-вазифа. Поливинил спиртни адипин кислотанинг хлорангидриди таъсирида тўрсимон ҳолатга келтириш

Реактив ва асбоблар: поливинил спирт плёнкаси (2 г), адипин кислота хлорангидридининг пиридиндаги 10% ли эритмаси (50 мл), бензол (200 мл), ацетон (200 мл); 250 мл сифимли, оғзи қопқоқли колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Колбага 2 г поливинил спирт солиниб, унинг устига адипин кислота хлорангидридининг пиридиндаги 10% ли эритмасидан 50 мл қуйилади. Аралашма уй температурасида 5 соат сақланади. Сўнгра колбадаги полимер пленкаси Бюхнер воронкасига солиниб, олдин бензол, сўнгра ацетон билан тозалаб ювилади. Ҳосил бўлган тўрсимон ҳолатдаги поливинил спирт вакуум-шкафта 40—50°C да қуритилади.

1-топшириқ. Бошланғич ва тўрсимон ҳолатга келтирилган поливинил спиртнинг сувда эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Бошланғич ва тўрсимон ҳолатдаги полимернинг узулишга мустаҳкамлиги ва пластик чўзилиши аниқлансин.

3-топшириқ. Реакциянинг схемаси ёзилсин.

12-вазифа. Поливинил спиртни фталъ ангидрид воситасида тўрсимон ҳолатга келтириш

Реактив ва асбоблар: поливинил спирт (5 г), фталъ ангидрид (50 г), сирка кислота (15 мл), концентранган сульфат кислота (0,5 мл); 200 мл сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона), 500 мл сифимли стакан (1 дона).

Колбада 50 г фталъ ангидрид 15 мл сирка кислотада эритилади. Эритмага 95 мл сульфат кислота ва 5 г поливинил спирт солинади-да, аралашма сув ҳаммомида 2—3 соат иситилади. Колба совутилиб, ичидаги эритма 500 мл сифимли стакандаги совуқ сувга қўшилади. Стаканда ҳосил бўлган чўкма — тўрсимон ҳолатдаги поливинил спирт Бюхнер воронкасида қайноқ сув билан ювилади ва оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

1-топшириқ. Реакциянинг схемаси ёзилсин.

2-топшириқ. Тўрсимон ҳолатдаги полимернинг сувда эрувчанлиги аниқлансин.

13-вазифа. Поливинил спиртни монохлоролтингурут таъсирида тўрсимон ҳолатга келтириш

Реактив ва асбоблар: поливинил спирт (1 г), монохлоролтингурутнинг толуолдаги 5% ли эритмаси (100 мл), бензол (200 мл); 250 мл сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Колбага 1 г поливинил спирт солинади-да, унинг устига монохлоролтингурутнинг толуолдаги 5% ли эритмасидан

100 мл қўйилади ва аралашма толуолнинг қайнаш температурасида 2 соат иситилади. Сўнгра колба совутилиб, ичидаги поливинил спирт намунаси Бюхнер воронкасида филтрланади ва олдин бензол, кейин эса сув билан яхшилаб ювилади. Поливинил спиртнинг ҳосил бўлган тўрсимон намунаси вакуум-шкафта 40—50°C да қўритилади.

1-топшириқ. Реакция учун олинган ва реакция натижасида ҳосил бўлган поливинил спирт намуналарининг эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Тўрсимон ҳолатдаги поливинил спиртнинг тахминий формуласи ёзилсин.

14-вазифа. Каучукларнинг монохлоролтингугурт таъсирида вулканланиши

Реактив ва асбоблар: плёнка тарзидаги каучук (2 г), монохлоролтингугуртнинг эфирдаги 5% ли эритмаси (100 мл), эфир (300 мл); 250 мл сифимли, оғзи қопқоқли колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Колбага плёнка тарзидаги каучукдан 2 г солинади-да, унинг устига монохлоролтингугуртнинг эфирдаги 5% ли эритмасидан 100 мл қўйилади. Сўнгра колбанинг оғзи ёпилиб, аралашма уй температурасида 1 соат сақланади. Эритмадаги плёнка Бюхнер воронкасига олиниб, олдин эфир, сўнгра эса сув билан яхшилаб ювилади. Олинган каучук плёнкаси вакуум-шкафта 40—50°C да қўритилади.

1-топшириқ. Вулканланмаган ва вулканланган каучук намуналарининг нисбий ва пластик чўзилиши аниқлансин.

2-топшириқ. Реакциянинг схемаси ёзилсин.

15-вазифа. Поликапролактамни монохлоролтингугурт таъсирида тўрсимон ҳолатга келтириш

Реактив ва асбоблар: плёнка тарзидаги капрон (2 г), монохлоролтингугуртнинг тетрахлорметандаги 5% ли эритмаси (100 мл), бензол (300 мл); 250 мл сифимли, оғзи қопқоқли колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Колбага плёнка тарзидаги капрондан 2 г солиниб, унинг устига монохлоролтингугуртнинг сувсиз бензолдаги 5% ли эритмасидан 100 мл қўйилади. Колбанинг оғзи ёпилади-да, аралашма чайқатиб турилиб, уй температурасида 3 соат сақланади. Сўнгра полимер Бюхнер воронкасида олдин бензол, кейин эса сув билан яхшилаб ювилади, шундан кейин вакуум-шкафта 60—70°C да қўритилади.

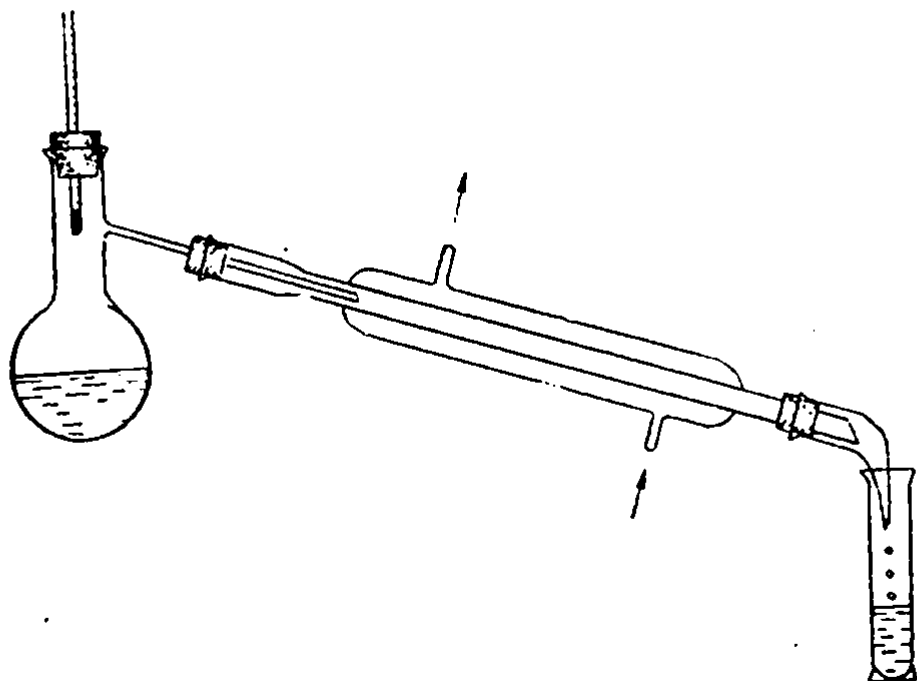
1-топшириқ. Реакция учун олинган ва реакция натижасида ҳосил бўлган капроннинг чумоли кислотада эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Тажрибадан олдинги ва тажрибадан кейинги капроннинг рекристалланиш кучи ва пластик чўзилувчанлиги аниқлансин.

16-вазифа. Полистиролни парчалаб, стирол ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: полистирол (25 г), гидрохинон (0,2 г) 100 мл сифимли, совутгич ва термометр билан жиҳозланган вакуум дистилляцион колба (1 дона).

Дистилляцион колбага майдаланган полистиролдан 25 г солинади-да, совутгичдан сув ўтказиб қўйилади (50-расм). Сўнгра колба газ горелкаси алангасида бир текис қиздирилади. Бу



50-расм. Совутгич ва термометр билан жиҳозланган дистилляцион колба.

вақтда колбадаги полистирол юмшай бошлайди. Тахминан 350°C атрофида полистирол парчалан бошлайди. Колбада ҳосил бўлган стирол буғланиб, совутгичнинг иккинчи учигадаги йиғич мензуркага ўтади. Стиролни ҳайдаб олиш колбада 3—4 г полистирол қолгунча давом эттирилади. Стирол олдин $145\text{—}155^{\circ}\text{C}$ да ҳайдалади. Одатда, реакция учун олинган 25 г полистиролдан 20 г чамаси стирол ҳосил бўлади. Сўнгра йиғич мензуркада тўпланган стирол тозаланган дистилляцион колбага солиниб, вакуумда қайтадан ҳайдалади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган стиролнинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Полистиролнинг парчаланish реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

17-вазифа. Полиметилметакрилатни парчалаб, метилметакрилат ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: полиметилметакрилат (25 г), гидрохинон (0,1 г); 100 мл сифимли, совутгич ва термометр билан жиҳозланган вакуум дистилляцион колба (1 дона).

Дистилляцион колбага 25 г полиметилметакрилат солинади-да, совутгичдан сув ўтказиб қўйилади. Сўнгра колба газ горелкаси алангасида бир текисда қиздирилади.

Тахминан 300°C атрофида колбадаги полимер юмшайди ва парчаланиб, метилметакрилат ҳосил қилади, ҳосил бўлаётган метилметакрилат эса совутгичнинг иккинчи учидаги колбага йиғилади. Полиметилметакрилатни ҳайдаш то колба остида 3—4 г қора смола қолгунча давом эттирилади. Сўнгра у дистилляцион колбага солиниб, $100\text{—}110^{\circ}\text{C}$ да қайтадан ҳайдаб олинади. Олинган 25 г полимердан, одатда, 20 г атрофида мономер чиқади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган метилметакрилатнинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Полиметилметакрилатнинг парчаланиб, метилметакрилат ҳосил қилиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

18-вазифа. Полиэфирларни гидролиз қилиш

Реактив ва асбоблар: полиэфир намунаси (ловсан) (5 г), хлорид кислотанинг 10% ли эритмаси (200 мл); 500 мл сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), электр плиткasi (1 дона).

Реакцион колбага 5 г полиэфир ва 200 мл 10% ли хлорид кислота солиб, аралашма электр плиткasiда 3—4 соат қайнатилади. Сўнгра колба совутилиб, ичидаги суюқлик тўкиб ташланади ва қолган полиэфир намунаси сув билан бир неча марта декантация усулида ювилади. Ювиш хлорид кислота тамом бўлгунча давом эттирилади (хлорид кислота қолган-қолмаганлиги лакмусли қоғоз ёки кумуш нитрат эритмаси билан текшириб кўрилади). Сўнгра полиэфир колбадан олиниб, $100\text{—}105^{\circ}$ да унинг оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади-да, анализ қилинади.

1-топшириқ. Гидролиздан олдинги ва гидролиздан кейинги полиэфирнинг қовушоқлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Гидролиздан олдинги ва гидролиздан кейинги полиэфирнинг кислота сони аниқлансин.

3-топшириқ. Полиэфир намунасининг гидролиз натижасида қанча камайганлиги аниқлансин.

19-вазифа. Полиамидларни гидролиз қилиш

Реактив ва асбоблар: полиамид намунаси (5 г), сульфат кислотанинг 25% ли эритмаси (200 мл); 500 мл сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), электр плиткasi (1 дона).

Реакцион колбага 5 г полиамид ва сульфат кислотанинг 25% ли эритмасидан 200 мл солинади. Колбадаги аралашма электр плиткasiда 3—4 соат қайнатилади. Шундан кейин колба совутилиб, ичидаги суюқлик тўкиб ташланади-да, полиамид намунаси сув билан бир неча марта ювилади. Ювиш ювиндида сульфат кислота қолмагунча давом эттирилади (ювиндида сульфат кислота бор-йўқлиги барий хлорид билан текшириб кўрилади). Полиамид намунаси $100\text{—}105^{\circ}\text{C}$ да, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади-да, анализ қилинади.

1-топшириқ. Полимер оғирлигининг гидролиз натижасида қанча камайганлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Гидролиздан олдинги ва гидролиздан кейинги полиамиднинг қовушоқликлари бир-бирига солиштирилсин.

3-топшириқ. Гидролиздан олдинги ва гидролиздан кейинги полиамиднинг кислота сонлари аниқлансин ва улар бир-бирига солиштирилсин.

20-вазифа. Полистиролга нитрогруппа киритиш

Реактив ва асбоблар: эмульсия усулида олинган полистирол (10 г), концентранган нитрат кислота, сульфат кислота ($d = 1.84 \text{ г/см}^3$); уч оғизли, 250 мл сифимли, томчилатма воронка, қорғич ва қайтарма совутғич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), стакан (1 дона), қорғич билан жиҳозланган стакан (1 дона).

Реакцион колбага 10 г полистирол солинади ва унинг v стига (0° температурада ва аралаштириб турилгани ҳолда) 80 г нитратловчи аралашма (58% нитрат кислота, 39% сульфат кислота ва 3% сувдан иборат аралашма) томчилатиб қўйилади. Аралашманинг температураси 20°C дан ошмаслиги лозим. Колбадаги полистирол бутунлай эриб кетгунча аралаштириб турилади. Ҳосил бўлган қуюқ, қовушоқ эритма таркибида 40% дан кўп сув бўлган нитратловчи аралашмага қўйилади. Бунда ажралиб чиққан полимердаги кислотани йўқотиш учун у олдин натрий гидроксиднинг 10% ли эритмаси, кейин эса сув билан нейтраллангунча ювилади.

1-топшириқ. Полимер таркибидаги нитрогруппалар миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Олинган полимернинг органик эритувчиларда эрувчанлиги аниқлансин.

3-топшириқ. Бошланғич полистиролнинг ва нитрогруппа киритилган полимернинг молекуляр оғирлиги осмометрик усулда аниқлансин.

21-вазифа. Новолаклардан фойдаланиб, катионит ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: молекуляр оғирлиги 300—500 бўлган новолак смоласи (10 г), 95% ли сульфат кислота (20 г), формалин (30 мл), натрий гидроксиднинг 1 н ли эритмаси (100 мл), хлорид кислотанинг 1 н ли эритмаси (100 мл); уч оғизли, 250 мл сифимли, қайтарма совутғич, томчилатма воронка, қорғич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), ёғ ҳаммоми (1 дона), чинни товоқча (1 дона), чинни ҳовонча (1 дона).

Реакцион колбага молекуляр оғирлиги 300—500 бўлган новолак смоласидан 10 г солинади. Новолак смоласи майдаланган бўлиши керак. Колба совутилиб, унга томчилатма воронка воцитасида 95% ли сульфат кислотадан 20 г қўшилади-да, аралаштириб турилиб, ёғ ҳаммомида 130°C гача иситилади. Бу вақтда смола кислотада батамом эриб кетади, ҳосил бўлган сульфосмола эса сувда эрийди. Колбадаги эритма уй температурасигача совутилиб, унга дистилланган сувдан 10 мл қўшилади ва яхшилаб аралаштирилади.

Колба совугандан кейин эритмага 30 мл формалин қўшилади-да, у аралаштириб турилади. Сўнгра колбадаги аралашма чинни товоқчага солиниб, термостатга жойлаштирилади. Термостат аста-секин иситилиб, температура олдин 70°C га, кейин эса 100°C га кўтарилади. Эритма шу температурада 2—3 соат сақланади. Натижада қаттиқ смола парчаси ҳосил бўлади. У товоқчадан олиниб, чинни ҳовончада майдаланади ва сув билан ювилиб, сульфат кислотадан тозаланади. Шундан кейин смола натрий гидроксиднинг 1 н ли эритмасидан 100 миллилитрига солиниб, 24 соат сақланади. Бу вақтда катионит таркибидаги эрувчан фенол эритмага ўтиб кетади. 24 соатдан кейин катионит хлорид кислотанинг 1 н ли эритмаси билан чайилади ва сув билан нейтраллангунча ювилади. Кукун ҳолидаги катионит смола уй температурасида, оғирлиги ўзгармай қолгунча қури-тилади.

1-топшириқ. Катионит смоланинг ҳажмий сифими аниқлансин.

2-топшириқ. Ҳосил бўлган катионитнинг миқдори аниқлансин.

22-вазифа. Полистиролдан фойдаланиб, катионит ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: молекуляр оғирлиги 50000 бўлган полистирол (10 г), 92% ли сульфат кислота (20 г), формалин (30 мл); уч оғизли, 250 мл сифимли, қайтарма совутгич, қорғич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), ёғ ҳаммоми (1 дона), чинни товоқча (1 дона), чинни ҳовонча (1 дона).

Реакцион колбага молекуляр оғирлиги 50000 бўлган полистиролдан 10 г солинади. Колба оғзидаги томчилатма воронкага 92% ли сульфат кислотадан 90 г қуйилади. Сўнгра колба совутилиб, унга томчилатма воронкадаги сульфат кислота томизилади. Бу вақтда колбадаги моддаларни аралаштириб туриш керак. Кислота қуйиб бўлингандан кейин аралашма ёғ ҳаммомида 210°C гача қиздирилади. Сульфостирол кўпириб кетмаслиги учун колбани аста-секин қиздириш керак. Бу вақтда полистирол бутунлай эриб кетади. Шундан кейин аралашма уй температурасигача совутилиб, унга 30 мл формалин қўшилади. Аралашма чинни товоқчага солиниб, 160°C ли термостатда 4—6 соат сақланади. Натижада бир бўлак қаттиқ смола ҳосил бўлади. Смола чинни ҳовончада майдаланади-да, сульфат кислота йўқолгунча сув билан яхшилаб ювилади. Сўнгра смола 100—110°C да оғирлиги ўзгармай қолгунча қури-тилади-да, анализ қилинади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган катионит смоланинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Катионитнинг ҳажмий сифими аниқлансин.

Катионитларнинг ҳажмий сифimini аниқлаш. 500 мл сифимли стаканга натрий гидроксиднинг 0,1 н ли эритмасидан 200 мл ва ион алмаштирувчи смоладан 1 г солинади. Аралашма уй температурасида 24 соат сақланади.

Бу вақтда, баъзан, аралашмани чайқатиб қўйиш керак. Сўнг-ра стакандаги ишқор эритмасидан пипетка билан 25 мл оли-нади (смола стакан остида қолиши керак).

25 мл эритма конуссимон колбага солиниб, индикатор иш-тирокида хлорид кислотанинг 0,1 н ли эритмаси билан нейтралла-нади. Смоланинг ҳажмий сифими қуйидаги формуладан ҳисоб-лаб топилади:

$$x = \frac{(a - b) \cdot n \cdot v}{g} \text{ мг/экв/г}$$

бу формулада:

a — стакандан титрлаш учун олинган натрий гидроксид миқ-дори (бу тажрибада 25 мл), мл ҳисобида;

b — натрий гидроксидни нейтраллашга сарф бўлган хло-рид кислота миқдори, мл ҳисобида;

n — стакандаги натрий гидроксиднинг концентрацияси (бу тажрибада 0,1 н ли);

v — натрий гидроксид эритмасининг умумий ҳажми, мл ҳисобида;

g — тажриба учун олинган смола миқдори, г ҳисобида.

БЕШИНЧИ БОБ

ЦЕЛЛЮЛОЗА ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ

Табиий юқори молекуляр моддалар орасида глюкозанинг чизиқли полимери бўлган целлюлоза алоҳида ўрин тутди. Табиий органик моддаларнинг ҳаммаси ичида миқдор жиҳатидан энг кўпи целлюлозадир, у ер юзидаги барча ўсимлик ҳужайраларининг асосий қисмини ташкил этади. Целлюлоза дарахт ва бошқа ўсимликларда ўзга моддалар билан бирга учрайди ва уларнинг таркибида оғирлик жиҳатидан 60 процентчани ташкил этади. Целлюлозанинг энг тозаси пахта толасида бўлиб, толанинг 90% ва ундан ортиқ қисмини ташкил этади. Таркибида кўп миқдорда целлюлоза бўлган барча ўсимликлар халқ хўжалигида катта аҳамиятга эга. Улардан каноп, жут, зиғир каби ўсимликлар ҳам техникада кўп ишлатилади. Техникада целлюлозага бўлган эҳтиёж кун сайин ортиб бормоқда; ҳозирги вақтда бутун дунёда йилига 60 млн. тоннага яқин целлюлоза ишлаб чиқарилмоқда. Асосан дарахтларни, қисман эса қамиш, похол, сомон ва бошқаларни қайнатиш усулида ажратиб олинаётган целлюлоза бутун ер юзида ишлаб чиқарилаётган целлюлозанинг қарийб 70 процентини ташкил этади. Ишлаб чиқарилган целлюлозанинг асосий қисми химиявий жиҳатдан ўзгартирилмай, қоғоз ва тола ишлаб чиқаришга сарфланади. Лекин унинг озгина қисми химиявий усулларда ҳар хил пластмассалар, локлар, плёнкалар ва сунъий толалар тайёрлашда ишлатилади.

Ҳозирги вақтда целлюлоза химиявий усулларда ўзгартирилиб, янги полимер моддалар ҳосил қилиш кенг ривожланмоқда ва, шунинг учун, целлюлоза полимер моддалар химияси ва технологияси соҳасида ишлаётган олимларнинг диққатини ўзига жалб қилмоқда.

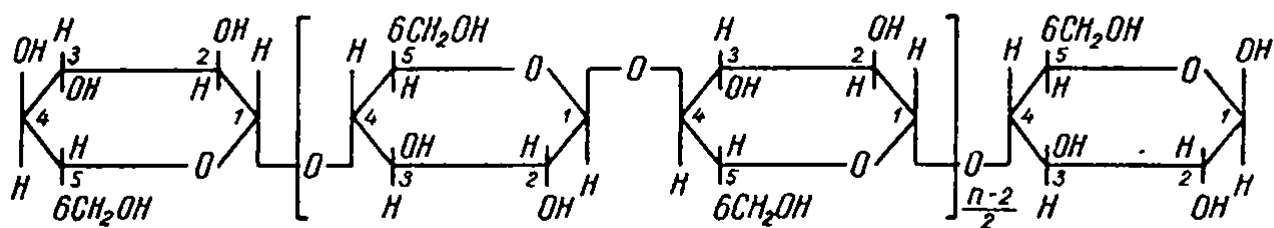
Целлюлозанинг химиявий тузилиши. Бутун дунё олимлари целлюлоза молекуласини 100 йил давомида бадиққат текшириб, унинг тузилишига оид бир неча масалани ҳал қилдилар. Унинг тузилишини аниқлаш учун қуйидагиларни:

а) целлюлозани ҳосил қилган мономерни (элементар звенони) ва целлюлоза макромолекуласининг тузилишини;

б) целлюлозанинг молекуляр оғирлиги ва полидисперслигини;

в) макромолекулаларнинг шаклини билиш керак эди.

Бу масалаларни ҳал қилиш учун целлюлоза бир қатор химиявий усуллар (деструкция, эфир олиш, гидролиз қилиш, эритиш) ва физик-химиявий усуллар (рентген нурлари, электрон микроскоп, инфрақизил нурлар ва бошқалар) ёрдамида узоқ вақт текширилди. Бу усуллар ёрдамида целлюлоза молекуласининг химиявий таркиби ва тузилиши аниқланиб, чизиқли бу мураккаб макромолекуланинг формуласи топилди. Сўнгги вақтларда целлюлоза лабораторияларда ҳар хил биокатализаторлар (ферментлар) иштирокида жуда мураккаб биохимиявий усуллар билан олинади. Олинган барча натижаларга асосланиб, целлюлоза макромолекуласининг формуласини мана бундай ифодалаш мумкин:



Формуладан кўриниб турибдики, целлюлоза молекуласи фақат глюкозадан иборат. Тўғрироқ қилиб айтганда, у глюкопираноза ангидридидир. Целлюлозанинг таркиби шу моддadan иборат эканлигини исботлаш қийин эмас. Агар целлюлоза минерал кислоталарнинг кучли эритмаларида эритилса, эритилган целлюлоза миқдорига нисбатан олганда 100% миқдорда тоза α -глюкоза ҳосил бўлади. Целлюлоза макромолекуласининг ҳар бир элементар звеносидаги гидроксил группаларни ҳар хил спирт ва кислоталар билан реакцияга киритиб, мураккаб ва оддий эфирлар ҳосил қилиш мумкин. Макромолекуладаги ҳамма гидроксил группалар реакцияга киришиб, эфир ҳосил қилганда ҳар бир элементар звенога учта эфир группа тўғри келади. Ҳозир бу учта группанинг биринчи, учинчи ва олтинчи углерод атомларидаги гидроксил группалар ҳисобига ҳосил бўлиши ҳам маълум (углерод атомларининг номерлари формулада кўрсатилган). Ҳар бир элементар звенодаги учта гидроксил группанинг биттаси олтинчи углерод атомига боғланган бўлиб, бирламчи гидроксил группани ташкил этади. Қолган иккита гидроксил группа эса иккинчи ва учинчи углерод атомларида жойлашган ва, шунинг учун, иккиламчи гидроксил группалардир. Глюкоза ангидридида учта гидроксил группа бўлгани учун, макромолекуладаги глюкоза цикл ҳолидадир, чунки глюкоза ангидриди чизиқли ҳолда бўлганда, унда бешта гидроксил группа бўлиши керак эди. Бундан ташқари, целлю-

лозанинг ҳар хил эфирлари олинганда, ҳамма вақт глюкоза қолдиғида энг кўпи билан учта эфир группа ҳосил бўлади. Демак, целлюлоза молекуласидаги глюкозада учта гидроксил группа бор ва элементар звено ҳолидаги қолдиқ пиран форми ташкил этади. Глюкоза биринчи ва бешинчи углерод атомларидаги гидроксил группаларнинг ўзаро реакцияга киришуви ва сув ажралиб чиқиши ҳисобига цикл ҳосил қилади. Натижада кислород атоми иштирокида амилен-оксид боғи ҳосил бўлиб, у углерод атомларига нисбатан 1—5-ҳолатда туради. Формулага қарасак, молекулада элементар звеноларнинг ўзаро ацеталь боғлари воситасида бирикканлигини ва бу боғларнинг глюкоза ангидридидаги углерод атомларига нисбатан 1—4-ҳолатдалигини кўрамиз. Ҳақиқатан ҳам целлюлозани гидролиз қилиш натижасида ҳосил бўлган маҳсулотларни ўрганиш юқоридаги фактни тасдиқлайди. Целлюлозанинг формуласидан молекула охиридаги α -глюкоза қолдиғида альдегид группа борлигини ҳам кўриш мумкин. Бу группаларнинг соини одатдаги альдегидларга хос химиявий реакциялар ёрдами билан аниқланса бўлади. Масалан, улар ишқорий муҳитда йод билан оксидланиб, карбоксил группага айлантирилади ва сарфланган йод миқдорига қараб альдегид группаларнинг сони топилади. Макромолекуладаги барча элементар звенолар ўзаро β -глюкозид боғлари билан бириккан. Целлюлозани гидролиз қилиш натижасида ҳосил бўлган ва икки глюкоза молекуласи қолдиғидан тузилган модда таркибида β -глюкозид боғлари бўлиши исботланган. Целлюлозанинг макромолекуласини ҳосил қилувчи элементар звенолар орасидаги амилен-оксид боғларнинг мустаҳкамлиги тахминан бир хилдир. Бу факт ҳам целлюлозани гомоген шароитда гидролиз қилиш усули билан аниқланган. Органик, моддаларнинг классификацияси жиҳатидан олганда, целлюлоза углеводлар қаторига, тўғрироғи, полисахаридлар деб аталувчи юқори молекуляр углеводлар қаторига киради. Ўсимлик ва ҳайвонот дунёсида бундай полисахаридларнинг жуда кўплиги анчадан бери маълум. Масалан, глюкоза тирик организмларда ҳар хил ферментлар иштирокида целлюлозага эмас, балки крахмалга айланади. Барча полисахаридлар глюкоза қолдиқларидан таркиб топган бўлиб, молекулаларидаги элементар звеноларнинг ҳар хил тарзда бирикканлиги жиҳатидан бир-биридан катта фарқ қилади. Бу ҳол уларнинг химиявий таркиби бир хил бўлишига қарамай, хоссаларининг катта фарқ қилишига сабаб бўлади. Масалан, крахмал ва ламинарин иссиқ сувда яхши эрийди. Целлюлоза эса сувда асло эримайди. Бу хоссаларнинг ҳаммаси кўриб ўтилган полисахаридларнинг тузилиши билан чамбарчас боғлиқдир.

Целлюлозанинг молекуляр оғирлиги. Целлюлозанинг ва целлюлоза эфирларининг молекуляр оғирлигини, бошқа полимерники каби, химиявий ва физик-химиявий усуллар билан

аниқлаш мумкин. Бу усуллар, умуман, барча полимер моддалар учун татбиқ этиладиган усуллардан фарқ қилмайди. Аммо целлюлоза ўзининг бир қатор хоссалари (органик эритувчиларда эримай, ҳар хил комплекс эритувчиларда эриши ва молекуляр оғирлигининг тез ўзгара олиши) жиҳатидан бошқа полимерлардан фарқ қилади; целлюлозанинг молекуляр оғирлиги ўзига хос усуллар билан аниқланади.

Химиявий усуллар. Целлюлозанинг формуласига назар ташласак, унинг охиридаги элементар звенолардаги биринчи углерод атомида битта альдегид группа борлигини кўрамиз. Макромолекула узунлашган сари, целлюлоза намунасидаги альдегидларнинг сони камайиб боради. Ана шу альдегидларнинг сонини аниқлаб, целлюлозанинг молекуляр оғирлигини топиш мумкин. Бу усулларда топилган молекуляр оғирлик ўртача ададий молекуляр оғирлик бўлади. Молекуляр оғирлик альдегид группалар сонини асосан икки усул билан, яъни йод сони ва мис сонини аниқлаш йўли билан топилади.

Физик-химиявий усуллар. Целлюлоза, кўпчилик синтетик полимерлар ва баъзи полиозларга ўхшаш, қутбланган ёки қутбланмаган эритувчиларда эриш хусусиятига эга эмас. Молекуляр оғирликни аниқлашнинг барча физик-химиявий усуллари модданинг эрувчанлик хоссасига асосланганидан, целлюлозанинг молекуляр оғирлигини топишда бир қанча қийинчиликларга дуч келинади. Целлюлозани эритувчи энг кўп тарқалган моддалардан бири мис-аммиак реактиви бўлиб, у мис амингидратнинг аммиакли эритмасидан иборатдир. Баъзан, целлюлозани эритиш учун концентрланган фосфат кислотадан ҳам фойдаланилади. Сўнгги йилларда целлюлоза учун бир неча янги эритувчилар топилди. Буларнинг ичида энг муҳимлари— баъзи бирикмаларнинг аммонийли тўртламчи тузлари кенг кўламда ишлатиладиган бўлди. Масалан, тетраэтиламмоний гидроксиди, тетрабензиламмоний ёки диэтилдибензиламмоний асослари шулар жумласидандир. Аммо бу эритувчи моддаларнинг ҳаммаси (мис-аммиак реактивидан бошқалари) ёғоч ва бошқа ўсимликлар целлюлозасинигина эрита олади ва, шунинг учун, уларда пахта целлюлозасини эритиб бўлмайди, чунки пахта целлюлозаси ва, айниқса, пахта толаси молекуляр оғирлигининг анча катта эканлиги билан бошқа целлюлозалардан фарқ қилади. Мис-аммиак реактиви эса целлюлозанинг ҳар қандай турини ҳам эрита олади. Целлюлозанинг органик кислоталар билан ҳосил қилган мураккаб эфирлари, спиртлар билан ҳосил қилган оддий эфирлари кўпчилик органик бирикмаларда эрийди ва, шу сабабли, уларнинг молекуляр оғирликларини аниқлаш унчалик қийин бўлмайди. Шунинг ҳам айтиш керакки, бундай эфирлар ҳосил қилишда реакцияга киришувчи минерал кислоталар ва ишқорлар таъсирида қисман деструкция содир бўлиб, целлюлозанинг полимерланиш даражаси камайиши мум-

кин. Шунга қарамасдан, целлюлозани олдин эфирга айлан-тириб, сўнгра уни оддий эритувчида эритиш ва молекуляр оғирлигини топиш усули фанда ва технологияда кенг кўламда татбиқ этилмоқда. Целлюлоза эфирлари молекуляр оғирлигининг ўртача ададий қийматини аниқлашда осмотик босим усули кўпроқ қўлланилади. Бунинг учун целлюлоза эфири айрим фракцияларга ажратилиб, ҳар бир фракция эритмасининг осмотик босими аниқланиши лозим.

Вискозиметрия усули. Илмий лабораторияларда ва химия заводларида целлюлоза ҳосилаларининг молекуляр оғирлиги, одатда, вискозиметрия усули билан аниқланади ва шу усулда полимернинг ўртача вазний, молекуляр оғирлиги топилади. Бундай усул воситасида молекуляр оғирликни ҳисоблаш учун полимернинг паст концентрацияли эритмаларининг нисбий ва солиштирама қовушоқлигини аниқлаш кифоя.

Полимернинг қовушоқлигини аниқлашда тажрибанинг барча шартлари ўзгармаслиги ва, айниқса, кислороддан тозалаш муҳим аҳамиятга эгадир, чунки полимернинг эришида ва унинг қовушоқлигини аниқлашда кислород целлюлоза молекулаларига таъсир қилиб, уни парчалайди ва олинган натижаларни сохталаштиради. Шунинг айтиб ўтиш керакки, целлюлозанинг ацеталь боғлари оксидланиш реакциясига карбозанжирли ва гетерозанжирли полимерлар боғларига қараганда анча тез киришади. Юқорида айтилганидек, целлюлозани эритувчи модда сифатида мис-аммиак реактиви, концентранган фосфат кислота ва тўртламчи аммонийли асослар ишлатилади. Целлюлозанинг эфирларини эритиш учун обдан тозаланган ва сувдан бошқа эритувчилар, жумладан, метилен хлорид, ацетон, спирт ва бошқалар ишлатилади. Агар целлюлоза намуналарининг полимерланиш даражаси 300 дан кам бўлса, у ҳолда, улар 8—10% ли ишқорда эрий олади ва, шу тўғрисида, солиштирама қовушоқликни ишқорий эритмада ҳам аниқлаш мумкин бўлади. Полимернинг молекуляр оғирлиги қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$M_v = \frac{\eta_{\text{сол}}}{K_m \cdot c}$$

бу формулада:

M_v — ўртача молекуляр оғирлик;

$\eta_{\text{сол}}$ — солиштирама қовушоқлик;

K_m — Штаудингер константаси (целлюлоза учун $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$);

c — полимернинг концентрацияси.

Целлюлоза ва унинг ҳосилалари концентрацияси 0,2% дан ошмаслиги лозим. Баъзи илмий мақсадлар учун целлюлоза ҳосилаларининг молекуляр оғирлигини топишда ультрацентрифуга асбобларида седиментацион мувозанат усулидан ҳам фойдаланилмоқда. Целлюлоза эфирларининг молекуляр оғирлигини

ҳисоблаб топишда, сўнгги йилларда, оптик усуллардан, айниқса, нур ёйиш усулидан фойдаланиш яхши натижалар берди. Бироқ, юқорида келтирилган барча усулларда бир қанча нуқсонлар борки, улар целлюлозанинг ҳар қандай ҳосилалари молекуляр оғирлигини топишга имкон бера олмайди ва аниқ натижалар олиш учун баъзи константаларни билишни талаб этади.

Целлюлозанинг ва целлюлоза эфирларининг полидисперслиги. Целлюлоза ва унинг эфирлари ҳам, бошқа синтетик ҳамда табиий полимерлар каби, полидисперс, яъни ҳар хил полимерланиш даражасига эга бўлган фракциялардан таркиб топган моддалардир. Полимердаги полидисперслик хусусиятини аниқлаш уларнинг механик ва физик хоссалари сабабини тушунтириш учун катта аҳамиятга эга. Целлюлозанинг ва целлюлоза эфирларининг полидисперслигини аниқлаш учун фракцион чўктириш ёки фракцион эритиш усулларидан фойдаланилади. Полимернинг фракцияларга ажратиш усуллари мукамал баён этилганлиги учун, бу ерда уларни такрорлаб ўтirmаймиз.

Целлюлозанинг структураси. Одатда, целлюлозанинг икки хил структурада бўлиши аниқланган: табиий целлюлоза ва гидрат целлюлоза.

Гидрат целлюлоза табиий целлюлозадан қуйидаги усуллар билан олиниши мумкин:

1. Табиий целлюлозани эритиш, сўнгра эритмадан қайта чўктириш.

2. Табиий целлюлозага ишқорларнинг концентрланган эритмалари таъсир эттириб, ҳосил бўлган ишқорий целлюлозани парчалаш.

3. Табиий целлюлозанинг карбон кислоталари билан эфирини ҳосил қилиб, ҳосил бўлган мураккаб эфирларни гидролизлаш.

4. Табиий целлюлоза намуналарини механик усулларда янчиш.

Гидрат целлюлоза термини бундан бир неча йил илгари нотўғри тушунилар, яъни унинг гигроскопик хоссаси табиий целлюлозаникидан кўра ортиқроқ бўлганидан унда сув молекулалари бор, деб тахмин қилинар эди. Сўнгги йилларда гидрат целлюлоза билан табиий целлюлоза орасида химиявий таркиб жиҳатидан ҳеч қандай фарқ йўқлиги ва уларнинг структурасигина ҳар хил эканлиги аниқланди. Бундай икки тур целлюлоза структуралари орасидаги фарқ, асосан, қуйидагилардан иборат. Биринчидан, табиий целлюлозадан гидрат целлюлоза олиш усуллари макромолекулалараро таъсир этувчи водород боғларининг камайишига асосланган. Демак, гидрат целлюлоза макромолекулаларидаги водород боғлари табиий целлюлозаникига қараганда анчагина кам ва, шунинг

учун у ғовакроқ бўлиб, бу ҳол унинг химиявий хоссаларига ҳам таъсир этади. Гидрат целлюлоза ва унинг эфирлари химиявий реакцияларга киришиш ва эрувчанлик каби хоссалари жиҳатидан табиий целлюлозадан анча юқори туради. Шунинг ҳам айтиш керакки, гидрат целлюлозани ҳар хил органик суюқликларда, жумладан, глицеринда қиздириш йўли билан унинг структурасини яна табиий целлюлоза структурасига келтириш мумкин.

Саноатда, айниқса, пухта ва ўта пухта целлюлоза толалари ишлаб чиқаришда полимернинг структурасини ҳар хил усуллар билан ўзгартириш олиш муҳим аҳамиятга эгадир. Целлюлозанинг тузилиши ва структураси тўғрисидаги барча илмий натижалардан қуйидагича умумий бир хулоса чиқариш мумкин:

1. Целлюлозанинг макромолекуласи цикланган глюкопираноза қолдиқларидан иборат бўлиб, 1—4-углерод атомлари ўзаро β -ацеталь боғлар билан бириккан. Целлюлозанинг макромолекулаларида юқори даражали ассиметрия хусусияти бўлиб, бу молекулалар чизиқли шаклда учрайди. Аммо макромолекулаларнинг бундай шаклини ташқи кучлар таъсир эттириб ўзгартириш мумкин.

2. Табиий целлюлозанинг молекуляр оғирлиги жуда катта бўлиб, айрим намуналарининг, жумладан, пахта целлюлозасининг молекуляр оғирлиги 2 млн., каноп ва рамийники — 5 млн. га етади. Барча целлюлоза намуналари, келиб чиқишидан қатъи назар, полидисперслик хусусиятига эга, яъни ҳар хил узунликдаги макромолекулалар аралашмасидан иборат.

3. Целлюлоза макромолекулалари орасидаги ўзаро таъсир ҳар хил боғланишлар натижасида вужудга келади. Масалан, гидроксил группаларнинг ўзаро таъсири, биринчидан, кам энергияли таъсир кучлари натижасида амалга ошса, иккинчидан, водород боғлари ёрдамида ҳам вужудга келади. Бундай водород боғларининг кўп ёки оз бўлиши целлюлоза ва унинг ҳосилаларининг эрувчанлигига, реакцияга кириша олиш хусусиятига катта таъсир этади.

Целлюлозани ҳар қандай химиявий ва физик усуллар билан қайта ишлаш ундаги водород боғларини камайтиришдан иборат.

Табиий целлюлозани гидрат целлюлозага ва, аксинча, гидрат целлюлозани табиий целлюлозага айлантириш мумкин. Юқорида келтирилган барча далиллар целлюлозанинг химиявий ва физик хоссаларини ўрганишда катта аҳамиятга эгадир.

Пахта целлюлозаси. Пахта толаси целлюлозадан тузилган нозик капилляр найча бўлиб, унинг устки қисми юпка смола пардаси билан қопланган. Бу парда жуда оз миқдорда бўлса ҳам целлюлозадан ва, асосан, целлюлоза билан бирга учрайдиган моддалар, ёғ-мум бирикмалардан таркиб топган.

Чигит ҳар хил узунликдаги целлюлоза толалари билан қопланган; бу толалар узунлигига қараб, бир неча мақсадларда ишлатилади.

Узунлиги 20—40 мм гача бўлган толалар тўғридан-тўғри тўқимачилик саноатида, ундан калтароқлари, айниқса, 2—10 мм гача узунликдагилари (линт ва делинт) химиявий хом ашё сифатида ишлатилади. Булардан целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирлари олиш мумкин.

Линт ва делинтнинг химиявий таркиби пахтаникидан фарқ қилмайди, аммо уларнинг ичида чигит қолдиқлари ва ҳар хил минерал қўшимчалар бўлади.

Пахта толасида целлюлозанинг миқдори 96% гача боради ва, шунинг учун, пахта билан целлюлоза сўзлари бир хил тушунчали сўзлар сифатида ишлатилиб келмоқда.

Пахта целлюлозаси таркибидаги қўшимчаларнинг миқдори толанинг етилганлик даражасига боғлиқдир. Масалан, целлюлоза толаси қанчалик етилган бўлса, унда қўшимча моддалар миқдори шунчалик кам бўлади ва уларни тозалаш шунчалик осонлашади.

Ҳар хил қўшимчалардан ишқор эритмалари воситасида тозаланган пахта линти тутунсиз портловчи моддалар, нитроцеллюлоза локлари, пластмассалар, ацетат ва мис-аммиак толалари тайёрлашда кўп ишлатилади. Пахта линтига ишқор эритмалари билан ишлов бериш натижасида у қўшимчалардан тозаланибгина қолмай, балки ундаги молекулалараро таъсир этувчи водород боғлари қисман камаяди, шу туфайли унинг этерефикация реакциясига кириш хусусияти ошади.

Химия заводларига келтирилган пахта линти толалари, аввало, механик қўшимчалардан ва чангдан тозаланади, сўнгра ишқорнинг 1,5% ли эритмаси билан 3—10 атмосфера босим остида 3—6 соат қайнатилади. Бу вақтда толаларнинг намланиш даражаси бир текис бўлиши учун унга совун каби ювувчи моддалардан 0,1—0,2% қўшиш яхши натижалар беради.

Шу йўсинда қайнатилган намуналар гипохлорид ёки водород пероксид ёрдамида оқартирилади.

Қайнатиш ва оқартириш натижасида пахта толаси таркибидаги пектин, пентозан, ёғ, мум ва оқсил моддалар миқдори жуда камайиб кетади, чунки оқсил моддалар ишқорий эритмада ва юқори температурада парчаланиб, эритмага ўтади.

Ёғ ва мум ҳам гидролизланиб, сувда эрийдиган бўлиб қолади.

Ишқорий эритмага паст молекуляр полиозалардан пентозанлар, гексозанлар ва полиурон кислоталар ҳам ўтади. Натижада пахта линти анча тозаланади.

Масалан, қайнатилмаган линтнинг таркибида 90—91% целлюлоза бўлса, қайнатилгандан сўнг унинг миқдори 98—99% га етади. Шунини ҳам айтиш керакки, қайнатиш вақтида атмосфера

Кислороди таъсирида ва ишқорий муҳитда целлюлоза қисман парчаланеди, яъни унинг полимерланиш даражаси озроқ камаяди. Температуранинг кўтарилиши, ишқор концентрациясининг ортиши ва қайнатишнинг узоқ давом эттирилиши целлюлозанинг полимерланиш даражасини анча камайтириб юборади.

Худди шунга ўхшаш, целлюлозани оқартириш процессида ҳам гипохлорид ва водород пероксид таъсирида оксидланиш реакциялари боради. Бу реакциялар ҳам целлюлозанинг полимерланиш даражасини камайтиради ва реакцияга кириш хусусиятини оширади.

Ёғоч целлюлозаси. Химия саноатида сунъий тола, тутунсиз порох, лок ва плёнкалар ишлаб чиқаришда ёғоч целлюлозаси пахта линтидан кўра кўпроқ ишлатилади. Ёғоч целлюлозаси мўл ва арзон бўлиб, сифат жиҳатидан пахта линтидан қолишмайди, шунинг учун у энг керакли химиявий хом ашё манбаига айланди.

Ёғочнинг ўзи эса, пахтага қараганда жуда мураккаб бўлиб, целлюлоза, лигнин, пентозан, гексозан, смола, минерал модда ва бошқалардан таркиб топган. Ёғочнинг таркибида целлюлозанинг миқдори 45 — 50% га, лигниннинг миқдори 20 — 30% га боради, қолганлари эса целлюлозанинг йўлдош моддаларидан иборат. Демак, ёғочда целлюлозадан ташқари, бир неча хил қўшимча моддаларнинг борлиги ёғочдан целлюлоза ажратиблиш технологиясини такомиллаштирилишига сабаб бўлди. Ёғоч целлюлозаси олиш учун нина баргли дарахтлар кўпроқ ишлатилади, чунки уларда целлюлозанинг миқдори бошқа дарахтлардагига қараганда кўп бўлади.

Одатда, заводга келтирилган ёғоч ходалчалар пўстлоқдан тозаланиб, майдалаш машиналарида қипиққа айлантирилади. Қипиқ 300 — 400 м³ сифимли қозонларга солиб қайнатилади; қипиқ қайнатилганда ёғочдаги лигнин ва бошқа қўшимчалар ажралиб чиқади.

Целлюлозада қолган айрим қўшимчалар уни оқартириш процессида тамоман ажралиб чиқади. Ёғочдан целлюлоза ажратиблиш усули, ишлатиладиган реагентларга қараб, бир неча хил бўлиши мумкин.

Саноатда сульфит, сульфат, натрон усуллари билан целлюлоза ажратиблишдан кўп фойдаланилади. Булардан бошқа бир неча усуллар, жумладан, хлор-ишқор, нитрат кислота ва органик эритувчилар воситасида целлюлоза ажратиблиш усуллари фақат лабораториялардагина қўлланилади.

Сульфат усулига биноан, ёғоч қипиқларига кальций бисульфид эритмаси билан ишлов берилади.

Одатда, қайнатилган суюқлик таркибида 1,5 — 2,5% гача боғланган ва 3 — 6% гача боғланмаган олтингугурт ангидриди бўлади. Қипиқ 4 — 5 атм босим ва 125 — 150°С температурада

10 — 15 соат қайнатилади. Бунда лигнин сульфат кислота билан бирикиб, лигносульфон кислоталарни ҳосил қилади. Лигносульфон кислоталарнинг кальцийли тузлари суюқликда эриб, эритмага ўтади. Бундай шароитда баъзи йўлдош полиозалар гидролизланиб, паст молекуляр маннозаларга айланиб, эритмага ўтади.

Қипиқ қайнатилиб бўлгандан сўнг, ажратиб олинган суюқлик сульфит шеллаки дейилади; унинг таркибида лигносульфон кислоталарнинг кальцийли тузлари, манноза, галактоза, глюкоза, ксилоза, сирка ва чумоли кислоталар, метанол ва бир қанча органик моддалар бўлади. Сульфит шеллакидаги полиозалар моллар учун ем ачитқиси сифатида ва спиртлар олиш учун, лигносульфон кислоталар эса хом териларни ошлаш учун ишлатилади. Иккинчи асосий усуллардан бири натрон усулидир. Бу усулга биноан, ёғоч қипиғи 6 — 8 атм босим остида ишқорнинг 6 — 8% ли эритмасида 150 — 180° С температурада 6 соат қайнатилади.

Сарф қилинган ўювчи натрий миқдори олинган целлюлоза миқдорининг 16 — 22 процентини ташкил этади.

Қипиқ натрон усули билан қайнатилганда ундаги лигнин ишқорий эритмада эрийди, гемицеллюлозалар эса оксидланиш реакциялари натижасида парчаланиб, чумоли, сут ва бошқа кислоталарга айланади.

Аммо қайнаётган суюқликка ўтган органик моддалар, одатда, ажратиб олинмайди, чунки ундаги ишқорни қайтариб чиқариш учун барча суюқлик буғлатилади ва ҳосил бўлган қуйқа — натрий карбонат қиздирилади. Шу тартибда сарфланган натрий гидроксид натрий карбонат тузи орқали қайта олинаётган вақтда ундаги органик моддалар иссиқдан парчаланиб, учиб кетади. Целлюлозани ёғочдан ажратиб олишнинг муҳим усулларидан бири сульфат усулидир.

Бу усул натрон усулидан шу билан фарқ қиладики, сарфланган натрий гидроксид натрий сульфат орқали қайтариб олинади. Қайнатиш суюқлиги таркибида, сульфат усулига биноан, натрий гидроксид, натрий карбонат, натрий сульфид, натрий сульфит ва оз миқдорда натрий сульфат бўлади.

Целлюлозани натрон ва сульфат воситасида ажратиб олиш усули кўпроқ бир йиллик ўсимликлар поясини, айниқса, қамиш ва сомонни қайнатишда қўлланилади.

Бошқа усуллар ичида целлюлозани ўсимликлардан ажратиб олишда қўлланиладиган хлор-ишқор усули эътиборга сазовордир. Бу усулда ўсимлик тўқималари аввал хлорланади, ҳосил бўлган хлор-лигнин моддалари эса 6 — 8% ли ишқорий эритмада қайнатиш йўли билан эритиб олинади. Шунга ўхшаш усуллардан бири нитрат кислота ёрдамида целлюлоза ажратиб олиш усулидир. Қипиққа нитрат кислотанинг 7 — 10% ли эрит-

маси қўшиб қайнатилганда ундаги лигнин оксидланади ва паст концентрацияли ишқорларда эрийдиган бўлиб қолади.

Шуни ҳам айтиш керакки, бу усулда лигниндан бошқа қўшимчалар ҳам ажралиб чиқади; целлюлоза эса тоза ҳолда ажратиб олинади.

Юқорида айтилган усуллардан ташқари, ёғочдан целлюлоза ажратиб олишда спирт ва фенолдан ҳам фойдаланиш мумкин, чунки улар кислота муҳотида лигнинни эрита олади.

Спиртларнинг кислота муҳотида ёғочга таъсир этиш сабабини қуйидагича тушунтириш мумкин:

Минерал кислоталар ёғочни парчалаб, ундаги целлюлоза ва лигнин орасидаги химиявий боғларни узади, узилган боғлар эса спиртлар билан бирикиб, оддий эфирлар ва ацеталлар ҳосил қилади. Ҳосил бўлган бу моддалар реакцияга киришаётган спиртларда эрийди ва шу йўсинда ажратиб олинади.

Бу мақсадлар учун бир атомли, кўп атомли спиртлар, феноллар, диоксан ва бошқа моддалар ишлатилади. Аммо шуни қайд қилиб ўтиш керакки, юқорида кўрсатилган усуллардан ҳеч қайсиси целлюлозани барча қўшимчалардан тамомила тозалашга, яъни химиявий тоза целлюлоза олишга имкон бера олмайди.

Шунинг учун ҳам химия саноатида ишлатиладиган целлюлозанинг ҳаммаси анализга топширилиб, таркибидаги қўшимчалар миқдори аниқланади. Шундан кейингина целлюлозанинг қайси соҳаларда химиявий хом ашё бўла олиши белгиланади. Масалан, ацетилцеллюлоза олиш учун целлюлоза жуда тоза бўлиши керак, нитроцеллюлоза ва локлар тайёрлаш учун эса целлюлозанинг жуда тоза бўлиши шарт эмас.

Химиявий қайта ишлаш учун тайёрланган целлюлозанинг сифати қуйидаги кўрсаткичлар билан ифодаланади:

1. α -целлюлоза миқдори.
2. β ва γ -целлюлоза ёки гемицеллюлоза миқдори.
3. Лигнин миқдори.
4. Ёғ ва смолалар миқдори.
5. Кул миқдори.
6. Целлюлозанинг паст концентрацияли мис-аммиакдаги эритмасининг қовушоқлиги.
7. Полидисперслик.

Бу кўрсаткичларни алоҳида кўриб ўтамиз.

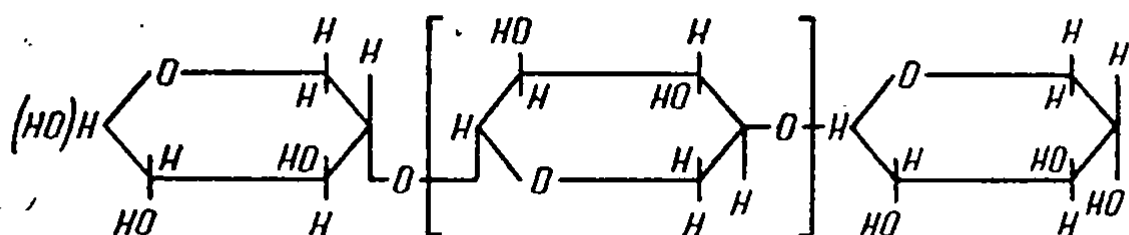
Целлюлозанинг 20° С да натрий гидроксиднинг 17,5% ли эритмасида эримайдиган қисми α -целлюлоза деб аталади.

α -целлюлозанинг миқдорини аниқлаш учун целлюлоза намунасига натрий гидроксид билан ишлов берилгандан сўнг филтрланади ва дистилланган сув билан бир неча марта ювилади, шундан кейин қуритилиб, оғирлиги аниқланади.

Ишқорий эритмага ўтган қисмдаги гемицеллюлозаларнинг миқдори аниқланади. Гемицеллюлозанинг молекуляр оғирлиги унча катта бўлмайди, гемицеллюлоза сувда бўкади ёки эрийди ва суюлтирилган кислоталар иштирокида осон гидролизланади, концентрацияси 17,5% ли ишқорда батамом эрийди.

Гемицеллюлоза қаторига беш элементдан иборат циклик тузилишдаги монозалардан (ксилоза, арабинозадан) таркиб топган пентозанлар (ксилан, арабан), олти элементдан иборат циклик тузилишдаги монозалардан (манноза, галактоза, урон кислоталардан) таркиб топган гексозанлар (маннан, галактан, пектинлар) ва арабоксилоза, галактоманнан, арабогалактан каби аралаш полиозлар киради.

Энг кўп тарқалган пентозанлардан бири ксилан полиозидир. Ғўзапоя, шелуха, сомон ва шу қабилар таркибида ксиланнинг миқдори 40% га етади. Ксилан формуласи қуйидагича ифодаланади:



Ксилан натрий гидроксиднинг 8% ли эритмасида яхши эрийди, хлорид кислотанинг 2% ли эритмасида осон гидролизланади. Агар ҳосил бўлган ксилоза хлорид кислотанинг 12% ли эритмасида қайнатилса, дегидратация процесси бўлади ва фурфурол ажралиб чиқади.

Пентозанларнинг бундай шароитда гетероциклик альдегидга, яъни фурфуролга айланиши процессидан гидролиз заводларида фурфурол олишда, лабораторияларда эса пентозанларнинг миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

Ўсимликлар таркибига кирувчи гемицеллюлозанинг саноатда катта аҳамияти бор. Масалан, пентозанларни гидролиз қилиш натижасида пентозалар олинади. Пентозалар катализатор иштирокида гидридланса, беш атомли спирт—пентитлар ҳосил бўлади. Улар саноатда глицерин каби гликоллер ўрнида ишлатилади. Худди шунингдек, гексозанлардан гексозалар ҳосил қилиб, уларни сорбит ва маннит каби кўп атомли спиртларга айлантириш мумкин. Бу спиртлардан фойдаланиб, ҳар хил мономерлар, кислоталар, ачитқилар ва бошқалар олинади.

Леккин целлюлозадан (пахта момифи, сульфат целлюлозадан) фойдаланиб, сунъий тола ва эфирлар ҳосил қилиш процессида гемицеллюлозанинг иштирок этиши олинган янги полимерларнинг хоссаларини ёмонлаштириб юборади.

Шунинг учун барча целлюлозалардан эфирлар ҳосил қилиш олдидан бу қўшимчалар қайнатиш йўли билан ювиб ташлана-

ди ва тайёр целлюлоза таркибидаги пентозанлар, гексозанлар ҳамда полиурон кислоталар миқдори аниқланади.

Гемицеллюлозалар миқдорини аниқлаш учун α -целлюлоза аниқлангандаги фильтрат калий бихромат воситасида оксидланиб, сўнгра ортиб қолган калий бихромат Мор тузи ёрдамида титрлаш йўли билан аниқланади. Одатда, гемицеллюлозанинг умумий миқдоридан ташқари, β ва γ -целлюлозалар ҳам аниқланади.

Гемицеллюлозанинг ишқорий эритмасидан сирка кислота воситасида чўктириб олинган полиозалар фракцияси β -целлюлоза деб аталади.

Гемицеллюлозанинг ишқорий эритмада сирка кислота воситасида чўкмаган қисми γ -целлюлоза деб аталади.

Гемицеллюлозанинг таркибида бир неча полиозалар аралашмаси, жумладан, гексозанлар, пентозанлар бўлиб, уларнинг полимерланиш даражаси 150 дан камдир.

β -целлюлозанинг полимерланиш даражаси 50 — 150 гача, γ -целлюлозанинг полимерланиш даражаси эса 50 дан кам бўлади.

ВАЗИФАЛАР

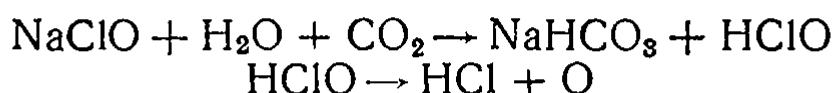
1-вазифа. Пахта момиғини тозалаш

Реактив ва асбоблар: пахта момиғи (50 г), натрий гидроксиднинг 1% ли эритмаси (500 мл), натрий гидроксиднинг 0,1% ли эритмаси (3000 мл), канифоль ёки ОП-10 (7 г), 0,2 процентли актив хлорли натрий гипохлорит эритмаси (2000 мл), хлорид кислотанинг 1% ли эритмаси (1000 мл), натрий бисульфатнинг 2% ли эритмаси (1000 мл); ҳар хил тешикли элаклар (1 набор), 3 л сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба (1 дона), электр плиткаси (1 дона), кальций хлорид солинган най (1 дона).

Оғирлиги 40 — 50 г бўлган пахта момиғи олдин шелуха ва бошқа механик аралашмалардан тозаланади. Пахта момиғида кўп миқдорда чанг, тупроқ ва қум бўлгани учун, ҳар хил элакларда яхшилаб эланади. Лекин толаларга аралашган тупроқ ва қум заррачаларидан бу усулда тамомила тозалаб бўлмайди. Шунинг учун у қайноқ сув билан икки-уч марта ювилади ва шимилган сув сиқиб ташланади. Шу йўсинда тайёрланган тола 3 л сифимли, юмалоқ тубли колбага солинади ва унинг устига натрий гидроксиднинг 1% ли эритмаси (1 г пахта момиғига 30 мл эритма) қуйилади. Момиқни яхшироқ тозалаш учун эритмага 5 — 7 г канифоль ёки сирт таранглигини камайтирувчи ОП типидagi модда қўшилади.

Сўнгра колба электр плиткаси устига ўрнатилиб, аралашма 4 — 5 соат қаттиқ қайнатилади. Ҳаводаги кислород таъсирини камайтириш учун, совутгичнинг иккинчи учига кальций хлорид солинган най уланади. Аралашма қайнаган вақтда иш-

қор эритмаси секин-аста қорайиб боради ва қайнатишнинг охирида тўқ қўнғир тусга киради. Қайнатиш тамом бўлгач, колбадан совутгич олиб қўйилиб, ундаги қайноқ суюқлик тўкиб ташланади. Шундан кейин колбадаги қайнатилган момиқ натрий гидроксиднинг 0,1 % ли эритмаси билан 4 — 5 марта чайилади. Момиқни тозалашдаги бундан кейинги процесс уни оқартиришдан иборат бўлиб, бунинг учун колбадаги 50 г момиқ устига таркибида 0,2 процентли актив хлор бўлган натрий гипохлорит эритмасидан 1 л қўйилади. Бунинг натижасида момиқ таркибидаги баъзи қўшимчалар оксидланиб, эритмага ўтади. Момиқни оқартириш процесси эритмадаги натрий гипохлоритнинг парчаланишидан ҳосил бўлган кислород таъсири остида боради. Реакциянинг схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин.



Лекин бундай усулда тозаланган целлюлоза ҳали ҳам сарғиш бўлади. Бу сарғиш тусни йўқотиш учун у сув билан бир неча марта ювилиб, устига хлорид кислотанинг 1 % ли эритмасидан 1 л қўйилади ва шиша таёқча билан 15 — 20 минут аралаштириб турилади. Бу вақтда целлюлоза таркибида қолган анорганик моддалар, айниқса, кул ҳосил қилувчи ҳар хил тузлар эритмага ўтади. Сўнгра кислота эритмаси тўкиб ташланади ва целлюлоза сув билан нейтраллангунча ювилади. Лекин бундай целлюлозага ҳали анчагина хлор ионлари ютилган бўлади, уларни йўқотиш учун колбадаги целлюлоза натрий бисульфатнинг 2% ли эритмаси ва дистилланган сув билан бир неча марта ювилади. Сўнгра қўлга резина қўлқоп қийиб олинади-да, целлюлозадаги сув сиқиб ташланади, шундан кейин у оқ қоғоз устига ёйилиб, олдин 50 — 70°C да, охирида эса 105°C да, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади. Пировардида ҳосил бўлган тоза целлюлозанинг миқдори аниқланади. (одатда, 80 — 85% чамаси тоза целлюлоза чиқади).

1-топшириқ. Олинган целлюлозанинг мис сони аниқлансин.

2-топшириқ. Тоза целлюлозадаги α -целлюлоза миқдори аниқлансин.

3-топшириқ. Момиқдаги ва тозаланган целлюлозадаги кул миқдори бир-бирига солиштирилсин.

2-вазифа. Қипиқдан целлюлоза олиш

Реактив ва асбоблар: ёғоч қипиғи (3 г), 3% ли нитрат кислота (60 мл), натрий гидроксиднинг 3% ли эритмаси (60 мл); 200 мл сифимли стакан (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Стаканга 3 % ли нитрат кислотадан 60 мл, 3 г чамаси ёғоч қипиғи солинади-да, аралашма 1 соат қайнатилади. Сўнг-

ра стакандаги кислота эритмаси тўкиб ташланиб, целлюлоза бор намуна Бюхнер воронкасига солинади ва 50 мл чамаси қайноқ сув билан 4—5 марта ювилади. Сўнгра у яна стаканга солиниб, устига натрий гидроксиднинг 3 % ли эритмасидан 60 мл қуйилиб, 1 соат қайнатилади. Охирида ишқор эритмаси тўкиб ташланиб, олинган целлюлоза қайноқ сув билан нейтраллангунча ювилади ва 105°С да, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади. Одатда, олинган целлюлоза миқдори бошланғич намуна миқдорининг 40—43 процентини ташкил этади.

1 - то п ш и р и қ. Олинган целлюлозанинг мис-аммиак эритмасида эрувчанлиги аниқлансин.

2 - то п ш и р и қ. Олинган целлюлозадаги лигнин миқдори аниқлансин.

а) Целлюлозада учрайдиган ёғ, мум ва смолалар миқдорини аниқлаш

Маълум намликдаги 5 г чамаси майдаланган целлюлоза ёки пахта толаси дихлорэтан билан ювилган фильтр қоғозига ўралиб, сокслет экстракторига солинади. Сокслет экстрактори остидаги колбага экстракторнинг ҳажмидан 1,5—2 ҳисса кўпроқ ҳажмда дихлорэтан қуйилиб, сув ҳаммомида иситилади. Экстракция 5—6 соат давом эттирилиб, целлюлоза таркибидан эриб тушган ёғ, мум ва смолалар эритмаси маълум оғирликдаги иккинчи колбага қуйилади. Сокслет колбаси дихлорэтан билан чайилиб, чайинди ҳам эритмага қўшилади. Сўнгра колбадаги эритувчи ҳайдаб олинади ва қолган моддалар 100°С да, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади. Целлюлозадаги ёғ, мум ва смолалар миқдори қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{a-b}{c} \cdot 100$$

бу формуладан:

a — колбанинг ёғ, мум ва смола билан биргаликдаги оғирлиги, г ҳисобида;

b — бўш колбанинг оғирлиги, г ҳисобида;

c — намунанинг мутлақо сувсиз ҳолдаги оғирлиги, г ҳисобида.

б) Пахта момигининг тозалик даражасини аниқлаш

100 мл сиғимли стаканга 3—5 г пахта момиги ва 10 мл химиявий тоза концентрланган сульфат кислота қуйилади. Момик шиша таёқча воситасида кислота билан аралаштирилиб, аралашма бир жинсли ҳолга келтирилади. Момик кислотада эригач, унга 500 мл дистилланган сув қуйилади ва эритма яхшилаб аралаштирилиб, эримаган моддалар стакан тагига

чўккунча шундай қолдирилади. Чўкма ўзгармас оғирликка келтирилган шиша воронкадан филтрланиб, нейтраллангунча сув билан ювилади ва 100 — 105°C чамаси температурада, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади. Момиқдаги чет аралашмалар миқдори қуйидагича ҳисоблаб топилади:

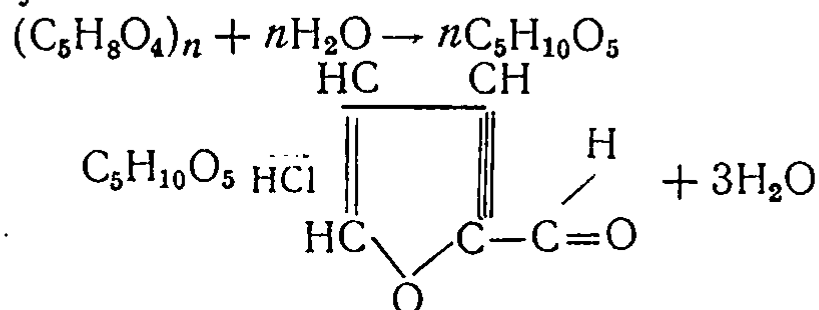
$$x = \frac{a - b}{c} \cdot 100$$

бу формулада:

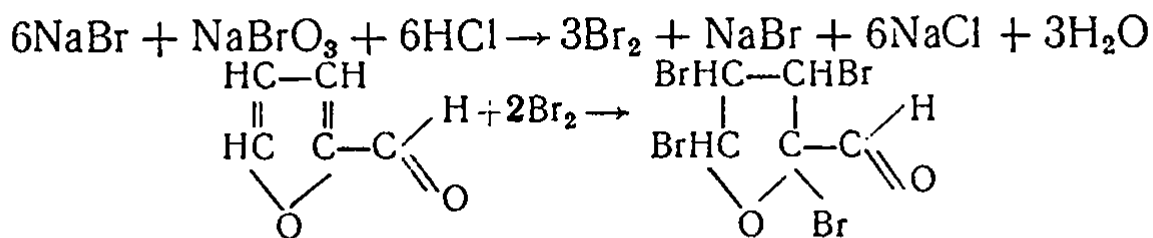
- a — воронканинг эримаган моддалар билан биргаликдаги оғирлиги, г ҳисобида;
- b — бўш воронканинг оғирлиги, г ҳисобида;
- c — момиқ намунасининг оғирлиги, г ҳисобида.

в) Целлюлозадаги пентозанлар миқдорини аниқлаш

Пентозанларни аниқлаш целлюлозанинг 12 % ли хлорид кислотата гидролизланиб, пентозалар ҳосил қилиши, пентозаларнинг эса ўз таркибидаги сувни ажратиб чиқариб, фурфуролга айланиш процессига асосланган. Реакция схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Олинган фурфурол миқдорини бромид-бромат эритмаси ёрдамида аниқлаб, сўнгра пентозанлар миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин. Фурфуролни аниқлашнинг бромид-бромат усулининг эритмадаги бром билан реакцияга киришига асосланган. Эритмадаги бромид-бромат аралашмасида бўлган бром хлорид кислота воситасида ажратилади:



Бромид-бромат эритмасининг 1 литрида 13,9 г натрий бромид 2,5 г натрий бромат бўлади. Эритмада реакцияга киришмай, қолган бром эса калий йодид билан қуйидаги реакцияга киришади:



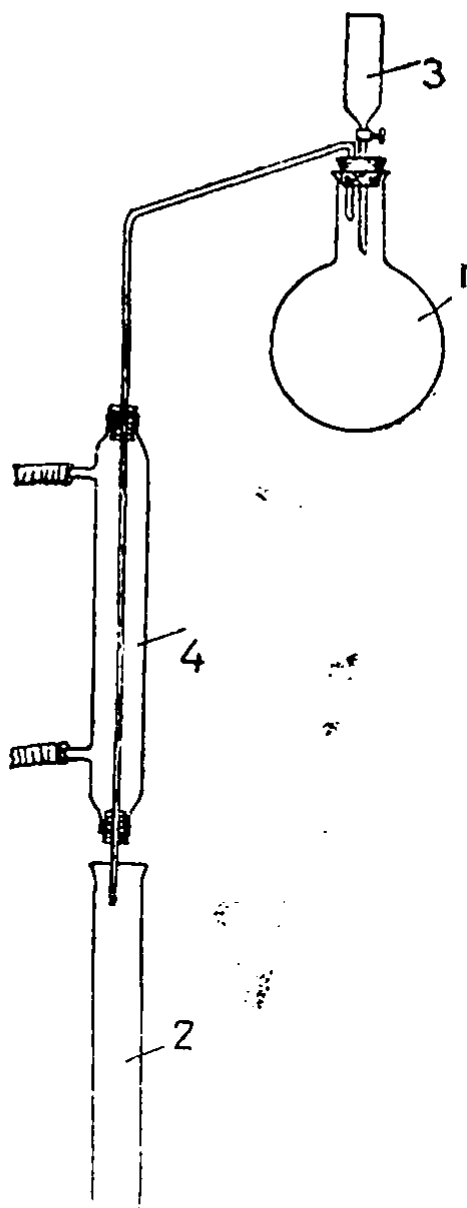
Ажралиб чиққан йод натрий гипосульфит эритмаси билан титрланиб аниқланади. Гипосульфит эритмасининг контрол ва

асосий тажрибалардаги йодни титрлашга сарфланган миқдорлари айирмасидан эритмадаги фурфурол миқдори аниқланади. Тажрибанинг бориши: 2 г чамаси целлюлоза намунаси майдаланиб, махсус ҳайдаш асбобининг колбаси (1) га солинади (51-расм). Колбага хлорид кислотанинг 12 % ли эритмасидан 30 мл ва 20 г ош тузи қўшилади. Колба қум ҳаммомига қўйилиб, аралашма ҳар 10 минутда цилиндр (2) га 30 мл суюқлик оқиб тушадиган тарзда қайнатилади. Колбага эса ҳар 10 минутда воронка (3) орқали хлорид кислотанинг 12 % ли эритмасидан 30 мл қўйиб турилади. Шу йўсинда цилиндр (2) га 300 мл суюқлик ҳайдаб олинади. Фурфуролнинг колбадан тўла ҳайдалган-ҳайдалмаганлиги анилин ва сирка кислота шимдирилган қоғоз ёрдамида аниқланади. Бунинг учун фильтр қоғоз янги ҳайдалган 1 мл анилин ва сирка кислотанинг 10 % ли 10 мл эритмаси билан ҳўлланади. Бу фильтр қоғоз асбобдаги совутгич (4) дан тушаётган суюқликка текканда, қизғиш тусга кирса, колбадаги барча фурфурол ҳайдалиб тамомланган бўлади.

Цилиндрдаги суюқлик 500 мл сиғимли ўлчов колбасига қўйилади ва цилиндр 12 % ли хлорид кислота билан икки марта чайилиб, колба белгисигача тўлдирилади. Ўлчов колбасидан 200 мл эритма конуссимон колбага солиниб, унинг устига 20 мл бромид-бромат эритмаси қўйилади. Колбанинг оғзи ёпилиб, у қоронғи жойда 1 соат сақланади-да, эритма устига калий йодиднинг 10 % ли эритмасидан 10 мл қўшилади. Колбанинг оғзи яна ёпилиб, қоронғи жойда 5 минут сақланади. Сўнгра эритмадан ажралиб чиққан йод натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида крахмалнинг 0,5 % ли эритмасидан 2—3 мл қўйилади. Одатда, контрол тажриба сифатида хлорид кислотанинг 12 % ли эритмасидан 200 мл олинади.

Целлюлозадаги пентозанларнинг миқдори қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{96,08(a-b) \cdot 500 \cdot 1,88}{4 \cdot 10 \cdot 1000 \cdot C \cdot 200} \cdot 100$$



51-расм. Фурфуролни аниқлаш асбоби.

бу формулада:

- a — гипосульфит 0,1 н ли эритмасининг контрол тажрибада эритмани титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;
- b — гипосульфит 0,1 н ли эритмасининг фурфуролли эритмани титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;
- c — олинган целлюлозанинг мутлақо сувсиз ҳолдаги оғирлиги, *г* ҳисобида;
- 1,88 — фурфуролни пентозанларга айлантириб ҳисоблаш коэффиценти (арабан учун 2,07 га, ксилан учун эса 1,68 га тенг).

г) α -Целлюлоза миқдорини аниқлаш

200 *мл* сиғимли стаканга 3 *г* чамаси целлюлоза солиниб, унга 20°C да натрий гидроксиднинг 17,5 % ли эритмасидан 45 *мл* қуйилади. Целлюлозага ишқор билан бундай ишлов бериш мерсеризация дейилади. Стакандаги целлюлоза шиша таёқча ёрдамида 3—4 минут аралаштирилади-да, 20°C ли термостатда 45 минут сақланади. Сўнгра стаканга 20°C ли дистилланган сувдан 45 *мл* қуйилади ва таёқча билан 1—2 минут аралаштирилиб, 1-номерли шиша филтрдан ўтказилади. Шиша филтрни ишлатишдан олдин тортиб кўриш лозим. Бундай ишқорий целлюлоза (25 *мл*) натрий гидроксиднинг 9,5 % ли 25 *мл* эритмаси билан 3 марта ювилади ва охирида дистилланган сув билан нейтраллангунча (бу фенолфталеин билан аниқланади) чайилади. Дастлабки 500 *мл* ювинди гемицеллюлоза миқдорини аниқлаш учун сақланади. Чайилган α -целлюлоза 100—105°C да, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади ва унинг миқдори қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{a - b}{c} \cdot 100$$

бу формулада:

- a — шиша филтър билан α -целлюлозанинг оғирлиги, *г* ҳисобида;
- b — шиша филтърнинг оғирлиги, *г* ҳисобида;
- c — целлюлозанинг мутлақо сувсиз ҳолдаги оғирлиги, *г* ҳисобида.

д) Гемицеллюлоза миқдорини аниқлаш

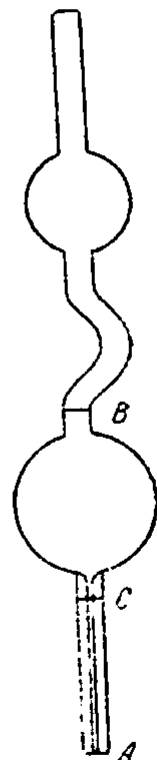
250 *мл* сиғимли конуссимон колбага α -целлюлозани аниқлашда ишлатилган ишқорий филтратдан 50 *мл*, концентрланган сульфат кислотадан 20 *мл* ва калий бихромат эритмасидан 10 *мл* (1 *л* эритмада 20 *г* калий бихромат бўлиши керак) қуйилади. Аралашма пуфакчалар ҳосил бўлган пайтдан бошлаб, 5 минут қайнатиб совутилгандан сўнг, ундаги ортиқча калий бихромат Мор тузи эритмаси билан титрланади. Мор тузи эритмасининг таркиби бундай: 1 *л* эритмада 160 *г* $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ва 10 % ли 5 *мл* сульфат кислота. Мор тузининг эритмани титрлаш учун сарфланган 50 *мл* эритмаси

1 г калий бихроматга ёки 0,1375 г гемицеллюлозага эквивалентдир.

Эритмани титрлашда индикатор сифатида қизил қон тузининг 0,2% ли эритмаси ишлатилади. Лекин у эритмага қўшилмайди. Қизил қон тузи Мор тузи билан қўшилиб, кўк рангли эритма ҳосил қилади. Бунинг учун қизил қон тузи эритмасидан чинни идишга томизилиб, унинг устига титрланаётган эритмадан томчилатиб турилади. Титрланаётган эритмадан томизилганда қизил қон тузи кўк тусга кирса, титрлаш тамомланган бўлади.

е) Целлюлоза вискозаси ва целлюлоза мис-аммиак эритмаларининг қовушоқлигини аниқлаш

Қовушоқликни аниқлаш учун таркибида 1 % целлюлоза бўлган вискозали ва мис-аммиакли эритмалар тайёрланади. Қовушоқлик 52-расмда кўрсатилган пипеткасимон вискозиметрда $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ да ўлчанади. Целлюлоза эритмаси солинган идиш ичига вискозиметр А нуқтасигача туширилади ва эритма вискозиметрга резина най воситасида сўриб чиқарилади. Эритма вискозиметр устки шарининг ярмигача чиқиши керак. Эритмали вискозиметр термостатда 5 минут сақлангач, унинг капилляридан эритманинг оқиб тушиш вақти ўлчанади. Эритманинг ҳар бир оқиш вақти бир неча марта такрорланади. Целлюлоза эритмасининг қовушоқлигини аниқлаш учун қуйидаги тенгламадан фойдаланилади:



52-расм. Пипеткасимон вискозиметр.

$$\eta = k \cdot t \cdot d$$

бу тенгламада:

k — вискозиметр константаси;

t — эритманинг оқиш вақти, *сек* ҳисобида;

d — эритманинг солиштирма оғирлиги, г/см^3 ҳисобида (мис-аммиакли эритма учун $d=0,97$, вискозали эритма учун эса $d=1,057$).

Вискозиметр константаси қовушоқлиги маълум бўлган суюқликларнинг оқиш вақтини ўлчаш йўли билан топилади, бунинг учун, кўпинча, химиявий тоза сульфат кислота ишлатилади. Қуйида ҳар хил концентрацияли сульфат кислотанинг қовушоқлигини кўрсатиб ўтамиз:

20°C да сульфат кислотанинг концентрацияси, % ҳисобида	49,98	62,67	75,05	87,76
Қовушоқлик, 20° С да, миллипуаз ҳисобида	37,7	66,2	148,0	259,0

Вискозиметр константаси қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$\kappa = \frac{\eta}{t \cdot d}$$

бу формулада:

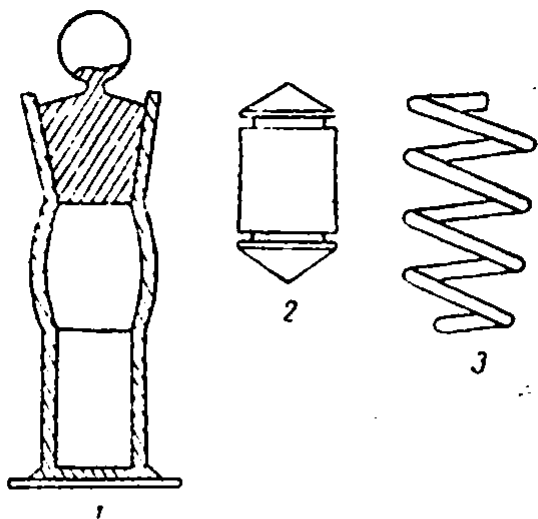
η — ишлатилган сульфат кислотанинг қовушоқлиги (жадвалда келтирилган), миллипуаз ҳисобида;

t — сульфат кислотанинг капиллярдан оқиш вақти, *сек* ҳисобида;

d — сульфат кислотанинг солиштирма оғирлиги, $г/см^3$ ҳисобида.

Целлюлозанинг 1 % ли вискозали эритмасини тайёрлаш

100 *мл* сиғимли стаканга 1,5 г целлюлоза ва натрий гидроксиднинг 18,5% ли эритмасидан 22,5 *мл* солинади-да, стакан оғзи соат ойнаси билан ёпилиб, $25 \pm 0,2^\circ C$ да 1 соат давомида мерсеризация қилинади. Ҳосил бўлган ишқорий целлюлоза сувсиз оғирлигининг 3,4 ҳиссаси баравар оғирликкача сиқилиб, эритмадан ажратилади. Ажратиб олинган целлюлоза шиша пластинка устида қисгичлар билан яхшилаб титилади-да, 250 *мл* сиғимли шиша идишга солиниб, унинг устига ҳар 1 г целлюлозага 0,6 г ҳисобидан углерод сульфид солинади. Бекитилган идиш $25 \pm 2^\circ C$ ли термостатга қўйилиб, 5 соат сақланади (ҳар соатда идиш 1 минут чайқатиб турилиши лозим). Натижада, целлюлозанинг ксантогенат эфири ҳосил бўлади. У натрий гидроксиднинг 4 % ли эритмасида эритилади (ҳар 1 г сувсиз целлюлозага 100 *мл* ишқор эритмаси олинади). Ксантогенатнинг ишқорда эриши 20 соат давом этади. Эришнинг охириги даврида идиш ҳар 30 минутда 30 секунддан чайқатиб турилса, процесс анча тезлашади.



53-расм. Целлюлозани мис-аммиак реактивда эритиш асбоби:

1 — цилиндр; 2 ва 3 — пружиналар.

Целлюлозанинг мис-аммиак реактивдаги 1 % ли эритмасини тайёрлаш

Эритма зич бекитадиган пробкали шиша цилиндрда тайёрланади. Целлюлозанинг эришини тезлатиш учун цилиндрга мис пружиналар солинади (53-расм). Цилиндрга солинадиган реактивнинг ҳажмини билиш учун, олдин унга мис пружина ва тўлатиб сув солинади. Цилиндрга қўйиладиган мис-аммиак реактивининг ҳажми ундаги сув ҳажмидан 1,5 *мл* кам бўлиши лозим. Шундан кейин целлюлозанинг 1 % ли эритмаси

тайёрлаш учун зарур бўлган намуна миқдори ҳисоблаб топилади:

$$g = \frac{100 \cdot v}{(100 - w)}$$

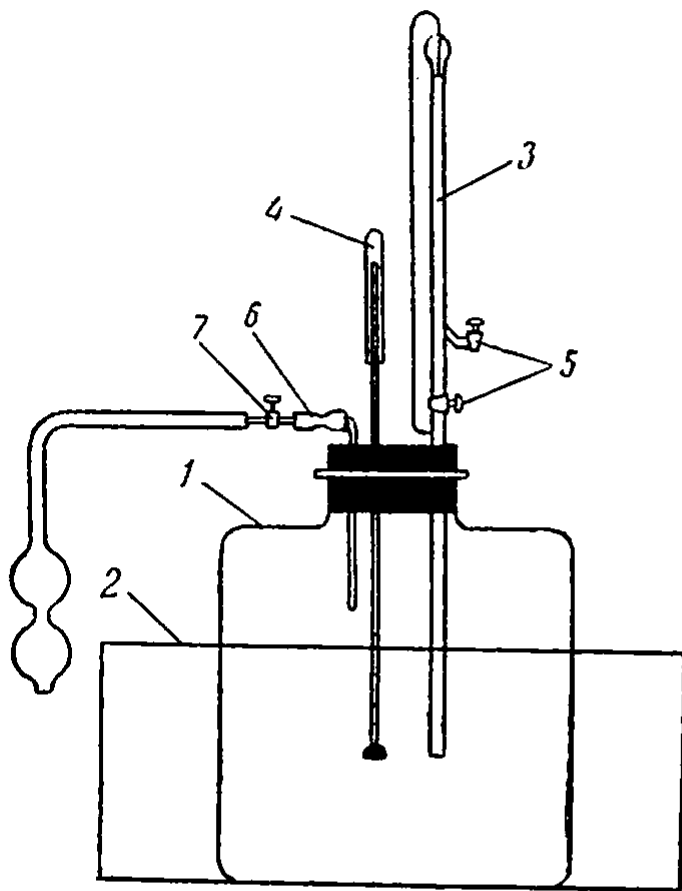
бу формулада:

g — целлюлозанинг оғирлиги, g ҳисобида;

w — целлюлозанинг намлиги, % ҳисобида;

v — намунани эритишга сарф қилинган мис-аммиак реактивининг миқдори, *мл* ҳисобида.

Сўнгра қуруқ цилиндрга мис пружина ва целлюлоза намунаси солинади. Унинг устига автоматик бюретка (54-расм) воситасида мис-аммиак реактиви қуйилади. Цилиндрнинг оғзи маҳкам ёпилиб, қўлда 1—2 минут чайқатилади. Сўнгра у чайқатиш асбобига ўрнатилиб, батамом эригунча аралаштирилади. Целлюлозани эритиш учун ишлатиладиган мис-аммиак реактиви таркибида 1,3 % мис, 15 % аммиак, 0,2 % сахароза ва 0,7 % натрий гидроксид бўлиши керак (қуйида мис-аммиак реактиви тайёрлаш усулини келтириб ўтамыз).



54-расм. Мис-аммиак реактивининг автоматик бюреткаси:

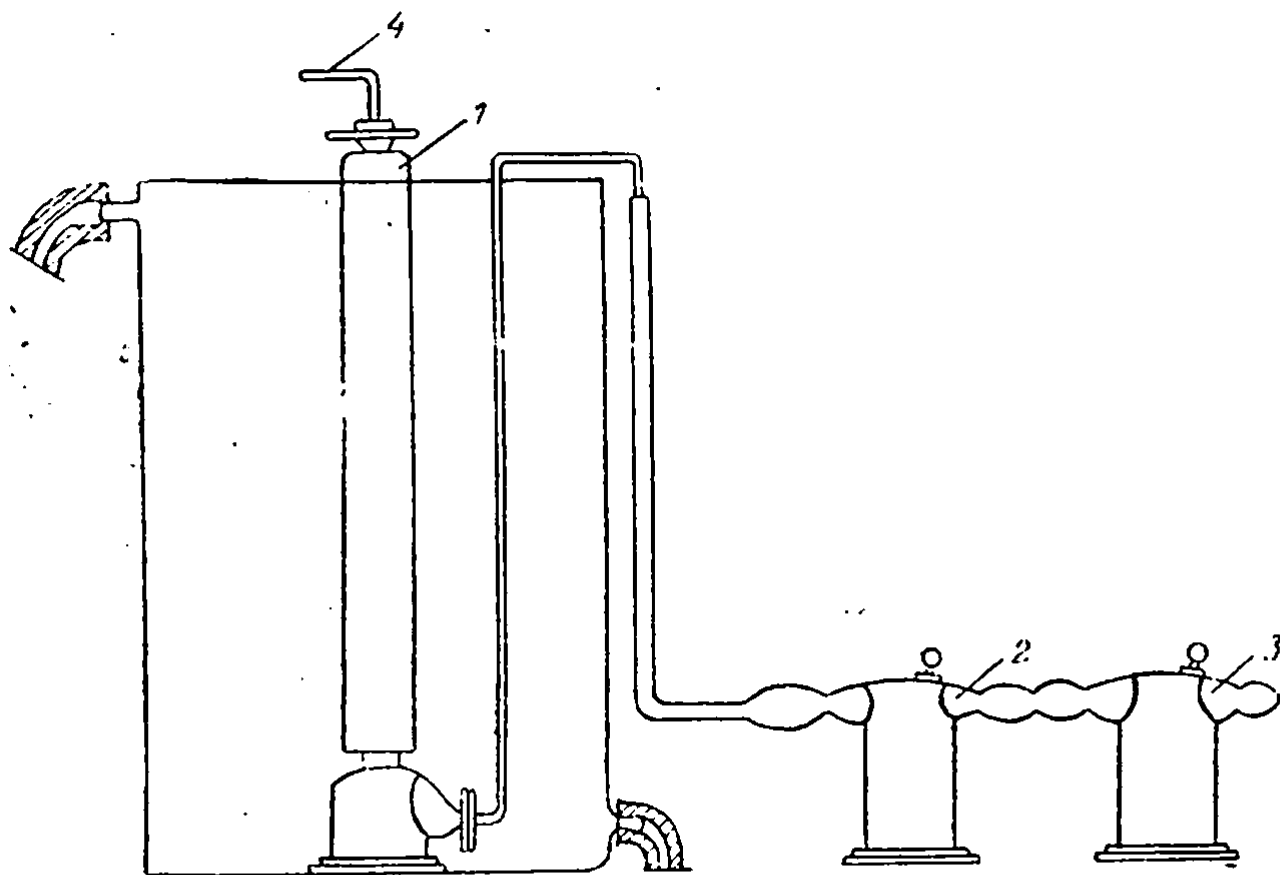
1 — эритмали идиш; 2 — термостат; 3 — автоматик бюретка; 4 — термометр; 5 — жўмрақлар; 6 — ҳаво йўли; 7 — уч йўлли жўмрақ.

Мис-аммиак реактиви тайёрлаш

Мис-аммиак реактиви тайёрлаш учун, тозаланган қизил мис ишлатиш керак. Агар мис ифлос бўлса, у оғзи маҳкам ёпиладиган шиша идишга солиниб, устига нитрат кислотанинг 30 % ли эритмаси қуйилади. Аралашма яхши чайқатилиб, нитрат кислота тўкиб ташланади ва мис совуқ сув билан узоқ вақт ювилади. Натижада миснинг усти тозаланadi. Мис-аммиак реактиви 55-расмда кўрсатилган асбобда тайёрланади. Колонка (1) нинг 2/3 қисмигача майдаланган тоза мис солиниб, аммиакнинг 25—27 % ли эритмасидан мисни кўмадиган миқдорда қуйилади. Аммиакнинг таркибида 0,2 % сахароза бўлиши керак. Колонка билан туташган идиш (2) га аммиакнинг концентрланган эритмаси ва иккинчи идиш (3) га натрий гидроксиднинг 40 % ли эритмаси солинади. Колонканинг юқо-

ри учи (4) насосга уланиб, идишлардан секин-аста ҳаво ўтказилади. Мисни тезроқ эритиш учун колонкани совуқ сув ёки муз билан совутиш ҳам мумкин.

Одатда, мис ва аммиак аралашмасидан 5—6 соат давомида ҳаво ўтказиш кифоя қилади. Сўнгра колонка (1) даги аралашма яхшилаб чайқатилади-да, ундаги мис ва аммиак миқдори аниқланади.



55-расм. Мис-аммиак реактиви тайёрлаш асбоби:

1 — колонка; 2 — аммиакли идиш; 3 — ишқорли идиш; 4 — насосга улаш найн.

Реактив таркибидаги мисни аниқлаш. 250 мл сифимли конуссимон колбага 3 мл мис-аммиак реактиви ва 2—3 томчи метил қизили (индикатор) солинади ва реактив сульфат кислотанинг 5% ли эритмаси билан нейтралланади. Сўнгра колбадаги эритма устига сульфат кислотанинг 5% ли эритмасидан қўшимча 15 мл солиниб, 5 минут қайнатилади. Бу вақтда эритмада ҳосил бўлган азот оксидлари учиб кетади. Шундан кейин эритма совутилиб, унинг устига калий йодининг 10% ли эритмасидан 20 мл қўйилади. Эритмадан йод ажралиб чиқади. У натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Титрлаш охирига яқинлашганда индикатор сифатида крахмалнинг 0,5% ли эритмасидан 2—3 мл қўйилади. Эритмадаги барча йод титрланиб бўлгачдан кейин миснинг миқдори қўйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$Cu = \frac{0,0657 \cdot a \cdot 1000}{b} \text{ г/л}$$

бу формулада:

a — натрий гипосульфит 0,1 н ли эритмасининг йодни титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

b — реакция учун олинган мис-аммиак реактивининг миқдори, *мл* ҳисобида;

0,006357 — натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмасига эквивалент бўлган мис миқдори, *г* ҳисобида.

Реактив таркибидаги аммиак миқдорини аниқлаш. 250 *мл* сифимли конуссимон колбага сульфат кислотанинг 1 н ли эритмасидан 50 *мл* ва мис-аммиак реактивидан пипетка воситасида 3 *мл* солинади. Мис-аммиак реактиви қуйилаётган вақтда пипетканинг учи сульфат кислотага ботиб туриши керак. Натижада, сульфат кислота мис ва аммиак билан реакцияга киришади. Реакциядан ортиб қолган сульфат кислота натрий гидроксиднинг 1 н ли эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида метил қизили ишлатилади. Мис-аммиак реактивдаги аммиакнинг миқдори мана бундай топилади:

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{(a - b - x \cdot 0,94) \cdot 0,017 \cdot 100}{c}$$

бу формулада:

a — реактив билан аралашган 1 н ли сульфат кислотанинг бошланғич миқдори, *мл* ҳисобида;

b — натрий гидроксид 1 н ли эритмасининг реактивни титрлашга кетган миқдори, *мл* ҳисобида;

x — реактивдаги мис миқдори (бу миқдор илгари аниқланган эди), % ҳисобида;

c — мис-аммиак реактивининг реакция учун олинган миқдори, *мл* ҳисобида;

0,94 — % ҳисобида олинган мис миқдорини сульфат кислотанинг 1 н ли эритмасига айланттириш коэффициенти;

0,017 — аммиакнинг 1 н ли 1 *мл* эритмага эквивалент миқдори, *г* ҳисобида.

Реактив таркибидаги миснинг миқдори 1,3% га етганда унга 0,7% миқдорида натрий гидроксид қўшилади. Шу йўсинда тайёрланган реактивни қоронғи жойда ёки қора рангли идишда икки ой сақлаш мумкин.

ЛИГНИН

Ер юзидаги барча ўсимликлар (дарахтлар, қамиш, арпа, буғдой, ғўза ва бошқалар) таркибида целлюлоза билан бир қаторда кўп миқдорда лигнин ҳам бўлади.

Лигнин юқори молекуляр модда бўлиб, унинг химиявий формуласи ҳозиргача аниқ маълум эмас. Аммо лигнинни ташкил қилувчи баъзи группаларнинг формула ва тузилишлари аниқланган, улар ароматик ядролардан иборатдир.

Амалда, ўсимликларга сульфат кислотанинг 72% ли ёки хлорид кислотанинг 42% ли эритмаси билан ишлов берилганда

эримай қолган қисмини, шартли равишда, лигнин дейиш қабул қилинган. Барча ўсимликларда лигнин целлюлозага ёки целлюлоза билан бирга учрайдиган бошқа бирикмаларга (полиозаларга) химиявий боғлар воситасида уланган бўлади. Шунинг учун лигнинни тоза ҳолда ажратиб олиш мумкин эмас деса бўлади. Амалда лигнин ажратиб олишнинг икки усулидан фойдаланилади:

1. Целлюлозани ва бошқа полиозаларни гидролизлаб эритмага ўтказиш усули. Бу усулда олинган лигнин чўкма ҳолида, целлюлоза ва полиозалар эса эритмада бўлади.

2. Лигнинни ёки унинг бирикмаларини эритмага ўтказиб, ажратиб олиш усули. Бу усулдан фойдаланилганда, лигнин эритмада, целлюлоза ва бошқа полиозалар эса чўкма ҳолида бўлади.

Биринчи усул ўсимликларга концентрланган минерал кислоталар билан ишлов бериб, улардаги целлюлоза, пентозан ва гексозанларни гидролизлаш ва эритишга асосланган. Бу шароитда лигнин эримай, чўкма ҳолида қолади ва, шунинг учун, лигнин миқдорини аниқлаш имконияти туғилади. Бундай мақсадлар учун минерал кислоталардан сульфат ва хлорид кислоталар ишлатилади.

Мис-аммиак эритмаси ишлатиш ва перйодат усуллари ҳам шу усуллар жумласидандир. Мис-аммиак эритмаси ишлатиш усули целлюлозанинг эриши ва лигниннинг эримаслигига асосланган. Перйодат усулида эса целлюлоза ва бошқа полиозалар перйодат кислотанинг натрийли тузи эритмасида оксидланиб, деструкцияланади-да, сувда эрувчи бирикмаларга айланади. Лигнин эса бундай шароитда ўзгармайди ва яна аслича чўкма ҳолида қолади.

Иккинчи усул лигнинни эрувчан ҳолатга келтирувчи, целлюлоза ва бошқа бирикмаларни эса ўз ҳолатида қолдирувчи реакциялардан фойдаланишга асосланган. Бу усул қўлланилганда, лигнин баъзи реактивлар таъсирида эрувчан бирикмаларга айлантирилади ва сўнгра қайтадан лигнин ҳолатига қайтарилиб, чўкмага туширилади. Целлюлоза таркибидаги лигнинни эритмага ўтказишнинг энг қулай усули алкоголиз усулидир. Бу усул ўсимликларга кислота иштирокида спиртлар (этил, метил, пропил, бутил, амил, бензил спиртлар, гликолар, фенолар ва бошқалар) қўшиб қайнатганда лигниннинг улар билан бирикиб, эрийдиган моддалар ҳосил қилишига асосланган. Бундай лигнин алкоголятининг эритмаси сув билан суюлтирилганда яна чўкма ҳосил бўлади. Лигнин ажратиб олишнинг бу усули лабораторияларда кўп қўлланилади.

Шуни ҳам кўрсатиб ўтиш керакки, лигнинни аниқлаш усуллариинг ҳаммаси ўсимлик таркибидаги миқдорини тўла аниқлашга имкон бермайди, чунки лигнин ўсимликда бирга учрайдиган бошқа моддалар билан қисман аралаш ҳолда ажралиб чиқади. Лигнин билан бирга учрайдиган моддаларнинг ҳаммаси

юқори полимер моддалардир, шу сабабли уларни бир-биридан ажратиб бўлмайди, дейиш мумкин.

Целлюлозадаги лигнин миқдорини аниқлаш. 1 г чамаси целлюлоза 250 мл сифимли, шиша қопқоқли идишга солиниб, унинг устига 10 мл (солиштирма оғирлиги 1,19 бўлган) хлорид кислота қўйилади ва идиш 40°C ли термостатда 2 соат сақланади. Сўнгра идиш термостатдан олиниб, 18—20°C гача созутилади ва унга 72% ли сульфат кислотадан 90 мл қўйилади. Идиш четига ёпишиб қолган целлюлоза парчалари кислота билан ювиб туширилгандан сўнг, идиш оғзи ёпилиб, уй температурасида 13—20 соат сақланади. Шундан кейин аралашма 500 мл сифимли стаканга ағдарилади ва идиш 150 мл сув билан чайилиб, чайинди ҳам стаканга қўйилади. Стакандаги аралашма қайнагунча 10 минут оқисталик билан иситилади ва 1—1,5 соат давомида қайта совутилади. Сўнгра, 4-номерли шиша филтрдан даставвал эритма, сўнгра эса чўкма филтрланади. Филтрдаги чўкма бир неча марта юиндида сульфат ионлари йўқолгунча (бу барий хлорид билан текширилади) ювилади. Ювилган чўкма шиша филтрда 100—105°C да оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади. Целлюлозадаги лигниннинг миқдори қўйидагича ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{a - b}{c} \cdot 100$$

бу формулада:

- a* — шиша филтрининг лигнин билан биргаликдаги оғирлиги, г ҳисобида;
- b* — шиша филтрининг оғирлиги, г ҳисобида;
- c* — целлюлозанинг мутлақо сувсиз ҳолдаги оғирлиги, г ҳисобида.

ЦЕЛЛЮЛОЗАГА ИШҚОР ВА КИСЛОТА ЭРИТМАЛАРИНИНГ ТАЪСИРИ

Таркибида гидроксил группалар бўлган целлюлоза, спиртларга ўхшаш, ишқорлар, органик асослар ва бошқалар билан реакцияга кириша олади.

Целлюлоза қўйидаги асослар: ишқорий металлларнинг гидроксидлари, органик асослар, миснинг аммиак ёки этилендиамин билан ўзаро комплекс бирикмалари ва ишқорий металлларнинг суюқ аммиакдаги бирикмалари билан реакцияга киришади. Бу реакциялар ичида ишқор эритмалари билан бўладиган реакция муҳим аҳамиятга эга бўлиб, ундан тўқимачилик ва химия саноатида фойдаланилади.

Целлюлозага ишқорнинг концентрланган эритмаси таъсир эттирилганда унда химиявий ва физик-химиявий ўзгаришлар бўлиб, оқибатда целлюлозанинг структураси ўзгаради.

Бундай химиявий реакциялар натижасида янги модда — ишқорий целлюлоза ҳосил бўлади.

Физик-химиявий процеслар натижасида целлюлоза толаси бўкиш хусусиятига эга бўлиб қолади ва қисман эрийди. Целлюлоза структурасининг ўзгариши элементар звеноларнинг фазовий жойланишига таъсир кўрсатади. Ишқорнинг целлюлоза билан ўзаро таъсири икки хил реакция асосида, биринчидан, алкоголятлар ҳосил бўлиш реакцияси, иккинчидан, ишқор билан целлюлоза орасида молекуляр модда ҳосил бўлиш реакцияси асосида бориши мумкин.

Шуни ҳисобга олиш керакки, ишқорнинг целлюлозага шимилган қисми унзаги химиявий ва молекуляр боғланган ишқор миқдорини аниқлашга имкон бермайди. Ишқорий целлюлоза таркибини аниқлаш усули қуйидагидан иборат: ишқорий целлюлозага сувсиз этил ёки изоамил спирт билан ишлов берилади, бу вақтда, целлюлозага шимилган ишқор эритмага ўтади.

Физик-химиявий процеслар натижасида целлюлозанинг бўкиши шунчалик кучли бўладики, баъзан, бўккан целлюлозанинг оғирлиги бошланғич целлюлозанинг оғирлигидан 18—20 марта ортиқ бўлади. Бу ҳол целлюлоза макромолекулаларининг ораларига ҳар хил реагентларнинг кириб боришига қулай шароит туғдиради.

Полимернинг бўкиш даражаси, ишқорнинг концентрациясига ва температурага боғлиқдир. Температура пасайиши билан целлюлозанинг ишқорий эритмада бўкиш даражаси ортади.

ЦЕЛЛЮЛОЗАНИ ПАРЧАЛАШ УСУЛЛАРИ

Целлюлоза макромолекуласининг асосий занжири углерод ва кислород атомларидан таркиб топганлигидан у гетерозанжирли полимерлар қаторига киради.

Целлюлозанинг макромолекуласида углерод-углерод ва углерод-кислород боғлари бўлиб, улар реакцияга кириш хусусиятларининг ҳар хиллиги жиҳатидан бир-биридан фарқ қилади. Углерод-кислород ёки глюкозид боғлари углерод-углерод боғларига қараганда кучсизроқ бўлиб, ҳар хил реагентлар билан реакцияга тезроқ киришади.

Целлюлоза макромолекулаларига оксидловчи ва гидролизловчи моддалар таъсир этганда, улардаги глюкозид боғлари узилади ва целлюлозанинг полимерланиш даражаси камайиб боради. Бундай шароитда углерод-углерод боғлари муглақо ўзгармайди. Аммо целлюлоза иссиқлик ва ҳар хил нурлар таъсирида ёки механик усулларда парчаланганда ёхуд деструкцияланганда ундаги глюкозид ва углерод боғлари ҳам узила беради. Ҳозирги вақтда амалий аҳамиятга эга бўлган деструкция усуллари қуйидагилардан иборат:

- 1) целлюлозани минерал кислоталар ва уларнинг тузлари воситасида гидролизлаш;
- 2) целлюлозани оксидлаш;
- 3) целлюлозани иссиқлик таъсирида парчалаш;

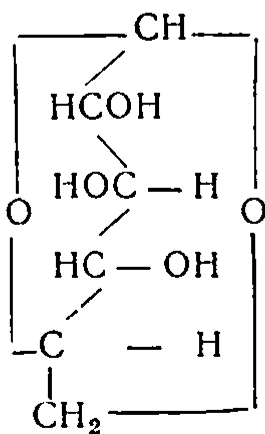
- 4) целлюлозани механик процесларда деструкциялаш;
- 5) целлюлозани фотохимиявий деструкциялаш;
- 6) целлюлозани биохимиявий деструкциялаш;
- 7) целлюлозани ультратовуш таъсирида деструкциялаш.

Юқорида кўрсатиб ўтилган барча процеслар целлюлозанинг полимерланиш даражасини ҳамма вақт камайтиради. Бунинг натижасида целлюлоза толасининг пухталиги камайиб, унинг ишқорий эритмада эрувчанлиги ошади.

Ҳозирги вақтда целлюлозанинг оксидланиш деструкцияси ва минерал кислота.лар таъсирида парчаланиши мукамал текширилган бўлиб, бу усуллар кейинроқ батафсил айгиб ўтилади. Бироқ, целлюлозадан қилинган буюм ишлатилган вақтда унда деструкциянинг барча турлари содир бўлади. Шу сабабли деструкция турларини алоҳида-алоҳида кўриб ўтамиз.

Целлюлозанинг иссиқликдан парчаланиши унга юқори температура таъсир этганда содир бўлади. Агар целлюлоза таркибида бир оз сув ёки атмосфера кислороди бўлса, бу ҳолда целлюлоза иссиқликдан парчаланиш билан бир қаторда, гидролизланиши ва оксидланиши ҳам мумкин.

Температура қанчалик юқори бўлса, деструкция шунчалик тезлашади. Целлюлозанинг оксидланиши ҳаво таъсирида айниқса тезлашади. Ҳавосиз ва сувсиз шароитда целлюлоза иссиққа анчагина чидамли бўлиб, 180°C да унинг парчаланиши 2 соат давомида деярли сезилмайди. 180°C дан юқорироқ температурада ва, айниқса, 250°C атрофида дегидратланиш реакцияси натижасида парчаланиш тезлашиб кетади. Температуранинг 275°C гача кўтарилиши парчаланишни шунчалик тезлаштирадики, целлюлоза мураккаб таркибли суюқ ва газсимон моддаларга айланади. Қиздириш температураси $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$ га етказилганда, осон учувчан барча моддалар парчаланиб тамом бўлади ва, пировардида, қаттиқ, кўмирга ўхшаш модда қолади. Демак, целлюлоза ҳавосиз муҳитда қуруқ ҳайдалганда ундан газ, суюқлик ва қаттиқ моддалар: карбонат ангидрид, углерод (II)-оксид, метан, метилен, сув, ацетон, сирка кислота ва $30\text{--}40\%$ атрофида левоглюкозан, яъни формуласи қуйидагича бўлган глюкоза ангидриди ажралиб чиқади:



Целлюлозанинг механик деструкцияланишини янчиш, эзиш ва ишқалаш процессларида кузатиш мумкин. Масалан, целлюлозани тўхтовсиз янчиш йўли билан уни сувда эритиш мумкин. Бундай деструкция вақтида целлюлозанинг глюкозид ва углерод боғларидан ташқари, молекулалараро таъсир этувчи водород боғлари ҳам узилади.

Айни вақтда целлюлозанинг полимерланиш даражаси камайиб, ҳўлланиш, гидролизланиш ва реакцияга кириш даражаси ортади. Узиладиган углерод боғларининг сонини аниқлаш усуллари ҳозирча номаълум. Шу сабабли целлюлозанинг механик процессларда деструкцияланиш механизмлари ҳам охиригача аниқланган эмас.

Целлюлозанинг фотохимиявий деструкцияланиши ҳар хил нурлар таъсирида кучаяди. Бундай деструкция вақтида целлюлоза эскириб, парчалана бошлайди ва унинг ишлатилиш сифатлари ёмонлашади. Целлюлоза макромолекулаларининг парчаланишида, ультрабинафша нурлар, α , β ва γ -нурлар целлюлозага айниқса шиддатли таъсир этади. Бундай нурларнинг таъсири ҳозир кенг кўламда ўрганилмоқда, чунки целлюлоза ва ундан ясалган буюмлар бундай нурлар таъсирида ҳам ишлатилади. Бу нурлар таъсирида целлюлозадаги ҳар хил химиявий боғларнинг узилиши аниқланган.

Целлюлозага нурнинг таъсири вақтида сувнинг иштирок этиши парчаланиш реакцияларини кучайтиради ва ҳосил бўлган кичик молекулалар таркибида карбонил ва карбоксил группалар ҳосил қилади. Шунини айтиб ўтиш лозимки, нурлар таъсирида деструкцияланиш одатдаги атмосферада давом этади ва бу муҳитда мавжуд бўлган сув, кислород ва бошқалар целлюлозани оксидлаши ва гидролизлаши натижасида умумий деструкцияланиш тезлашади.

Фотохимиявий деструкция натижасида целлюлозанинг полимерланиш даражаси ва, шу билан бир қаторда, тола, плёнка ва бошқа буюмларнинг пухталиги пасаяди.

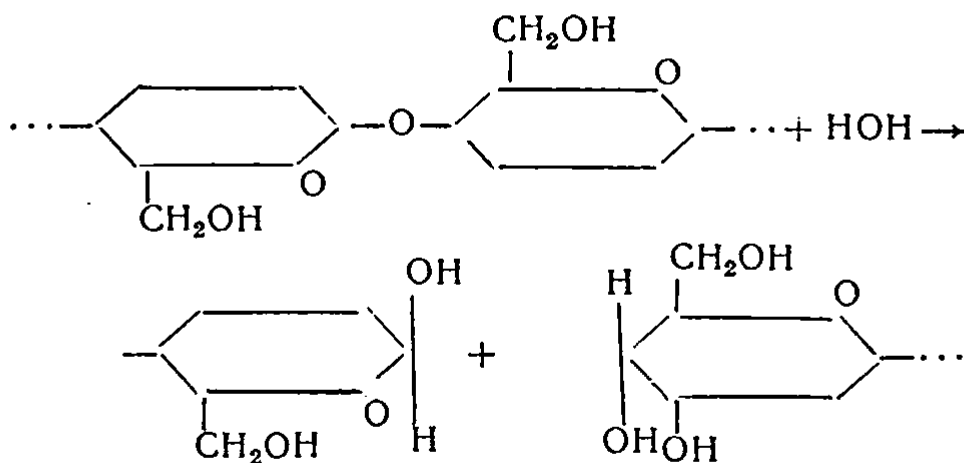
Целлюлозанинг биохимиявий деструкцияланиши унга ҳар хил бактериялар ва микроорганизмлар таъсирида бошланади. Бу процесс нам целлюлозада айниқса тезлашади ва, натижада, унинг полимерланиш даражаси камайиб боради.

Биохимиявий деструкция процесси пахта сақлаш пунктларида ва ип газламалар нам шароитда сақланганда кузатилади. Целлюлозанинг ультратовуш таъсирида деструкцияланиши натижасида ҳам ундаги глюкозид ва углерод боғлари узилади, унинг полимерланиш даражаси камаяди ва ишқорларда эриш хусусияти ортади. Целлюлозага узоқ вақт ультратовуш таъсир эттириб, уни парчалаш—толқон ҳолига келтириш мумкин.

Бундан ташқари, таркибида глюкозид боғлари бўлган барча бирикмалар, шу жумладан, целлюлоза ҳам сув таъсирида, кислота ва тузлар эритмаси таъсирида гидролизлана олади.

Целлюлоза молекуласидаги глюкозид боғларининг узилиши натижасида унга бир молекула сув бирикади. Демак, целлюлоза макромолекуласига сув таъсир эттириб, ундаги глюкозид боғларини қисман узиш йўли билан полимерланиш даражаси пастроқ намуналар ҳосил қилиши мумкин.

Агар целлюлозадаги барча глюкозид боғлари узилса, у ҳолда, целлюлозанинг бошланғич мономерини — глюкоза ҳосил бўлади. Бундай реакцияни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Юқорида айтилганидек, гидролизланиш реакциясининг катализатори сифатида минерал кислоталар ишлатиш яхши натижалар беради.

Гидролизланиш реакциясини сувли ва сувсиз муҳитларда ўтказиш мумкин. Сувсиз муҳитда гидролизланишнинг қуйидаги турлари маълум:

1. Минерал кислоталар спиртдаги эритмасининг целлюлозага таъсири, яъни целлюлозанинг алкохолизи.

2. Минерал кислоталар сирка ангидриддаги эритмасининг целлюлозага таъсири, яъни целлюлозанинг ацедолизи.

3. Суюқ ва газсимон водород галогенидларнинг целлюлозага таъсири.

Гидролизланган целлюлоза қуйидаги усуллар воситасида ўрганилади:

а) ҳосил бўлган кичик молекулалар учидagi функционал группалар сонини аниқлаш;

б) сувда эрувчан монозлар миқдорини аниқлаш;

в) намунанинг полимерланиш даражасини аниқлаш.

Бу усулларнинг ҳар бири билан қисқача танишиб ўтайлик.

Молекула учидagi функционал группалар глюкозид боғларининг узилиши туфайли ҳосил бўлган ва, шунинг учун, альдегид группалардан иборатдир. Одатда, альдегид группалар сони мис сонини ёки йод сонини аниқлаш усули билан топилади. Полимернинг сувда эрувчан қисминини аниқлаш учун унда ҳосил бўлган глюкоза миқдорини ва бошланғич целлюлоза оғирлигининг камайиб боришини билиш кифоя.

Гидролизланиш даражасини аниқлашда целлюлоза эритмаси қовушоқлигининг вақт бўлиги ичида камайишини кузатиб бориш ҳам катта ёрдам беради.

ЦЕЛЛЮЛОЗАНING ГИДРОЛИЗЛАНИШ ҚОНУНЛАРИ

Целлюлозанинг гидролизланиши қуйидаги асосий қонунларга бўйсунди.

Агар целлюлозанинг гидролизланиш процесси гетероген шароитда, яъни целлюлоза эритилмаган ҳолда ва суюлтирилган кислоталар иштрокида олиб борилса, реакция дастлаб жуда тез бориб, кейин жуда сустлашиб қолади, чунки целлюлоза макромолекуласининг аморф, яъни тартибсиз қисмларига гидролизловчи реагентлар осон таъсир этади ва, шу тўғрисида, реакциянинг дастлабки даври жуда тез ўтади. Реакциянинг иккинчи даври эса целлюлозанинг кристалл қисмлари борлигидан секинлашиб қолади. Демак, целлюлозанинг гидролизланиш даражасига қараб, унинг аморф ва кристалл фракциялари миқдорини аниқлаш мумкин. Одатда, целлюлоза намуналарининг полимерланиш даражаси гидролиз реакциясининг дастлабки даврида 250 дан 150 га тушади. Сўнгра намуналарнинг полимерланиш даражаси ўзгармайди. Демак, целлюлозани суюлтирилган кислоталар таъсирида гидролизлаш ва, ҳатто, реакцияни босим ва юқори температурада олиб бориш йўли билан ҳам уни глюкозагача парчалаб бўлмайди. Бундай шароитда ҳаммаси бўлиб, 10% гача глюкоза чиқиши аниқланган. Гидролизлашнинг бу усули ёрдамида целлюлоза намуналарининг полимерланиш даражасини озроқ камайтириш мумкин. Целлюлозанинг гомоген шароитда гидролизланиши гетероген шароитдагига қараганда тезроқ тугалланади, чунки, бу ҳолда гидролизловчи реагентлар целлюлоза макромолекулаларининг барча қисмларига таъсир эта олади.

Гидролизнинг бундай механизмини целлюлозанинг концентранган минерал кислоталар билан парчаланishiда кузатиш мумкин. Целлюлозани тўла парчалаш учун концентранган минерал кислоталардан фойдаланилади, бунда намуна аввал эритилади, сўнгра эса гомоген шароитда гидролизланади.

Бундай мақсадларда лаборатория ва саноат корхоналарида ўта концентранган хлорид кислота ишлатилади. Целлюлозага кучли гидролитик катализаторлар таъсир эттирилганда элементар звенолар орасидаги ацетал боғлар узилади ва намунанинг полимерланиш даражаси камайиб боради.

Қисман гидролизланган целлюлоза намуналари гидроцеллюлоза деб аталади. Бундай намуна таркибида ҳеч парчаланмаган макромолекулалар, қисман парчаланган макромолекулалар ва тўла парчаланган ҳосил бўлган паст молекуляр моддаларни учратиш мумкин. Полимерланиш даражаси 2 дан 6 гача бўлган паст молекуляр бирикмалар олигосахаридлар деб,

полимерланиш даражаси 7 дан 60 гача бўлган моддалар эса целлодекстринлар деб аталади.

Бу моддалар химиявий таркиби жиҳатидан целлюлозадан фарқ қилмай, фақат полимерланиш даражасининг камлиги ва эрувчанлиги жиҳатидан ажралиб туради. Бундан кўринадики, целлюлозадан таркиб топган ҳар қандай ўсимлик хом ашёлардан ферментатив ва химиявий қайта ишлаш учун яроқли моноза эритмалари олиш мумкин.

Саноатда ёғоч, қипиқ, сомон, жўхориюя, пахта шелухаси ва бошқалардан монозалар олиниб, улар ачитиш йўли билан этил спиртга, витаминли хамиртурушларга айлантирилади. Бир тонна ёғочдан 350 л этил спирт олиш мумкин. Ҳар қандай ўсимлик хом ашёси ҳам мураккаб таркибли бўлиб, у гидролизланганда α -манноза, α -галактоза, α -ксилоза, α , 1-арабиноза ва бошқа моддалар ҳам ажралиб чиқади. Бу монозалардан ҳар бирининг ҳам саноатда қайта ишлаш учун катта аҳамияти бор.

Масалан, пентозанлардан бўлган ксилоза билан арабиноза дегидратланиб, органик синтез саноатида муҳим аҳамиятга эга фурфуролга айлантирилади. Гидролиз моддаларидан ксилоза, глюкоза, манноза қайтарилиш реакциялари воситасида кўп атомли спиртларга, жумладан, маннит, сорбит, ксилитларга айлантирилиши мумкин. Кўп атомли бундай спиртлар саноатда кўп ишлатилади.

Юқорида кўрсатиб ўтилган мисоллардан кўриниб турибдики, ўсимлик хом ашёларни гидролиз усуллари билан қайта ишлаш натижасида, аҳамияти ғоят катта хилма-хил органик моддалар ишлаб чиқариш истиқболи порлоқ вазифалардандир.

ЦЕЛЛЮЛОЗАНИ ГИДРОЛИЗЛАШ УСУЛЛАРИ

Целлюлозани гидролизлаш усуллари қуйидагилардан иборат:

1. Целлюлозани концентрланган кислоталар таъсирида гидролизлаш.

2. Целлюлозани суюлтирилган кислоталар таъсирида гидролизлаш.

3. Целлюлозани сувсиз минерал кислоталар таъсирида гидролизлаш.

Гидролиз процессининг асосий шароитини, яъни кислоталар концентрациясини, температура, босим ҳамда вақтни ўзгартириш натижасида, ўртача полимерланиш даражаси ва ишқорий эритмаларда эрувчанлиги жиҳатидан целлюлозадан фарқ қиладиган хилма-хил моддалар олиш мумкин.

Юқорида айтилганидек, целлюлозани концентрланган кислоталар таъсирида ва юқори тезликда гидролизлаб, бир неча хил моддалар ҳосил қилиш мумкинлиги аниқланган. Бироқ минерал кислоталар кичик молекулаларнинг ўзаро поликон-

денсатланиш реакцияларига киришувида ҳам катализаторлик ролини ўйнайди. Шу сабабли, целлюлоза концентрланган минерал кислоталар таъсирида гидролизланганда реакция охирида монозаларнинг ёлғиз ўзи ҳосил бўлмайди. Монозалардан бошқа моддаларни монозаларга парчалаш учун гидролизатга сув қўшиб суюлтириш керак.

Кислотанинг концентрацияси 1—2% гача туширилганда қўшимча гидролиз реакциялари авж олиб, реакция охирида фақат монозалар ҳосил бўлади. Сувсиз хлорид кислота ҳам целлюлозага шу йўсинда таъсир этади. Масалан, суюқ хлорид кислота босим остида целлюлозани сувда эрувчан монозалар аралашмаси ҳосил бўлгунча парчалайди. Минерал кислоталарнинг ичида целлюлозага энг актив таъсир кўрсатадигани фторид кислотадир.

Фторид кислота целлюлозани фақат гидролиз қилибгина қолмай, балки ҳосил бўлган глюкоза ва олигосахаридларнинг поликонденсация реакциясига киришида ҳам иштирок этади

3-вазифа. Гидроцеллюлозанинг 2% ли хлорид кислота таъсирида ҳосил қилиниши

Реактив ва асбоблар: тозаланган целлюлоза (5 г), 2% ли хлорид кислота (250 мл); 250 мл сигимли, совутгич билан жиҳозланган колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Тозаланган 5 г целлюлоза колбага солиниб, унинг устига 2% ли хлорид кислотадан 250 мл қуйилади. Сўнгра колба штативга ўрнатилиб, электр плиткасида 3 соат қайнатилади. Колба совутилиб, ичидаги целлюлоза Бюхнер воронкасига солинади ва дистилланган сув билан озгина вакуум остида яхшилаб ювилади. Ювиш целлюлозадаги хлорид кислота тамоман йўқолгунча (бу индикатор қоғоз билан текшириб турилади) давом эттирилади. Шундан кейин воронкадаги чўкма 70—80°C ли термостатда қуритилади. Чўкма қуригач, ҳосил бўлган гидроцеллюлоза тортилиб, унинг миқдори аниқланади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган гидроцеллюлозанинг мис сони аниқлансин.

2-топшириқ. Целлюлоза ва гидроцеллюлозанинг 3, 5, 10% ли ишқор эритмаларида эрувчанлиги бир-бирига солиштирилсин.

4-вазифа. А. Гидроцеллюлозанинг газсимон хлорид кислота таъсирида ҳосил қилиниши

Реактив ва асбоблар: газсимон хлорид кислота, тозаланган целлюлоза (5 г); хлорид кислота олиш асбоби (1 дона), 200 мл сигимли стакан (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Тозаланган 5 г целлюлоза стаканга солиниб, стакан тубига газсимон хлорид кислота келадиган шиша най туширилади.

Сўнгра целлюлоза намунаси ичидан 30 минут давомида секин-аста газсимон хлорид кислота ўтказилади. Бу вақт ичида целлюлоза 10% гача кислота юта олади. Газ ўтказилган целлюлозали стаканнинг оғзи зич бекитилиб, уй температурасида 10—15 соат ёки температураси 70°C бўлган термостатда 20 минут сақланади. Ҳосил бўлган гидроцеллюлоза дистилланган сув билан бир неча марта ювилади ва 70—80°C да қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган гидроцеллюлозанинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Целлюлозанинг мис сони билан гидроцеллюлозанинг мис сони бир-бирига солиштирилсин.

Б. Пергаментнинг ҳосил қилиниши

Пергамент—қоғознинг бир тури бўлиб, намни ўтказмайди ва, шунинг учун, озиқ-овқат маҳсулотлари ўраш учун кўп ишлатилади. Гидроцеллюлозанинг бир тури бўлган пергамент қуйидагича ҳосил қилинади. Бир варақ қоғоз стакандаги сульфат кислотанинг 78% ли эритмасига 10—20 секунд ботириб олинади-да, дарҳол сувга ботирилади. Сўнгра у кислота йўқолгунча сув билан ювилиб, 70—80°C да қуритилади. Натижада қоғознинг сиртида қаттиқ гидроцеллюлоза қатлами ҳосил бўлади, бу қатлам қоғоздаги барча тешикларни бекитиб, қоғозни сув ўтказмайдиган қилиб қўяди. Бундай пергамент концентранган нитрат кислотага ёки рух хлорид эритмасига қоғозни ботириб олиш йўли билан ҳам ҳосил қилиниши мумкин.

5-вазифа. Целлюлозани тўла гидролизлаш

Реактив ва асбоблар: целлюлоза (5 г), сульфат кислотанинг 80% ли эритмаси (50 мл), соданинг 10% ли эритмаси (3 мл); 150 мл сифимли стакан (1 дона), 1 л сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

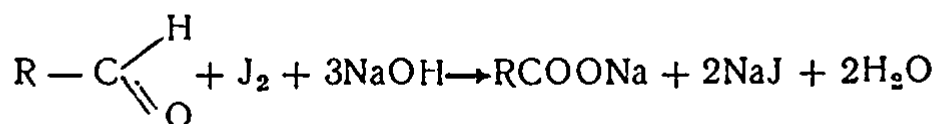
Стаканга 5 г целлюлоза солиниб, стакан музли кристаллизаторга жойлаштирилади. Стакандаги целлюлоза аралаштириб турилиб, унинг устига сульфат кислотанинг 80% ли эритмасидан 50 мл аста-секин қуйилади. Кислота қуйиб бўлингач, стакан муз ичидан олиниб, уй температурасида 2 соат сақланади. Бу вақт ичида стакандаги қуюқ аралашмани вақт-вақти билан қориштириб қўйиш керак. Стакандаги қовушоқ эритма колбага солинади. Стакан ҳар гал 100 мл дистилланган сув билан 6 марта чайилиб, ювинди ҳам колбага қуйилади. Колба қайнаб турган сув ҳаммомида 5 соат иситилади-да, сўнгра совутилиб, соданинг 10% ли эритмаси билан нейтралланади. Нейтрал ҳолга келган эритма ўлчов колбасида 1 л гача суюлтирилади. Ҳосил бўлган эритмадан 10 мл олиниб, ўлчов колбасининг 100 мл ли белгисигача дистилланган сув билан суюлтирилади.

да, 50 мл дан иккига бўлиниб, йод сони аниқланади. Эритма-нинг йод сони аниқлангач, эритмадаги глюкозанинг миқдори ҳисоблаб топилади. Бундай ҳисобда 180 г глюкозани титрлаш учун йоднинг 1 н ли эритмасидан 20 л кетиши назарга олиниши керак.

1-топшириқ. Целлюлозанинг гидролизи натижасида ҳосил бўлган глюкоза эритмасининг йод сони аниқлансин.

Йод сонини аниқлаш

Целлюлозанинг йод сонини аниқлаш ундаги альдегид группаларининг ишқорий муҳитда йод эритмаси таъсирида оксидланиб, карбоксил группаларга ўтишига асосланган. Реакциянинг схемасини мана бундай ифодалаш мумкин:



0,1 н ли йод эритмасининг 1 г целлюлоза билан реакцияга киришиш учун кетадиган миқдори йод сони деб аталади ва мл билан ифодаланади. Йод сонини аниқлаб, целлюлоза намунасининг полимерланиш даражаси ҳақида ҳам фикр юритиш мумкин. Йод сони қуйидагача аниқланади:

Зич бекитадиган пробкали колбага буранинг 0,5 н ли эритмасидан 100 мл солиниб, 25°C ли термостатда 10—15 минут сақланади. Сўнгра унга 0,1 н ли йод эритмасидан 50 мл қуйилади (йод эритмасининг температураси ҳам 25°C бўлиши шарт) ва суюқликлар аралаштирилиб, колбага дарҳол 0,1 г целлюлоза солинади. Колбанинг оғзи ёпилгач, у 25°C ли термостатда 6 соат сақланади. Ҳар 20—25 минутда колба чайқатиб турилади. Одатда, целлюлоза намунаси солинмаган контрол тажриба ҳам қилинади. 6 соатдан сўнг колбага 2 н ли хлорид кислотадан 10 мл қуйилиб, крахмал иштирокда йод натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Целлюлозанинг йод сони қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$J_2 = \frac{a-b}{c}$$

бу формулада:

a — гипосульфит 0,1 н ли эритмасининг контрол тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, мл ҳисобида;

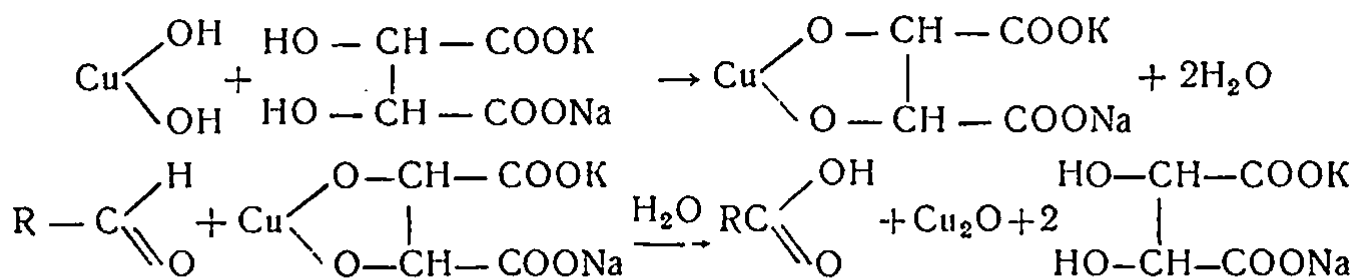
b — гипосульфит 0,1 н ли эритмасининг асолий тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, мл ҳисобида;

c — намунанинг оғирлиги, г ҳисобида.

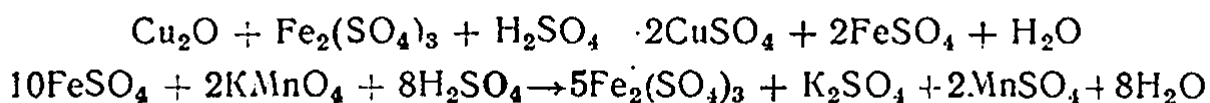
Мис сонини аниқлаш

Мис сонини аниқлаш процессида целлюлоза таркибидаги альдегид группалар карбоксил группагача оксидланиб, икки валентли мис оксиди бир валентли оксидгача қайтарилади.

Реакция схемасини мана бундай ифодалаш мумкин:



Реакция натижасида ажралиб чиққан мис (I)-оксид (Cu_2O) миқдорига асосланиб, целлюлозанинг полимерланиш даражасини аниқлаш мумкин. Бу реакция қуйидагича ифодаланади:



100 г целлюлоза икки валентли мис тузи билан ишқор эритмаси иштирокида қайнатилганда ажралиб чиққан мис (I)-оксиднинг миқдори мис сони деб аталади ва грамм билан ифодаланади.

Целлюлозанинг мис сонини аниқлаш учун қуйидаги эритмалар тайёрланиши керак.

Эритма № 1—69,3 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тузи 1 л дистилланган сувда эритилади.

Эритма № 2—346 г сегнет тузи ва 100 г натрий гидроксид 1 л дистилланган сувда эритилади.

Эритма № 3—50 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ тузи ва солиштирма оғирлиги 1,84 га тенг бўлган 200 г сульфат кислота 1 л дистилланган сувда эритилади.

Тажриба қуйидагича бажарилади:

250 мл сифимли конуссимон колбага 1 г целлюлоза ва 30 мл сув солиниб, қайнагунча иситилади. 50 мл сифимли икки колбага № 1 ва № 2 эритмалардан (алоҳида-алоҳида) 20 мл дан солиниб, қайнагунча иситилади-да, уларнинг иккаласи аралаштирилади. Натижада, оксидланган мис тузининг қайноқ, тўқ ҳаво ранг тусли ишқорий эритмаси ҳосил бўлади. Бу эритма целлюлоза намунаси устига қуйилади. Сўнгра колба яна 3 минут қайнатилади (эритма қайнаётган вақтда колбанинг оғзини соат ойнаси билан ёпиб қўйиш тавсия этилади).

Қайнаш тамом бўлгач, целлюлоза чинни воронкада дарҳол филтрланади-да, ювинди рангсизлангунча иссиқ сув билан ювилади. Бу вақтда целлюлоза мис (I)-оксидни ютиб олган бўлади.

Ютилган мис (I)-оксид целлюлозадан № 3 эритма воситасида ажратиб олинади. Бунинг учун чўкма ҳолидаги целлюлоза ҳар гал 8—10 мл № 3 эритма билан 5 марта ювилади. Ювиш учун ҳаммаси бўлиб, 40—50 мл эритма олиш керак. Сўнгра целлюлоза сульфат кислотанинг 20% ли 30 мл эритмасида

ювилиб, бу ювинди ҳам фильтратга қўшилади. Охирида у дистилланган 20 мл сув билан чайилади.

Ҳосил бўлган фильтрат калий перманганатнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади.

Целлюлозанинг мис сони (м.с.) қуйидагича топилади:

$$m. c. = \frac{a \cdot 0,006 \cdot 100}{g}$$

бу формулада:

a — калий перманганат 0,1 н ли эритмасининг фильтратни титрлашга сарфланган миқдори, мл ҳисобида;

g — целлюлозанинг мутлақо сувсиз ҳолдаги оғирлиги, г ҳисобида;

0,0063 — калий перманганатнинг 0,1 н ли эритмасидан 1 миллилитрига эквивалент миснинг оғирлиги, г ҳисобида.

ЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ ОКСИДЛАНИШИ

Целлюлозанинг оксидланишини ва бунинг натижасида парчаланишини кўпчилик ишлаб чиқариш процесларида кузатиш мумкин. Масалан, пахта, каноп, вискоза толаларини қайнатишда ва оқартиришда ана шундай реакциялар содир бўлади. Уларнинг ҳаво кислороди ва нурлар таъсирида оксидланишидан материалларнинг пухталиги камайиб кетади. Шунинг учун ҳам целлюлоза гидроксил группаларининг оксидланиши ва, бунинг оқибатида, макромолекулаларининг деструкцияланишини ўрганиш амалий ва назарий жиҳатдан катта аҳамиятга эгадир.

Оксидловчи моддалар таъсирида ҳосил бўлган моддалар ўз таркиби жиҳатидан целлюлозадан фарқ қилади ва оксидцеллюлозалар деб аталади.

Целлюлозанинг оксидланиши бир қанча босқичлардан иборат.

Биринчи босқичда целлюлозанинг гидроксил группалари қисман оксидланиб, кейинроқ эса макромолекулалари парчаланган бошлайди. Целлюлоза оксидловчи моддалар билан чуқурроқ деструкцияланганда ундан паст молекуляр монокарбон ва дикарбон кислоталар ҳосил бўлади. Целлюлоза тўла парчаланганда карбонат ангидрид ва сув ажралиб чиқади. Шундай қилиб, оксидланиш шароитини ўзгартириш йўли билан ва, айниқса, оксидловчи модданинг таъсир кучига қараб целлюлозадан турли химиявий таркибли хилма-хил моддалар олиш мумкин. Целлюлозани маълум даража ва химиявий таркибгача оксидлаш учун қуйидаги усулларнинг биридан фойдаланилади:

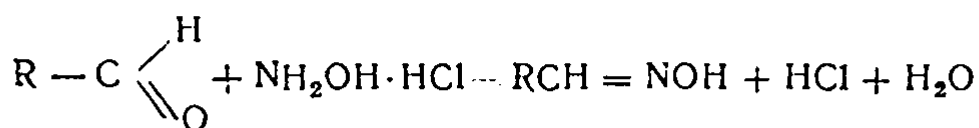
1. Целлюлозага азот (IV)-оксид таъсир эттирилганда ундаги бирламчи гидроксил группаларгина оксидланиб, фақат монокарбоксицеллюлоза ҳосил бўлади.

2. Целлюлозага йодат кислота ва унинг тузлари ёки тетраацетат кўрғошин бирикмалари таъсир эттирилганда, ундаги

иккала иккиламчи гидроксил группа оксидланиб, альдегид группаларга айланеди. Ҳосил бўлган диаль егидцеллюлозани бром ёки бошқа моддалар билан қайта оксидлаб дикарбоксилцеллюлозага айлантириш мумкин. Бундай реакциялар натижасида целлюлоза макромолекуласидаги пиран цикларининг очилиши ҳам аниқ анган. Целлюлозанинг бирламчи гидроксил группаларини оксид аш натижасида олинган монокарбоксилцеллюлоза полиангидроглюкурон кислота бўлиб, металллар билан реакцияга киришиб, тузлар ҳосил қила олади, бу тузлар эса сувда яхши эрийди. Худди шунга ухшаш, дикарбоксилцеллюлозани ҳам сувда эрувчан тузларга айлантириш мумкин.

Целлюлозанинг оксидланиши натижасида ҳосил бўлган карбонил ва карбоксил группалар сонини аниқлаш намунанинг оксидланиш даражасини ўрганишга имкон беради.

Оксидланган целлюлозада, айниқса, иккиламчи гидроксил группалари оксидланган намуналарда карбонил группаларнинг сони анча кўпаяди. Бироқ баъзи альдегид группалар ишқорий муҳитда барқарор эмас ва, шу сабабли, оксидланиб, карбоксил группага айланади. Бундан ташқари, целлюлоза намуналарида мавжуд бўлган глюкозид боғлар ишқор таъсирида узилиб, намунанинг полимерланиш даражасини камайтиради. Шунинг учун ҳам оксидланган целлюлоза намуналарида альдегид группаларнинг сонини аниқлаш учун бир неча солиштирма методлардан фойдаланиш лозим. Мис сони, йод сони, гидроксилламин сони, перманганат сонини аниқлаш шулар жумласидандир. Оксидланмаган целлюлозанинг мис ва йод сонлари қандай аниқланса, оксидланган целлюлозанинг мис ва йод сонлари ҳам шундай аниқланади. Гидроксилламин сонини аниқлаш қуйидаги реакцияга асосланади:



Ажралиб чиқаётган хлорид кислота ҳаво рағи тусдаги бромфенол индикатори иштирокида ишқорий эритма билан титрланади.

Оксидланган целлюлоза намуналарида карбоксил группалар сони қуйидаги усуллар билан топилиши мумкин: а) тўғридан-тўғри ишқор билан титрлаш; б) кальций ацетат тузи ёки кумушнинг о-нитрофенолят тузлари таъсир эттириш; в) алифатик ва ароматик аминлар таъсир эттириш; г) оксидцеллюлозани 12% ли хлорид кислота билан бирга қиздириб, ундан ажралиб чиқувчи карбонат ангидриднинг миқдорини топиш.

Бу усулларга биноан, целлюлозада учраши эҳтимол бўлган карбон кислоталарнинг тузларини парчалаш учун, оксид-

ланган целлюлоза намунасига суюлтирилган хлорид кислота билан ишлов берилади-да, дистилланган сув билан бир неча марта ювилиб, кислота қолдиқларидан тозаланади.

Сўнгги йилларда целлюлозадаги карбонил ва карбоксил группалар сонини аниқлаш учун махсус инфрақизил спектроскопия усуллари топилди ва кенг кўламда қўлланиладиган бўлди.

Целлюлоза ҳар хил оксидловчи моддалар, жумладан, кислород, озон, пероксидлар, тузлар ва кислоталар билан оксидланганда, асосан, икки хил оксицеллюлоза ҳосил бўлади.

Биринчи хил оксицеллюлозанинг ўзига хос қўйидаги хоссаларини кўрсатиб ўтиш лозим.

Уларнинг мис ва йод сонлари ортиқроқ, гидроксимламин ва фенил гидразин моддалар билан реакцияга кириш хусусияти кучлироқ бўлади. Оксицеллюлоза суюлтирилган ишқор таъсирида қиздирилганда унинг оғирлиги тез камаяди ва эритма сариқ тусга киради.

Бундай намуналарда карбоксил группалар кам бўлгани учун улар асосий бўёқлар билан бўялмайди. Иккинчи хил оксицеллюлозалар таркибида карбоксил группалар кўп бўлиб, улар асосий бўёқлар билан анчагина яхши бўялади.

Бундай намуналарда мис ва йод сонлари ҳам кам. Иккала хил оксицеллюлозалар учун умумий белгилар улардаги кислород миқдорининг кўплиги, карбонил ва карбоксил группалар борлиги, ишқорий эритмаларда эрувчанлигининг юқорилиги ва бошқалардир.

Целлюлоза ишқорий муҳитда оксидланганда ҳосил бўлган альдегид группалар аста-секин карбоксил группаларга айланади ва, шунинг учун, олинган маҳсулот кислота характеридаги оксицеллюлоза деб аталади. Агар целлюлозани оксидлашда биргина оксидловчи иштирок этса, у ҳолда, муҳитдаги рН га қараб, карбонил ва карбоксил группалари ҳар хил бўлган оксицеллюлоза намуналари ҳосил бўлади. Таркибида альдегид группа бўлган оксицеллюлозалар ҳосил қилиш учун, целлюлозани хлор воситасида ва кислота муҳитида оксидлаш лозим. Худди шунга ўхшаш, целлюлоза кислота муҳитида калий перманганат билан оксидланганда ҳам таркибида альдегид группалар кўп бўлган оксицеллюлозалар ҳосил бўлади. Целлюлоза ишқорий эритмада гипобромид таъсирида оксидланганда эса карбоксил группаси кўп оксицеллюлоза намуналари ҳосил бўлади.

6-вазифа. Оксицеллюлозанинг 5% ли водород пероксид таъсирида ҳосил қилиниши

Реактив ва асбоблар: пахта момиғи (5 г), 5% ли водород пероксид (50 мл); 250 мл сизимли стакан (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Стаканга тозаланган целлюлозадан 5 г солиниб, унинг устига водород пероксиднинг 5% ли эритмасидан 50 мл қуйилади. Сўнгра стакан сув ҳаммомига жойлаштириб, ичидаги аралашма шиша таёқча билан аралаштириб турилгани ҳолда 50—60°C да 30 минут қиздирилади. Шундан кейин стакандаги целлюлоза намунаси Бюхнер воронкасига солиниб, дистилланган сув билан яхшилаб ювилади. Ҳосил бўлган оксицеллюлоза шиша бюксга солиниб, 105°C температурада, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади-да, унинг миқдори ҳисоблаб топилади.

1-топшириқ. Ҳосил қилинган оксицеллюлозадаги карбоксил группалар сони аниқлансин.

2-топшириқ. Целлюлоза ва оксицеллюлозанинг 5—10% ли ишқор эритмасида эрувчанликлари бир-бирига солиштирилсин.

7-вазифа. Оксицеллюлозанинг нитрат кислота таъсирида ҳосил қилиниши

Реактив ва асбоблар: пахта мومیғи (5 г), солиштира оғирлиги 1,3 бўлган нитрат кислота (15 мл); 200 мл сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Колбага тозаланган целлюлозадан 5 г солиниб, унинг устига 15 мл нитрат кислота қуйилади-да, колба совуқ сув ёки муз билан совутиб турилади, чунки реакция вақтида азот оксидлари ажралиб чиқади. Сўнгра аралашма сув ҳаммомида 1 соат қайнатилади-да, шундан кейин уй температурасигача совутилади. Колбада ҳосил бўлган оксицеллюлоза Бюхнер воронкасида филтрланиб, сув билан бир неча марта ювилади. Оксицеллюлозадаги нитрат кислотанинг ҳаммаси ювилиб кетгандан кейин намуна бюксга солиниб, 105°C да қуритилади-да, унинг миқдори аниқланади.

1-топшириқ. Оксицеллюлозанинг мис сони аниқлансин.

2-топшириқ. Оксицеллюлозадаги карбонил группалар сони аниқлансин.

8-вазифа. Оксицеллюлозанинг йодат кислота таъсирида ҳосил қилиниши

Реактив ва асбоблар: пахта мومیғи (4 г), йодат кислотанинг 0,05 н ли эритмаси (500 мл); 750 мл сифимли колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Колбага целлюлозадан 4 г ва йодат кислотанинг 0,05 н ли эритмасидан 500 мл солинади. Йодат кислотанинг водород кўрсаткичи $pH=4$ бўлиши керак. Колба 24—36 соат қоронғи ерда сақланади. Ҳосил бўлган оксицеллюлоза Бюхнер воронкасида филтрланиб, йодат кислота бутунлай йўқолгунча сув билан ювилади. Йодат кислота (натрий бикарбонат муҳитида) калий йодид эритмаси билан аниқланади. Оксицеллюлоза оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади. Йодат кислотанинг 0,05 н ли эритмаси қуйидагидек тайёрланади: 500 мл сифимли ўлчов колбасига

7 г натрий перйодат (NaJO_4), 350 мл сув ва 10 мл сувсиз сирка кислота солиниб, туз эриб кетгунча чайқатилади. Сўнг-ра ўлчов колбасининг белгисигача сув қуйилади.

1-топшириқ. Олинган оксицеллюлоза ва целлюлозанинг 3,5, 10% ли ишқор эритмаларида эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Оксицеллюлозанинг йод сони аниқлансин.

9-вазифа. Оксицеллюлозанинг хромат кислота таъсирида ҳосил қилиниши

Реактив ва асбоблар: пахта момиғи (4 г), калий бихромат (6 г), концентранган сульфат кислота (8 г), сульфат кислотанинг 2% ли эритмаси (200 мл); 500 мл сиғимли колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Колбага 4 г целлюлоза, 300 г сув, 6 г калий бихромат ва 8 г концентранган сульфат кислота солиниб, сув ҳаммомида

3 соат иситилади. Ҳосил бўлган оксицеллюлоза Бюхнер воронкасида филтрланиб, олдин сульфат кислотанинг 2% ли эритмаси билан, сўнгра сув билан ювилади. Ювиш ювинди нейтралангунча давом эттирилади. Шундан кейин оксицеллюлоза $100-105^\circ\text{C}$ да қуритилади.

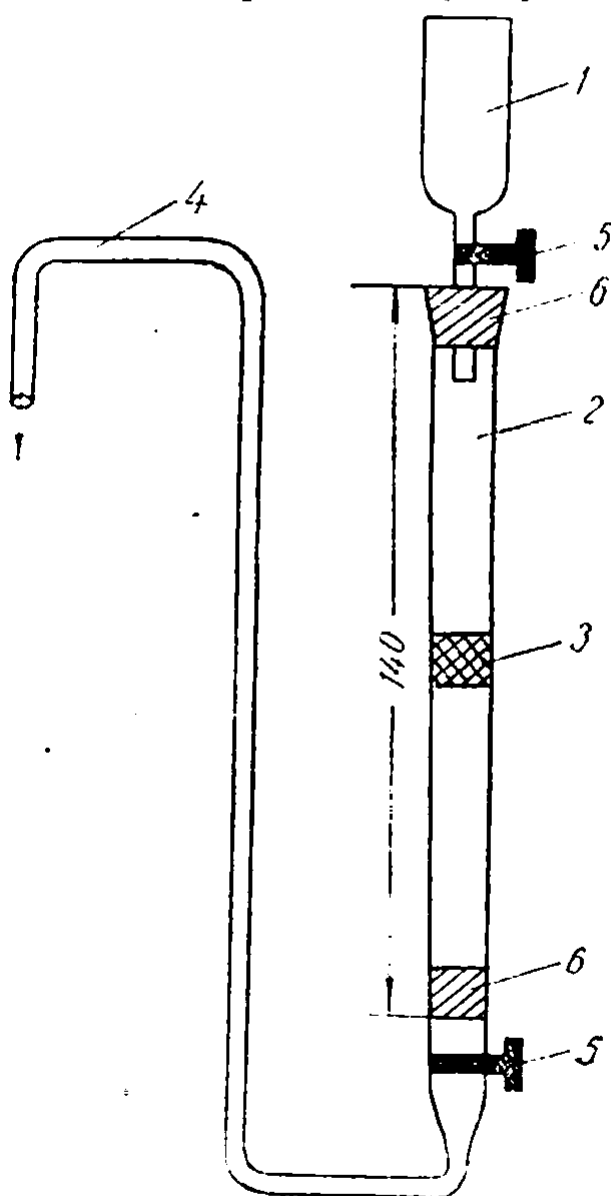
1-топшириқ. Ҳосил бўлган оксицеллюлозанинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Оксицеллюлозадаги карбоксил группалар сони аниқлансин.

10-вазифа. Оксицеллюлозанинг гипохлорид таъсирида ҳосил қилиниши

Реактив ва асбоблар: пахта момиғи (4 г), натрий гипохлориднинг таркибида 6 г/л актив хлор бўлган эритмаси (300 мл), суюлтирилган сирка кислота (500 мл); 500 мл сиғимли колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

Колбага целлюлозадан 4 г ва натрий гипохлорит эритмасидан 300 мл солинади. Натрий гипохлорит эритмасининг



56-расм. Карбоксил группаларни аниқлаш асбоби:

1 — томчилатма воронка; 2 — намунали най; 3 — шиша филтр; 4 — филтрат оқиб тушадиган най; 5 — жўмрақлар; 6 — шлифлар.

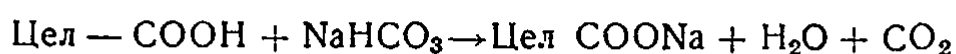
водород кўрсаткичи $pH=8,5-10,0$ ва ундаги актив хлор миқдори 6 г/л бўлиши керак. Аралашма 35°C ли сув ҳаммомида икки соат сақланади. Сўнгра у Бюхнер воронкасида филтрлаб олиниб, олдин сув билан, сўнгра суюлтирилган сирка кислота ва охирида яна сув билан нейтраллангунча ювилади. Ҳосил бўлган оксигеллюлоза оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган оксигеллюлозанинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Оксигеллюлозадаги карбонил группалар сони аниқлансин.

КАРБОКСИЛ ГРУППАЛАРНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

1. Бу усул карбоксил группалар билан натрий бикарбонат орасида бўладиган қуйидаги реакцияга асосланган:



Бу усулда тажриба тез бажарилади ва яхши натижалар беради. Тажриба учун 56-расмда кўрсатилган асбобдан фойдаланилади.

$0,2-1 \text{ г}$ оғирликдаги целлюлоза сув билан тўлдирилган най (2) га солинади. Томчилатма воронка (1) га эса хлорид кислотанинг $0,1 \text{ н}$ ли эритмасидан 50 мл қуйилади ва целлюлоза намунаси орқали 10 минут давомида ўтказилади. Кислотанинг оқиш тезлигини жўмраклар (5) воситасида ўзгартириш мумкин. Натижада целлюлозадаги барча минерал тузлар ювилиб кетади. Сўнгра целлюлозадаги кислотани йўқотиш учун уни дистилланган $150-200 \text{ мл}$ сув билан ювиш кифоя.

Шундан кейин томчилатма воронкага ош тузининг $0,1 \text{ н}$ ли эритмаси билан натрий бикарбонатнинг $0,005 \text{ н}$ ли эритмаси аралашмаси бўлган буфердан 25 мл қуйилади. Буферда $pH=8,4$ бўлиши керак, 25 мл буфер целлюлозадан 5 минут давомида ўтказилади. Филтрат ўлчов колбасига йиғилади; целлюлоза сув билан ювилиб, ювинди ҳам филтратга қўшилади. Ўлчов колбасидан 50 мл филтрат олиниб, хлорид кислотанинг $0,01 \text{ н}$ ли эритмаси билан (метилен қизили иштирокида) титрланади (эритманинг сариқ ранги оч қизил тус олганда титрлаш тамомланади). Одатда, целлюлоза намунаси солинмаган контрол тажриба ҳам қилиш керак. Бу тажрибада ош тузининг $0,1 \text{ н}$ ли эритмаси билан натрий бикарбонатнинг $0,005 \text{ н}$ ли эритмасидан иборат 25 мл аралашма олинади. Целлюлозадаги карбоксил группалар миқдори қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 2}{g}$$

бу формулада:

x — 100 г целлюлозадаги карбоксил группаларнинг эквивалент миқдори, мг ҳисобида;

a — контрол тажрибада сарфланган 0,01 н ли хлорид кислота миқдори, *мл* ҳисобида;

b — 0,01 н ли хлорид кислотанинг асосий тажрибада 50 *мл* эритмани титрлаш учун сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

d — целлюлоза намунасининг оғирлиги, *г* ҳисобида.

Бу усулда биргина намуна устида бир неча текшириш ўтказиш мумкин. Бунинг учун ҳар қайси тажриба олдидан намунани хлорид кислотанинг 0,1 н ли 50 *мл* эритмаси ва дистилланган сув билан яхшилаб ювиш керак. Бунда намунадаги минерал тузлар эриб кетиб, карбоксил группалар актив ҳолга ўтади.

2. 250 *мл* сифимли конуссимон колбага 0,5 *г* оксицеллюлоза, таркибида карбонат ангидрид бўлмаган 50 *мл* дистилланган сув, кальций ацетатнинг 0,5 н ли эритмасидан 30 *мл* солиниб, уй температурасида 2 соат сақланади. Сўнгра целлюлоза биринчи номерли шиша фильтр орқали филтрланади. Реакция натижасида ажралиб чиққан сирка кислота миқдорини аниқлаш учун филтрат 70 *мл* гача суюлтирилади ва натрий гидроксиднинг 0,01 н ли эритмаси билан титрланади (индикатор сифатида фенолфталеин ишлатилади). Шу билан бир вақтда, оксицеллюлоза солинмаган контрол тажриба ҳам ўтказилади. Ишқор эритмасининг контрол тажрибага сарфланган миқдори билан оксицеллюлозали эритмани титрлашга сарфланган миқдори орасидаги фарқдан оксицеллюлозадаги карбоксил группалар миқдори аниқланади.

Оксицеллюлоза таркибидаги карбоксил группалар миқдори қуйидагича топилади:

$$m_{\text{соон}} = \frac{(a-b) \cdot 0,00045 \cdot 8}{7 \cdot g} \cdot 100$$

бу ерда:

a — натрий гидроксид 0,01 н ли эритмасининг асосий тажрибада сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

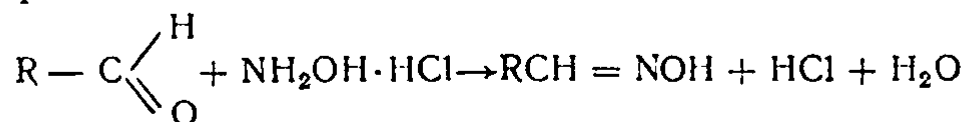
b — натрий гидроксид 0,01 н ли эритмасининг контрол тажрибада сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

g — целлюлоза намунасининг мутлақо сувсиз ҳолдаги оғирлиги, *г* ҳисобида;

0,00045 — карбоксил группанинг натрий гидроксид 0,01 н ли эритмасидан 1 миллилитрига эквивалент миқдори.

КАРБОНИЛ ГРУППАЛАРНИНГ УМУМИЙ СОНИНИ АНИҚЛАШ

Оксицеллюлозадаги карбонил (альдегид ва кетон) группаларнинг умумий миқдори хлорид кислотали гидросиламин воситасида аниқланади. Реакция натижасида карбонил группалар ва гидросиламин конденсатланади. Реакция схемаси мана бундай ифодаланади:



Ажралиб чиқаётган хлорид кислота бромфенол кўки ишти-рокида натрий гидроксид эритмаси билан титрланади.

Гидроксиламин гидрохлорид эритмасида $pH=5$ бўлиши ке-рак. Эритма тайёрлаш учун 1 л сиғимли ўлчов колбасига қай-та кристалланган хлорид кислотали гидроксиламиндан 43 г, дистилланган сувдан 700 мл ва натрий гидроксиднинг 0,5 н ли эритмасидан 207 мл қуйилади. Эритма яхшилаб аралаштири-либ, колбанинг белгисигача сув қўшилади.

Карбонил группаларни аниқлаш: 250 мл сиғимли конусси-мон колбага оксицеллюлозадан 0,1—0,2 г ва хлорид кислотали янги тайёрланган гидроксиламин эритмасидан 25 мл қуйилади. Аралашма уй температурасида, қоронғи жойда 1,5 соат сақла-нади. Шу билан бир вақтда, оксицеллюлоза солинмаган конт-рол тажриба ҳам ўтказилади.

1,5 соат ўтгандан кейин оксицеллюлоза 2-номерли шиша филтлда филтрланиб, филтрат қуруқ колбага йиғилади. Сўнгра филтратдан 10 мл олиб, натрий гидроксиднинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади (индикатор сифатида бромфенол кўки ишлатилади).

Контрол тажрибада 10 мл гидроксиламин эритмаси титрла-нади. Реакция натижасида ажралиб чиққан хлорид кислотанинг миқдори контрол ва асосий тажрибаларда титрлаш натижалари фарқидан ҳисоблаб топилади.

Оксицеллюлоза таркибидаги карбонил группалар миқдори қуйидагича ҳисоблаб чиқарилади:

$$x = \frac{28(a - b) \cdot 25}{10 \cdot 100 \cdot 10 \cdot g} \cdot 100$$

бу формулада:

a — натрий гидроксид 0,1 н ли эритмасининг контрол таж-рибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

b — натрий гидроксид 0,1 н ли эритмасининг асосий тажри-бада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

g — қуруқ намунанинг оғирлиги, *г* ҳисобида.

ЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ ЭФИРЛАРИ

Целлюлоза макромолекуласининг элементар звеносида учта гидроксил группанинг бўлиши унга ҳар хил реакцияларга кира олиш хусусиятини беради.

Масалан, целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирларини ҳосил қилиш учун уларга спиртлар ёки карбон кислоталар таъсир эттирилади. Целлюлоза макромолекуласининг гидрок-сил группаларидаги водород атоми кислота қолдиғига алмашти-рилиб, мураккаб эфирлар, спирт қолдиғига алмаштирилиб эса оддий эфирлар ҳосил қилинади.

Целлюлоза эфирлари барча хоссалари жиҳатидан целлюло-задан фарқ қилади, уларнинг ёнувчанлиги, мустаҳкамлиги ва,

айниқса, эритмаларда эрувчанлиги ўзгаради. Киритилаётган эфир группанинг радикал қолдигига қараб, целлюлозанинг сувда ёки кучсиз ишқорларда, ацетон ёки спиртларда, бензол ва эфирларда эрувчан ҳосилалари олинади. Целлюлоза намуналарида ҳар хил янги хоссалар пайдо қилиш улардан техника талабларига жавоб берувчи материаллар сифатида фойдаланиш имконини беради.

Целлюлозанинг бундай эфирларидан бири бўлган нитрат целлюлозани олсак, у ишлаб чиқаришда лок, пластмасса, тунсиз порох ҳосил қилишда ва бошқа мақсадларда кенг кўламда ишлатилмоқда. Целлюлоза ва сирка кислотадан олинган мураккаб эфир — ацетилцеллюлозадан ҳозирги замон химия саноатида сунъий ипак, плёнка, лок ва пластмассалар ўрнида фойдаланилмоқда. Целлюлоза ксантогенатлари ҳам вискоза толлари ва баъзи плёнкалар ишлаб чиқаришда асосий материаллардандир.

Целлюлозанинг оддий эфирлари — метил, этил, бензил ва карбоксиметилцеллюлоза саноатнинг кўпчилик соҳаларида ишлатилади.

Целлюлоза эфирлари, асосан, этерификация реакцияси воқитасида олинади, бу реакциянинг ўзига хос томонлари бор. Биринчидан, паст молекуляр спиртлар ва монозалар этерификация реакциясига осон киришса, целлюлозанинг бу реакцияга киришуви жуда қийин, баъзи ҳолларда эса мутлақо киришмайди.

Бунга асосий сабаб целлюлозанинг тузилиши, яъни макромолекулаларнинг юқори даражада батартиб бўлиб, паст молекуляр спирт ва карбон кислоталарнинг молекулалараро бўшлиққа ўтишига йўл қўймайди.

Полимер занжирларида жойлашган гидроксил группалар водород боғларини ҳосил қилиб, молекулалараро таъсир этувчи кучларни ошириб юборади. Бироқ молекулалараро таъсир кучлари полимер занжирининг баъзи қисмларида кучсизроқ, баъзи қисмларида эса кучлироқ бўлади.

Шу сабабли, макромолекула таркибидаги баъзи гидроксил группалар этерификация реакциясига осонроқ, баъзилари эса қийинроқ киришади. Целлюлозанинг кўпчилик эритувчиларда, жумладан, спирт ва карбон кислоталарда эримаслиги этерификация реакциясини анчагина мураккаблаштиради ва, шу сабабли, реакция кўпроқ гетероген муҳитда олиб борилади.

Этерификация реакциясини амалга оширишда намунадаги бирламчи ва иккиламчи гидроксил группаларнинг реакцияга кира олиш хусусияти ҳам катта роль ўйнайди. Баъзи реакцияларда целлюлозанинг бирламчи гидроксил группалари реакцияга жуда мойил, баъзи ҳолларда эса иккиламчи гидроксил группалари реакцияга тезроқ киришади.

Масалан, ишқорий муҳитда иккиламчи гидроксил группаларнинг реакцияга киришиш хусусияти кучли, кислота муҳитида эса бирламчи гидроксил группаларнинг актив эканлигини кўрсатиб ўтамиз.

Юқорида кўрсатилган факторлар ва целлюлоза этерификация процессининг айрим томонлари бу реакциянинг мураккаблигидан далолат беради, у ҳосил қилинган эфирларнинг хоссаларига катта таъсир кўрсатади.

Целлюлоза этерификация реакцияси муҳитга қараб, икки асосий усул, гетероген ва гомоген усулларга бўлинади.

Гомоген муҳитда реакция икки йўл билан ўтказилиши мумкин. Улардан бирида реакция гомоген муҳитда бошланиб, шу муҳитда тугалланади. Иккинчисида эса этерификация гетероген муҳитда бошланиб, гомоген муҳитда тамомланади.

Реакцияни гомоген муҳитда ўтказишнинг афзаллиги шундаки, олинган эфирларнинг таркиби бир жинсли бўлиб, целлюлозанинг тузилиш факторлари реакцияга таъсир кўрсатмайди. Целлюлоза макромолекулаларининг барча қисмлари спирт ва карбон кислоталарнинг молекулалари учун баб-баравар очиқ бўлади.

Бу турдаги реакцияларга ишқорий эритмада эрийдиган целлюлоза ксантогенати ҳосил қилиш, галлоид алкиллари эритилган целлюлозага таъсир эттириб, оддий эфирлар ҳосил қилиш; фосфат кислотада эритилган целлюлозага сирка альдегид таъсир эттириб, ацетил целлюлоза синтез қилиш ва 100% ли сирка кислотада эритилган триацетил целлюлозани гидролизлаш ва бошқа реакциялар киради.

Амалда целлюлозанинг этерификация реакциясини гетероген муҳитда бошлаб, гомоген муҳитда тамомлаш усули кўпроқ қўлланилади.

Бундай тур реакцияга эритилмаган целлюлозани нитрометан иштирокида нитратлаш, сирка ангидрид иштирокида ацетиллаш ва углерод сульфид ҳамда ўювчи ишқор таъсирида ксантогенлаш процесслари мисол бўла олади.

Бундай тур реакцияларда реакция гетероген шароитда ўтказилиши сабабли, целлюлозанинг структура факторлари катта таъсир кўрсатади ва бир жинсли таркибга эга бўлган эфирлар реакциянинг энг сўнгги босқичида, яъни гомоген шароитда ҳосил бўлади.

Ҳозирги замон химия саноатида, асосан, целлюлозани гетероген шароитда атерификация қилиш усулидан кенг фойдаланилмоқда. Бу усулга биноан, реакция гетероген муҳитда бошланиб, шундай муҳитда тамомланади. Ҳозир нитроцеллюлоза, целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирлари, асосан, ана шу усул билан ишлаб чиқарилади.

Демак, бундай шароитда целлюлоза структураси реагентларнинг диффузия ҳодисасига, реакциянинг тезлигига катта

таъсир кўрсата бошлайди. Олинган целлюлоза ҳосиллари эса таркиб жиҳатидан бир жинсли бўла олмайди. Шу сабабли, бир жинсли полимерлар ҳосил қилиш учун реагентларнинг диффузиланиш тезлигини ошириш мақсадида реакцион аралашмада эфир ҳосил қилувчи реагентнинг концентрациясини кучайтириш ва, айниқса, толаларни олдиндан бўктириш яхши натижалар беради. Бундай процесслар молекулалараро таъсир этувчи кучларни сустлаштиради ва реагентларнинг диффузиланиш тезлигини оширади. Целлюлоза ҳар хил реагентлар ёрдамида олдиндан бўктирилса ҳам амалда қуйидаги усуллардан кўп фойдаланилади:

1. Целлюлозани ишқорий эритмада олдиндан бўктириш. Бу усул целлюлозани ксантогенлаш ва ундан оддий эфирлар олишда кўпроқ қўлланилади.

2. Целлюлозани кислоталарда, жумладан, 100% ли сирка кислотада олдиндан бўктириш. Бу усул, айниқса, целлюлозани сирка ангидрид билан ацетиллашда ва целлюлозанинг мураккаб эфирларини ҳосил қилишда кўп қўлланилади.

Лаборатория ишларида, реагентларнинг макромолекула орасига диффузиланишини яхшилаш учун целлюлозани активлаштириш (инклюдлаш) катта қулайлик туғдиради. Бу процессга биноан, целлюлоза аввал сув билан ҳўлланиб, кейин ютилган сув спирт ёки пиридин моддалари воситасида сиқиб чиқарилади. Бунинг натижасида целлюлозанинг макромолекулалари зичлиги камайиб, реагентларнинг диффузияланиши осонлашади. Шунинг учун ҳам бу усулда олинган намуналар активлаштирилган целлюлоза деб аталади.

ЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ

Целлюлозанинг мураккаб эфирлар синфига кирган ҳосиллари саноатда сунъий тола, плёнка, лок, пластмасса ва бошқалар ишлаб чиқаришда муҳим аҳамиятга эга. Целлюлозанинг мураккаб эфирларини ҳосил қилиш учун қуйидаги усуллардан фойдаланилади:

1) Целлюлозага тўғридан-тўғри кислоталар таъсир эттириш. Буларга нитроцеллюлоза ва формиат целлюлоза мисол бўла олади.

2) Целлюлозага катализаторлар иштирокида кислота ангидридлари таъсир эттириш. Масалан, целлюлозага сирка ангидрид таъсир эттириб, ацетил целлюлоза ҳосил қилиш мумкин.

3) Целлюлозага учламчи асослар иштирокида кислота хлорангидридлари таъсир эттириш ва реакция вақтида ажралиб чиқадиган хлорид кислотани асос воситасида юттириш.

Назарий жиҳатдан олганда, ҳар қандай аорганик ва органик кислоталар целлюлоза билан реакцияга киришиб, мураккаб эфирлар ҳосил қилиши лозим. Бироқ уларнинг кўпчилиги хи-

миявий реагентларга, айниқса, сувга нисбатан барқарор эмас ва, шу туфайли, амалда кўп ишлатилмайди.

Шундай эфирларнинг мисоли сифатида целлюлозанинг сульфат ва фосфат кислоталар билан бириккан ҳосилаларини кўрсатиш кифоя.

Целлюлоза ва нитрат кислотадан олинган эфирлар устида мукамалроқ тўхталиб ўтамиз.

НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗА

Нитроцеллюлоза эфирлари целлюлозанинг гидроксил группаларига нитрат кислота таъсир эттириш йўли билан олинади. Нитратлаш реакциясининг ҳам, бошқа реакциялар каби, ўзига хос хусусиятлари бор.

а) Целлюлоза нитрат кислота ёки унинг ангидриди таъсир эттириш йўли билан нитратланиши мумкин.

Бундай реакцияда катализаторлар керак бўлмайди ва амалда нитратлаш учун бир неча компонентлардан иборат аралашма ишлатилади.

б) Нитратлаш реакцияси натижасида сув ажралиб чиқади:



Ажралиб чиққан сув нитроцеллюлозага катта таъсир этиб, уни гидролизлай олади ва, шунинг учун, реакциянинг мувозанат коэффициентларига таъсир этади.

Ажралиб чиқадиган сувни боғлаш ва унинг реакцияга қайта таъсирини камайтириш учун нитратловчи аралашмага анчагина миқдорда сульфат кислота қўшилади.

в) Целлюлоза нитрат кислота ёки нитратловчи аралашма билан нитратланганда асосий реакция — этерификация реакциясидан ташқари, оксидланиш реакциялари ҳам содир бўлади.

Нитратловчи аралашмада сув ва сульфат кислота қанчалик кўп ва реакциянинг температураси қанчалик юқори бўлса, оксидланиш ва парчаланиш шунчалик кучайиб боради. Амалда нитрат целлюлозалар ҳосил қилиш учун қуйидаги усуллардан бири қўлланилади.

1) Целлюлозага тўғридан-тўғри нитрат кислота таъсир эттириш.

2) Целлюлозага инерт органик бирикмалар иштирокида нитрат кислота таъсир эттириш.

Булардан бир группа органик бирикмалар, жумладан, тетрорхлоруглерод, пентан ва бошқалар ҳосил бўлган нитроцеллюлозани эритмайди. Бошқа группа органик моддалар, жумладан, нитрометан ва бошқа нитробирикмалар эса ҳосил бўлган нитроцеллюлозани яхши эритади ва локлар ҳосил қилади.

3) Целлюлозага сульфат, фосфат кислоталар ёки уларнинг ангидридлари иштирокида нитрат кислота таъсир эттириш.

4) Целлюлозага нитрат ангидрид таъсир эттириш.

Бу реакцияларнинг деярли ҳаммаси гетероген муҳитда амалга ошиб, целлюлозанинг толасимон тузилиши сақланиб қолади.

Ишлаб чиқаришда сульфат кислота, нитрат кислота ва сувдан иборат аралашмалар ишлатилади.

Бу моддаларнинг ўзаро нисбатларини ва реакция шароитини ўзгартириш йўли билан полимерларнинг этерификация даражасини, эрувчанлигини ва, ҳатто, полимерланиш даражасини ҳам ўзгартириш мумкин.

Ҳосил бўлган маҳсулотнинг алмашилиш даражаси ёки γ (гамма) қиймати* нитроцеллюлозани характерлашда муҳим кўрсаткичдир. Агар γ қиймати 300 га тенг бўлса, нитроцеллюлозадаги азотнинг миқдори 14,14% га етади.

Нитроцеллюлоза намуналарида γ қиймати 250 дан ортиқ бўлганда азотнинг миқдори 12,8% дан юқори бўлади. Бундай нитроцеллюлозалар ацетон, циклогексанон, камфорада эрийди, унинг эритмаси пироксиллин деб аталади.

Нитроцеллюлозаларда γ қиймати 150 дан кам бўлганда органик эритувчиларда эриймайдиган намуналар ҳосил бўлади.

γ қиймати 160—180 га тенг бўлган намуналарда эса 10—10,5% азот бўлади, улар этил спиртда эрийди.

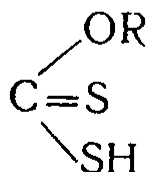
Нитроцеллюлозаларда γ қиймати 200—250 га ва азот миқдори 11—12,7% га етганда нитроцеллюлозалар яхши эрийдиган бўлиб қолади. Бу маҳсулотлар мураккаб эфирлар, кетонлар, фурфурол, спиртлар, сирка кислота ва бошқа эритувчиларда яхши эрийди ва техникада коллоксилин номи билан юритилади.

Эритувчилар ичида энг кўп ишлатиладигани — ацетон γ қиймати 180—300 гача бўлган намуналарни эрита олади.

Целлюлоза эфирларини, шу жумладан, нитроцеллюлозаларни ўрганиш ва характерлаш учун уларнинг алмашилиш даражаси, полидисперслиги ва молекуляр оғирлиги, эрувчанлиги, эритмаларининг қовушоқлиги ва бошқа хоссаларини текшириш энг муҳим вазифадир.

ЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ КСАНТОГЕНАТЛАРИ

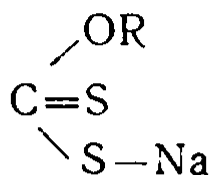
Ксантоген кислоталарнинг тузлари ксантогенатлар деб аталади. Ксантогенатлар дитикарбонат кислотанинг спиртлар билан ҳосил қилган мураккаб эфирларидан иборат бўлиб, қуйидаги умумий формула билан ифодаланади:



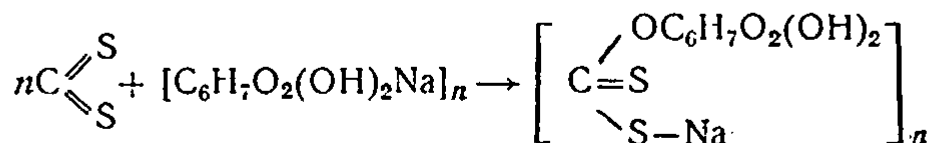
* γ целлюлозанинг 100 та элементар звеноси ёнидаги гидроксил гуруплардан қанчаси алмашганлигини кўрсатади. Бундан маълумки, 100 та элементар звенода ҳаммаси бўлиб 300 та гидроксил гурупа бўлади ва γ 300 дан ортиқ бўла олмайди.

Аммо ксантогец кислота одатдаги шароитда барқарор эмас ва, шу сабабли, амалда унинг тузларидан фойдаланилади.

Бу тузларга ксантогенат кислотанинг натрийли тузи мисол бўла олади:



Демак, целлюлоза ксантогенати целлюлоза ксантоген кислотанинг натрийли тузи ёки целлюлозанинг дитикарбонат кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфири деб қаралиши мумкин. Бу маҳсулот саноатда вискоза толаси ва целлофан плёнкалари ҳосил қилишда кўп ишлатилади. Одатда, целлюлоза ксантогенати синтез қилиш худди спиртлар, маноза ва полиоза ксантогенатлари ҳосил қилишга ўхшаш бўлиб, бунинг учун целлюлозага ишқорий муҳитда углерод сульфид таъсир эттирилади. Целлюлоза қуйидагича ксантогенланади:



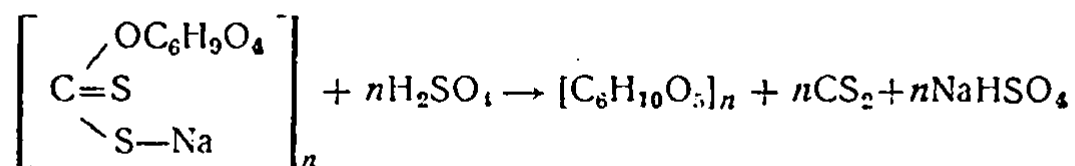
Бу эфирларнинг ўзига хос ва аҳамиятли хоссаларидан бири уларнинг 4—6% ли ишқорий эритмада ва сувда эрувчанлигидир. Целлюлоза ксантогенатининг ишқорий эритмаси вискоза эритмаси дейилади. Бу эритмани нозик тешикчалардан ўтказиш ва ундаги целлюлозани химиявий моддалар воситасида қайта чўктириш йўли билан вискоза толаси ва целлофан плёнкалар ишлаб чиқарилади.

Ишлаб чиқариладиган целлюлоза ксантогенатининг җ қиймати 50 га тенг бўлиб, улар ишқорий эритмаларда яхши эрийди.

Бундай эфирлардан тола ва плёнкалар тайёрлаш учун, йигириш ванналарига ксантогенатларни парчаловчи моддалар қўшилади ва улар ёрдамида целлюлоза регенерация қилинади.

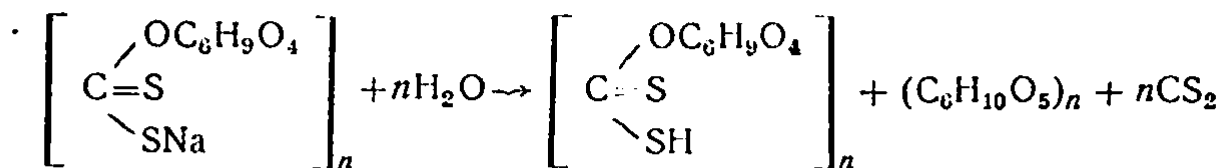
Бундай моддалар сифатида сульфат кислота ва унинг тузларини ишлатиш яхши натижалар беради.

Ваннада содир бўладиган парчаланиш реакцияларини қуйидагича ифодалаш мумкин:

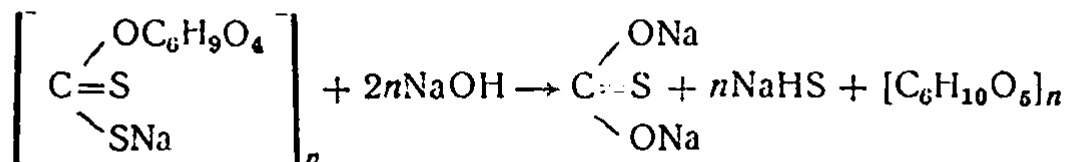


Целлюлоза ксантогенати кучсиз кислоталар, жумладан, карбонат кислота таъсирида аста-секин парчаланadi. Шу сабабли

ксантогенат эритмаларини узоқ вақт очик сақлаш ярамайди. Ксантогенатлар сув таъсирида қуйидагича парчаланеди:



Целлюлоза ксантогенати ишқорнинг концентрланган эритмаларида қуйидагича гидролизланади:



Саноатда целлюлоза қуйидагича ксантогенланади: аввал майдаланган ишқорий целлюлоза зич ёпиладиган аппаратларда углерод сульфид буғ воситасида 25—30° температурада 2—3 соат қиздирилади. Углерод сульфид миқдори целлюлоза оғирлигининг 33—35 процентини ташкил этиши лозим.

Бундай шароитда маҳсулотнинг ʻ қиймати 50 га тенг бўлиб, ортиқча углерод сульфид иккинчи даражали реакцияларга, яъни тиокарбонат тузлари ҳосил қилиш реакциясига сарфланади:



Лаборатория шароитида ҳам целлюлоза ана шу усулда ксантогенланади.

ЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ ОРГАНИК КИСЛОТАЛАР БИЛАН ҲОСИЛ ҚИЛГАН ЭФИРЛАРИ

Целлюлозанинг мураккаб эфирларини ҳосил қилиш учун қуйидаги усуллардан фойдаланиш лозим:

а) Целлюлозага катализатор иштирокисиз органик кислоталар таъсир эттириш.

б) Целлюлозага катализаторлар иштирокида органик кислоталар таъсир эттириш.

в) Целлюлозага катализаторлар иштирокида органик кислота ангидридлари таъсир эттириш.

г) Целлюлозага пиридин, хинолин ва бошқа аминлар иштирокида органик кислоталарнинг хлорангидридлари таъсир эттириш.

д) Целлюлозага сирка кислотанинг хлорангидриди иштирокида карбонат кислота таъсир эттириш.

Маълумки, этерификация реакцияларида кислоталарнинг молекуляр оғирлиги қанчалик катта бўлса, уларнинг реакция қобилияти шунчалик паст бўлади.

Мураккаб эфирлардан ацетилцеллюлоза, пропилцеллюлоза, пропинил ва бутенилцеллюлозалар целлюлозага сирка, пропион,

ёғ кислоталарнинг ангидридлари таъсир эттириш йўли билан ҳосил қилинади.

Молекуляр оғирлиги юқори бўлган алифатик ва ароматик кислоталарнинг эфирларини ҳосил қилиш учун, аввал уларнинг хлорангидридлари тайёрланади, сўнгра эса бундай хлорангидридлар целлюлоза билан бириктирилади.

Реакцияда ажралиб чиқадиган хлорид кислота пиридин ёки бошқа аминлар воситасида химиявий боғланади. Целлюлоза мураккаб эфирларининг хоссалари, асосан, органик кислотанинг молекуляр оғирлигига боғлиқдир.

Кислота радикали молекуляр оғирлигининг ортиши билан макромолекулаларнинг ораллиги узаяди, молекулалараро таъсир этувчи кучлар камаяди. Натижада маҳсулотнинг мустаҳкамлиги ва суюқланиш температураси пасайиб, чўзилувчанлиги ортади. Эфирларнинг солиштирма оғирлиги ва гигроскопик хоссалари ҳам тобора камаяди. Ҳозирги вақтда целлюлозанинг ёғ, валериан, капрон, лаурин, стеарин кислота ва бошқа кислоталар билан ҳосил қилган эфирлари маълум бўлса-да, улар амалда ишлатилмайди.

Целлюлозанинг мураккаб эфирларидан, асосан, ацетилцеллюлоза ва қисман целлюлозанинг сирка ва ёғ кислотадан ҳосил бўлган аралаш эфири — ацетобутиратлар саноатда ишлатилади.

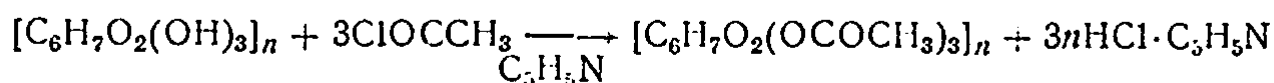
Саноатда йилига ишлаб чиқариладиган ацетатцеллюлозанинг миқдори 100 минг тоннага етади.

Бунинг асосий сабаби шуки, ацетилцеллюлозадан тайёрланган буюмлар ёнмайди, ундан қилинган тола, плёнка ва пластмассалар пухта ва нурларга чидамли бўлади. Целлюлозанинг бундай мураккаб эфирини ҳосил қилиш учун тажрибада этерификация реагенти, катализатор ва суюлтирувчи моддалар бор аралашма тайёрланади.

Этерификация реагенти сифатида сирка ангидрид, ацетил хлорид ва кетенлар кўп ишлатилади. Бу реагентларнинг ҳар бирига айрим эритувчи ва айрим суюлтирувчи моддалар танланиши лозим. Масалан, целлюлоза ацетил хлорид билан реакцияга киритилганда хлорид кислота ажралиб чиқади, уни пиридин билан боғлаш маъқулдир.

Бундай реакцияларда пиридин ва бошқа аминлар ишлатилмаслиги натижасида ажралиб чиқадиган хлорид кислота целлюлозага қайта таъсир этиб, уни гидролизлаб юборади.

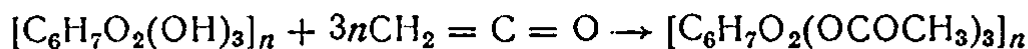
Целлюлозани ацетил хлорид воситасида ацетиллашни қуйидагича ифодалаш мумкин:



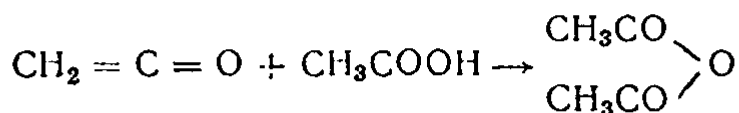
Бу усул билан ацетиллашнинг суст бориши ва целлюлозанинг

деструкцияланиши ҳосил қилинаётган ацетилцеллюлозанинг миқдорини 60 % дан оширишга имкон бермайди.

Целлюлоза кетен воситасида қуйидагича ацетилланади:

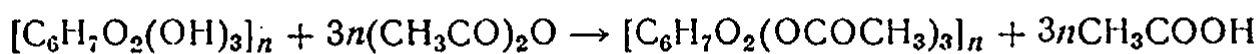


Целлюлозанинг бензолдаги суспензиясидан кетен ўтказилса, бу реакция яхши натижалар беради. Целлюлозанинг кетенлар билан ўзаро таъсири сирка кислота иштирокида амалга ошади, бунда аввал сирка кислотанинг ангидриди ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган сирка кислота ангидриди целлюлоза билан реакцияга киришиб, уни ацетилцеллюлозага айлантиради ва бир молекула сирка кислотани ажратиб чиқаради. Демак, бу реакцияда ҳам асосий реагентлик вазифасини сирка кислота ангидриди бажаради.

Целлюлозанинг сирка кислота ангидриди билан бўладиган реакциясини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Реакция вақтида ажралиб чиқадиган сирка кислота ацетилцеллюлозани эритиши мумкин. Бундай реакцияларда катализаторлар сифатида минерал кислоталар ва баъзи тузлар ишлатилади, улардан сульфат ва хлорид кислоталар ҳамда рух хлорид яхши натижалар беради. Ацетиллаш реакциясида сульфат кислотанинг аҳамияти асосан унинг катализаторлигидадир.

Агар ацетиллаш аралашмасида 1—2% сульфат кислота бўлса, у ҳолда, асосий реакция амалга ошмайди.

Саноатда энг актив катализаторлар хлорид кислота бўлиб, уни целлюлоза оғирлигига нисбатан олганда 0,5—1% миқдорда ишлатиш лозим.

Бундан ташқари, хлорид кислота целлюлоза билан мураккаб эфирлар ҳосил қилмайди. Шунинг учун бу усулда олинган ацетилцеллюлоза стабилланса ҳам бўлади.

Агар реакцияда катализатор сифатида сульфат кислота ишлатилган бўлса, олинган ацетилцеллюлозани сульфат кислотадан тозалаш ва стабиллаш учун натрий карбонатнинг кучсиз эритмаси билан бир неча марта ювиш лозим. Ацетиллаш аралашмасининг учинчи компоненти эритувчи ёки суюлтирувчи моддалардир. Агар реакцияда эритувчи модда иштирок этса, у

ҳолда, ацетиллаш гетероген муҳитда бошланиб, гомоген муҳитда тамомланади. Бундай эритувчи моддалардан сирка кислота, метиленхлорид ва бошқаларни кўрсатиш мумкин. Агар реакцияда иштирок этувчи суюқлик ацетилцеллюлозани эрита олмаса, у ҳолда, ацетиллаш гетероген муҳитда бошланиб, шу муҳитда тугалланади. Бундай моддалар сифатида бензол, толуол, ва этилацетат кўп ишлатилади.

Юқорида келтирилган усуллар — гетероген ва гомоген ацетиллаш усуллари саноат усуллари дир. Гетероген усули триацетилцеллюлоза, гомоген усули эса диацетилцеллюлоза ҳосил қилишда қўлланилади.

Агар ацетиллаш реакциясида целлюлозанинг элементар звеносидаги учала гидроксил группа эфирга айланса, у ҳолда, триацетилцеллюлоза ҳосил бўлади. Бироқ триацетилцеллюлоза жуда камчилик ва қимматбаҳо эритувчиларда эриганлиги учун, унча кўп ишлатилмайди.

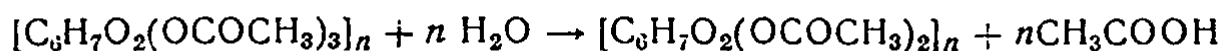
Бундай эритувчи моддалардан тоза сирка кислота, чумоли кислота, метилен хлорид, хлороформ, анилин, пиридин, фенол, формаидни кўрсатиш мумкин. Триацетилцеллюлозанинг гигроскопик хоссалари суст бўлгани учун олинган тола, плёнка ва локлар электр изоляторлар сифатида ва киноплёнкалар тайёрлашда ишлатилади.

Саноатнинг кўпгина соҳаларида қисман гидролизланган целлюлоза эфирлари катта аҳамиятга эга. Уларнинг ичида γ қиймати 200—240 атрофида бўлган эфир — диацетилцеллюлоза алоҳида аҳамиятга эгадир. Бу полимер оддий эритувчиларда, масалан, ацетонда яхши эрийди; ундан тайёрланган буюмларда юқори эластиклик хоссалари бўлади.

Шундай эфирлардан тайёрланган толаларда юқори гигроскопиклик хоссалар бўлиши улардан кийим-кечак тикиш имконини беради.

Триацетилцеллюлозани қисман гидролизлаб, γ қийматини 240 гача тушуриш учун ишқорий ёки кислота муҳитидан фойдаланилади.

Одатда бир жинсли диацетат целлюлоза олиш учун гидролизлаш реакцияси ацетиллаш аралашмасида ва сув иштирокида олиб борилади. Бу процессни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Шу йўсинда олинган диацетилцеллюлозани характерлаш учун унинг эфирланиш даражаси, яъни ацетил группаларнинг миқдори, полимерланиш даражаси, полидисперслиги, иссиққа чидамлилиги ва бошқа хоссалари мукамал ўрганилади.

Ацетилцеллюлозаларнинг γ қиймати боғланган сирка кислота ва ацетил группалар миқдори орасидаги боғланиш қуйидаги жадвалда келтирилган.

Эфирланиш даражаси	Боғланган сирка кислота, % ҳисобида	Ацетил группалар миқдори, % ҳисобида
300	62,5	44,8
250	56,2	40,3
200	48,8	35,0
100	29,5	21,9

Стабилланган ацетилцеллюлоза намуналари 220°C гача қиздирилганда ҳам ўз рангини ўзгартирмайди. Ацетилцеллюлозада боғланган сульфат кислотанинг миқдори қанча кўп бўлса, у шунча паст температурада қораяди.

Триацетилцеллюлозанинг юмшаш температураси 240°C атрофида бўлиб, 270°C да парчалана бошлайди. Диацетилцеллюлоза ҳам ўзининг эфирланиш даражасига қараб, турли мақсадларда ишлатилади. Масалан, γ қиймати 220—250 бўлган намуналар пластмасса сифатида, γ қиймати 240—260 бўлган намуналар ацетат ипаги ишлаб чиқаришда, γ қиймати 250—270 бўлган намуналар эса, асосан, киноплёнкалар тайёрлашда ишлатилади.

ВАЗИФАЛАР

11-вазифа. Гомоген шароитда ацетилцеллюлоза ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: пахта момиғи (5 г), сувсиз сирка кислота (60 мл), сирка ангидрид (20 мл), солиштирма оғирлиги 1,84 бўлган сульфат кислота (0,5 мл); 250 мл сифимли, кенг оғизли, зич бекитадиган қопқоқли шиша идиш (1 дона), 3 л сифимли стакан (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона) Бюхнер воронкаси (1 дона).

Шиша идишнинг температураси 15°C га туширилиб, унинг ичига 5 г пахта момиғи, 20 мл сувсиз сирка кислота, 20 мл сирка ангидрид ва 0,5 мл сульфат кислота солинади. Аралашма 40°C ли сув ҳаммомида 4—5 соат иситилади. Бу вақт ичида момиқ триацетилцеллюлозага айланиб, аралашмада эриб кетади. Ҳосил бўлган қуюқ, қиёмсимон (сарғиш рангли) эритмага сувсиз сирка кислотадан яна 40 мл қўшилади ва 0°C ли сув солинган стаканга аста-секин қуйилади. Бу вақтда целлюлозанинг триацетат эфири паға-паға бўлиб чўкади. У сувда 24 соат сақланади, сўнгра Бюхнер воронкасида сульфат ионлари йўқолгунча ювилади ва қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган ацетилцеллюлозанинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Ацетилцеллюлозадаги ацетил группалар миқдори аниқлансин.

12-вазифа. Гетероген шароитда ацетилцеллюлоза ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: пахта момиғи (5 г), сульфат кислота (0,75 г), сувсиз сирка кислота (5 г), сирка ангидрид (30 г), бензол (ёки толуол) (200 г), этил спирт (200 г); 250 мл сифимли, қайтарма совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Юмалоқ тубли колбага пахта момиғидан 5 г ва сувсиз сирка кислотадан 5 г солиниб, уй температурасида 24 соат сақланади. Сўнгра 30 г сирка ангидрид, 90 г бензол (ёки толуол) ва 0,75 г сульфат кислота қўшилиб, сув ҳаммомида 40—50°C да иситилади. 8 соат ўтгач, ҳосил бўлган тола шаклидаги ацетилцеллюлоза Бюхнер воронкасида олдин бензол билан, сўнгра спирт билан ювилади. Ацетилцеллюлоза қуритилиб, кейин анализ қилинади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган ацетилцеллюлозанинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Ацетилцеллюлозанинг эрувчанлиги ва нисбий қовушоқлиги аниқлансин.

13-вазифа. Иккиламчи ацетилцеллюлоза ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: янги ҳосил қилинган триацетилцеллюлоза эритмаси (50 мл), сувсиз сирка кислота (100 г); 250 мл сифимли конуссимон колба (1 дона), 2 л сифимли стакан (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

Конуссимон колбага гомоген шароитда олинган триацетилцеллюлоза эритмасидан 50 мл, сувсиз сирка кислотасидан 1,05 г, 0,9 г сув ва 0,1 г сульфат кислота солинади. Колба уй температурасида (18—20°C да) 48 соат сақланади ва унга сувсиз сирка кислотадан 100 г чамаси қўшиб суюлтирилади. Эритма 0°C ли сув солинган стаканга қўйилади. Патижада иккиламчи ацетилцеллюлоза ҳосил бўлиб, у пага-пага ҳолда чўкади. У сувда 24 соат сақланади, Бюхнер воронкасида нейтраллангунча сув билан ювилади ва оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

1-топшириқ. Триацетилцеллюлозадаги ва иккиламчи ацетилцеллюлозалардаги ацетил группалар миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Иккиламчи ацетилцеллюлоза ацетондаги эритмасининг нисбий қовушоқлиги ва молекуляр оғирлиги аниқлансин.

Бириккан сирка кислота миқдорини аниқлаш

250 мл сифимли конуссимон колбага ацетилцеллюлоза, 5 мл тоза этил спирт ва натрий гидроксиднинг 0,5 н ли 20 мл эритмаси қўйилади. Колбанинг оғзи клапанли резина пробка билан ёпилиб, 60°C ли термостатга 2,5 соат қўйилади. Эритма совутилиб сульфат кислотанинг 0,5 н ли эритмаси билан нейтрал-

лангунча титрланади. Иккинчи колбада ацетилцеллюлоза намунаси солинмаган контрол тажриба ўтказилади.

Олинган ацетилцеллюлозадаги сирка кислотанинг миқдори қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$x = \frac{0,03(a - b)}{c} \cdot 100$$

бу формулада:

a — сульфат кислота 0,5 н ли эритмасининг контрол тажрибада эритмани нейтраллашга сарфланган ҳажми, *мл* ҳисобида;

b — сульфат кислота 0,5 н ли эритмасининг асосий тажрибада эритмани нейтраллашга сарфланган ҳажми, *мл* ҳисобида;

c — мутлақо қуруқ ацетилцеллюлозанинг оғирлиги, *г* ҳисобида.

14-вазифа. Ксантогенат целлюлоза ва вискоза ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: тоза целлюлоза (16 г), натрий гидроксиднинг 17,5% эритмаси (278 *мл*), углерод сульфид (15 *мл*), натрий сульфатнинг 4% ли эритмаси (12 *мл*); 500 *мл* сифимли, кенг оғизли ва зич ёпиладиган шиша идиш (1 дона), 500 *мл* сифимли полиэтилен идиш (1 дона), қисқич (2 дона).

Шиша идишга натрий гидроксиднинг 17,5% ли эритмасидан 278 *мл* ва 16 г целлюлоза солиниб, 20°C да 20 минут сақланади. Сўнгра целлюлоза Бюхнер воронкасига солиниб, 160 г қолгунча филтрланади. Ҳосил бўлган ишқорий целлюлоза иккита қисқич билан титиб майдаланади ва 500 *мл* сифимли полиэтилен идишга солинади. Идиш чайқатиб турилиб, унга 15 *мл* углерод сульфид 120 минут давомида қўйилади.

Натижада целлюлозанинг қизғиш-сариқ рангли ксантогенат эфири ҳосил бўлади. Ксантогенат эфирдан сунъий ипак ёки целлофан олинадиган вискоза тайёрлаш мумкин. Бунинг учун целлюлоза ксантогенати солинган полиэтилен идишга натрий гидроксиднинг 4% ли эритмасидан 60 *мл* ва натрий сульфатнинг 10% ли эритмасидан 12 *мл* қўйилади. Натижада жуда қовушоқ эритма — вискоза ҳосил бўлади.

1-топшириқ. Целлюлоза ксантогенатининг ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламаси ёзилсин.

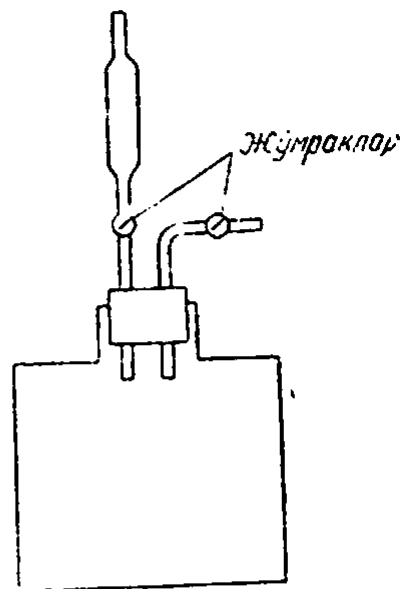
2-топшириқ. Целлюлоза ксантогенатининг эфирланиш даражаси аниқлансин.

Целлюлоза ксантогенатининг эфирланиш даражаси (%) ни аниқлаш

200 *мл* сифимли ўлчов колбасига 20 г чамаси вискоза солиниб, колбанинг белгисигача сув қўшиб суюлтирилади. Эритмадан 10 *мл* олиниб, у сирка кислотанинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Эритманинг қизғиш-сариқ ранги йўқолганда

титрлаш тугалланади. Шу усулда, сирка кислотанинг тиокарбонатларни парчалаш учун зарур бўлган миқдори аниқланади.

250 мл сифимли, пробкасига томчилатма воронка ва жўмракли шиша най ўрнатилган иккита идиш (57-расм) нинг ҳар бирига ўлчов колбасидан 50 мл эритма қўйилади. Сўнгра томчилатма воронка орқали идишнинг бирига сульфат кислотанинг 0,1 н ли эритмасидан 50 мл, иккинчисига эса сирка кислотанинг 0,1 н ли эритмасидан тиокарбонатларни парчалаш учун зарур миқдордагидан 0,5 мл ортиқ ҳажмда қўйилади. Кислоталар томчилатиб қўйилади, вискоза эритмаси эса доимо чайқатиб турилади. Кислоталар қўйиб бўлингандан кейин, идишлар 5 минут сақланади, сўнгра ҳар қайси идишга йоднинг 0,1 н ли эритмасидан 30 мл қўйилади. Бу эритма гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади. Ксантогенат эфирининг эфирланиш даражаси мана бундай ҳисоблаб топилади.



57-расм. Томчилатма воронка ва жўмрак билан жиҳозланган идиш.

$$Na = \frac{23(a-b)}{10 \cdot 100 \cdot p} \cdot 100$$

бу формулада:

a — гипосульфит 0,1 н ли эритмасининг сульфат кислота қўшилган вискозани титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

b — гипосульфит 0,1 н ли эритмасининг сирка кислота қўшилган вискозани титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

p — вискозанинг 50 мл эритмасидаги α -целлюлозанинг миқдори, *г* ҳисобида;

α -целлюлозанинг миқдори бундай ҳисоблаб топилади:

$$p = \frac{c \cdot \alpha \cdot 50}{100 \cdot 200}$$

бу формулада:

c — вискозанинг оғирлиги, *г* ҳисобида;

α — вискозадаги α -целлюлозанинг миқдори, % ҳисобида.

Олинган натижалардан ксантогенат эфирининг эфирланиш даражаси (γ) қуйидагича ҳисоблаб чиқарилади:

$$\gamma = \frac{162 \cdot \%Na}{2300 - 98 \cdot \%Na} \cdot 100$$

Вискозадаги целлюлозанинг миқдорини аниқлаш

100 мл сифимли стаканга 5% ли сульфат кислотадан 50 мл солиниб, унинг устига 5—6 г вискоза эритмаси секин-аста қўйилади. Стаканда целлюлоза чўкма ҳолида ажралиб чиқади.

У 4-номерли шиша филтърда сув билан ювилади. Чўкма оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилиб, сўнгра тортилади ва целлюлозанинг миқдори ҳисоблаб топилади:

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

бу формулада:

a — шиша филтърнинг чўкма билан биргаликдаги оғирлиги, g ҳисобида;

b — бўш шиша филтърнинг оғирлиги, g ҳисобида;

g — вискоза эритмасининг оғирлиги, g ҳисобида.

НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗА ҲОСИЛ ҚИЛИШ

Нитратловчи аралашма тайёрлашда қуйидагиларни назарда тутиш: барча процессларни оҳисталик билан олиб бориш ва лабораторияда ишлаш вақтида хавфсизлик техникасининг барча қоидаларига риоя қилиш зарур.

Солиштирма оғирлиги катта сульфат кислотани солиштирма оғирлиги кичикроқ нитрат кислотага оз-оздан қўйиб, доимо аралаштириб туриш керак.

Нитратловчи аралашма оғзи шиша пробка билан бекиладиган идишда ва совуқда сақланиши лозим. Юқори даражада нитратланган нитроцеллюлозани этил ёки метил спиртда оз миқдорда сақлаш, алангадан узоқда тутиш ва унга зарба бермаслик керак. Акс ҳолда нитроцеллюлоза портлаб кетади. Нитроцеллюлозанинг анализдан қолган намуналарини студентлар ўқитувчига ҳўллигича топширишлари шарт.

15-вазифа. Юқори гаммали нитроцеллюлоза (пироксилин) ҳосил қилиш

1-у с у л

Реактив ва асбоблар: пахта момиги (5 g), нитратловчи аралашма (73% H_2SO_4 , 25,77% HNO_3 ва 1,23% H_2O) (375 $мл$), 50% ли сирка кислота (400 $мл$); 1 $л$ сифимли стакан (2 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона), қайтарма совутгич билан жиҳозланган колба (1 дона).

1 $л$ сифимли стаканга нитратловчи аралашмадан 375 $мл$ қўйилади ва унинг устига 5 g пахта момиги оз-оздан солиниб, шиша таёқча билан аралаштириб турилади.

Аралашма температураси $20^{\circ}C$ дан юқори бўлмаган термостатга 3—5 соат қўйилади. Сўнгра стакан музли сувда совутилиб, ҳосил бўлган нитроцеллюлоза Бюхнер воронкасида суюқликдан ажратилади. Шундан кейин у сирка кислотанинг 50% ли эритмасига солинади. Сўнгра нитроцеллюлоза стакандан олиниб, сирка кислотадан ажратилади ва қайтарма совут-

гич билан жиҳозланган колбага солиниб, сирка кислотанинг 50% ли эритмаси иштирокида 1 соат қайнатилади.

Нитроцеллюлоза сирка кислота йўқолгунча Бюхнер воронкасида дистилланган сув билан ювилади. Олинган тоза нитроцеллюлоза ҳавода ёки 50°C дан юқори бўлмаган температурада қуритилади.

2-у с у л

Р е а к т и в в а а с б о б л а р: пахта момиғи (5 г), нитратловчи аралашма (50% H_3PO_4 ва 50% HNO_3) (300 мл), сирка кислотанинг 50% ли эритмаси (200 мл); 1 л сифимли стакан (1 дона), қайтарма совутгич билан жиҳозланган колба (1 дона), шиша таёқчалар, Бюхнер воронкаси (1 дона).

1 л сифимли стаканга нитратловчи аралашмадан 300 мл қўйилиб, унинг устига 5 г қуруқ пахта момиғи оз-оздан солинади-да, тез-тез аралаштириб турилади. Аралашма 20°C ли термостатда 4 соат сақланади ва Бюхнер воронкасида ажратилади. Нитроцеллюлоза қайтарма совутгич билан жиҳозланган колбага солиниб, унинг устига сирка кислотанинг 50% ли эритмасидан 200 мл қўйилади-да, 1 соат қайнатилади, шундан кейин эса дистилланган сув билан ювилади. Олинган нитроцеллюлоза ҳавода ёки эксикаторда қуритилади.

1-т о п ш и р и қ. Нитроцеллюлозадаги азот миқдори аниқлансин.

16-в а з и ф а. Юмшоқ шароитда нитроцеллюлоза ҳосил қилиш

Р е а к т и в в а а с б о б л а р: целлюлоза намунаси (1 г), нитратловчи аралашма (концентрланган нитрат кислотадан 6 ҳисса, кристалл ҳолатдаги фосфат кислотадан 5 ҳисса ва фосфат ангидриддан 4 ҳисса) (50 мл), 50% ли сирка кислота (300 мл); 200 мл сифимли, оғзи зич бекиладиган шиша идиш (1 дона), 500 мл сифимли стакан (1 дона), 2-номерли шиша фильтр ва Бюхнер воронкаси (1 дона).

Целлюлоза намунаси майдаланиб, 50°C ли вакуум-шкафда ёки фосфат оксид солинган эксикаторда қуритилади. Нитратловчи аралашма тайёрлаш учун, солиштирама оғирлиги 1,52 бўлган нитрат кислотадан 6 ҳисса, кристалл ҳолатдаги фосфат кислота ($H_3PO_4 \cdot 1/2 H_2O$) дан 5 ҳисса ва фосфат ангидриддан 4 ҳисса олиб аралаштирилади. Бунда олдин фосфат кислота фосфат ангидрид билан аралаштирилади. Бу вақтда аралашма қизиб кетади. У совутилиб, сўнгра нитрат кислота қўшилади. Ҳосил бўлган нитратловчи аралашмани оғзи маҳкам ёпиладиган идишда 3 кунгача сақлаш мумкин.

200 мл сифимли оғзи зич бекиладиган шиша идишга нитратловчи аралашмадан 50 мл солиниб, идиш музли кристаллизаторга қўйилади. Сўнгра, идишга қуритилган ва совутилган целлюлозадан 1 г солинади ва 0°C да 6 соат сақланади. Бу вақт ичида идишдаги аралашмани вақти-вақти билан чайқатиб қўйиш керак.

Реакция тамом бўлгандан кейин нитроцеллюлоза 2-номерли шиша филтлда аралашмадан ажратилади. Нитроцеллюлоза 500 мл сифимли стаканга солиниб, унга 0°С гача совутилган 50% ли сирка кислотадан 300 мл қўшилади. 10 минут ўтгач, нитроцеллюлоза Бюхнер воронкасига солиниб, олдин 50% ли сирка кислота билан 2—3 марта, сўнгра сув билан нейтраллангунча ювилади.

Тозаланган нитроцеллюлоза метил спиртда 5—6 соат сақланади. Бу вақт ичида метил спиртни бир неча марта алмаштириш керак. Нитроцеллюлоза вакуум-эксикаторда фосфат оксид устида, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

1-топшириқ. Олинган нитроцеллюлозанинг ацетонда эрувчанлиги аниқлансин.

2-топшириқ. Нитроцеллюлозадаги азот миқдори аниқланиб, эфирланиш даражаси топилсин.

17-вазифа. Ўртача гаммали нитроцеллюлоза (коллоксилин) ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: пахта момиги (5 г), нитратловчи аралашма (62% H₂SO₄, 18,7% HNO₃ ва 19,3% H₂O) (300 мл); 500 мл сифимли стакан (1 дона), 3000 мл сифимли стакан (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона), шиша таёқчалар.

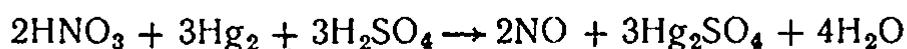
500 мл сифимли стаканга нитратловчи аралашмадан 300 мл ва қуритилган пахта момигидан 5 г солинади. Стакан температураси 35°С дан паст термостатда 90 минут сақланади. Сўнгра нитроцеллюлоза Бюхнер воронкасида филтрланиб, шимилган суюқлик чиқариб юборилади. 3 л сифимли стакандаги 2,5 л совуқ сувга воронкадаги нитроцеллюлоза солинади. Сўнгра нитроцеллюлоза Бюхнер воронкасида қайноқ сув билан 10—12 марта ювилади. Олинган модда олдин икки варақ филтр қоғоз орасида, кейин эса сульфат кислота ёки фосфат ангидрид солинган эксикаторда қуритилади.

1-топшириқ. Пахта момиги ва нитроцеллюлозанинг эрувчанликлари бир-бирига солиштирилсин.

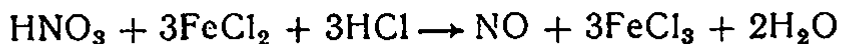
2-топшириқ. Реакциянинг тенгламаси ёзилсин.

Нитроцеллюлозадаги азот миқдорини аниқлаш

Нитроцеллюлозадаги азот Лунге нитрометрида аниқланади. Бу усул нитрат кислотанинг ва нитрат кислота бирикмаларининг хлорид кислота ва темир (II)-хлорид ёки симоб ва сульфат кислота иштирокида азот оксиди ҳосил қилишига асосланган. Ҳосил бўлган азот оксидининг ҳажми ўлчанади ва, шунга асосланиб, бирикмалардаги азотнинг миқдори ҳисоблаб топилади. Сульфат кислота ва симоб иштирокида борадиган реакциянинг схемаси мана бундай:



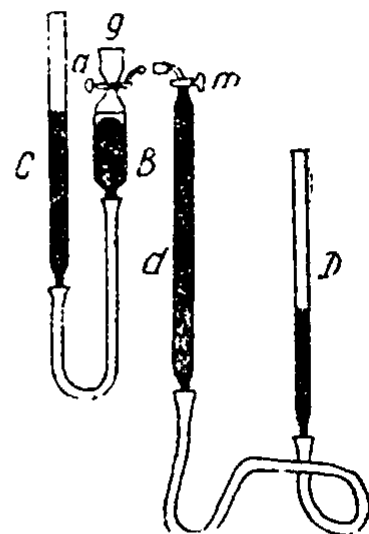
Хлорид кислота ва темир (II)-хлорид иштирокида борадиган реакциянинг схемаси қуйидагича бўлади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган азот оксиди Лунге усули билан ўлчанади.

Лунге нитрометри икки қисмдан: реакцион идиш ва газ ўлчаш бюреткалардан иборат (58-расм). Бюреткаларнинг ҳар бирида тенглаштирувчи найлар бор. Улар резина найлар ва газ йўлини бекитиб қўювчи жўмраклар воситасида туташтирилган. Реакцион идишда моддаларни тушириш учун воронка бор.

Асбобнинг иккала қисми иш бошлашдан олдин симоб билан тўлдирилади. Анализ учун, майдаланган ва қуруқ нитроцеллюлозадан 0,3—0,5 г олинади. Намуна зич бекитадиган қопқоқли стаканга солинади ва концентрланган 10 мл сульфат кислотада эритилади. Нитроцеллюлоза уй температурасида оҳисталик билан аралаштириб туриб эритилади, ҳосил бўлган эритма воронка (*g*) га қўйилади ва жўмрак (*a*) орқали реакцион идиш (*B*) га туширилади. Эритма қўйишдан олдин тенглаштирувчи най ёрдамида идиш (*B*) даги ҳаво чиқариб юборилади. Бу вақтда симоб жўмрак найидаги каналларгача кириши керак. Стакан ҳамда воронка 50% ли сульфат кислота билан 3 марта (ҳар гал 5 мл да) чайилиб, чайинди реакцион идиш (*B*) га қўйилади (агар идишга ҳаво кириб қолса, уни симоб ёрдамида чиқариб юбориш зарур). Сўнгра идиш (*B*) ни қийшайтириб туриб, бир неча марта қаттиқ чайқатиш керак. Идишни чайқатиш унга солинган эритмадан азот оксиди пуфакчалари чиқиб тамомлангунча давом эттирилади. Идиш (*B*) да ҳосил бўлган азот оксиди ўлчаш найи (*d*) га ўтказилади. Бунинг учун асбоб (*B*) резина най ёки шлиф ёрдамида най (*d*) га уланади. Идишдаги азот оксиди най (*d*) га шундай ўтказилади: тенглаштирувчи най (*D*) туширилиб, бошқа най (*C*) кўтарилади ва жўмраклар (*m* ва *a*) очилади. Сўнгра идишдаги газнинг ҳаммаси ўтиб, жўмрак (*a*) нинг капиллярига кислота кириши билан жўмраклар тезда ёпилади. Найдаги газнинг температураси уй температурасига тенглашгандан кейин, иккала томондаги симобнинг баландлиги тенглаштирилади ва найдаги азот оксидининг ҳажми ўлчанади.



58-расм. Лунге нитрометри:

d — ўлчаш най; *B* — реакцион идиш; *C* — симоб резервуари, *a* ва *m* — жўмраклар; *D* — бараварлаштиргич най; *g* — воронка.

Нитроцеллюлозадаги азотнинг % ҳисобидаги миқдори қуйидагича топилади:

$$N_2 = \frac{0,0006287 \cdot v}{a} \cdot 100$$

бу формулада:

v — найда йиғилган азот оксидининг нормал шароитдаги (0°C ва 760 мм босимдаги) миқдори, см^3 ҳисобида;

a — нитроцеллюлоза намунасининг оғирлиги, г ҳисобида;
 $0,0006287$ — 1 см^3 азот оксидидаги азотнинг миқдори.

Э с л а т м а. Лугне нитрометрида жуда эҳтиёт бўлиб ишлаш керак, чунки унда ўткир сульфат кислота ва кўп миқдорда симоб ишлатилади. Асбобдаги жўмрақларга вазелин суриш ва уларни резина ҳалқалар билан маҳкамлаб қўйиш лозим.

18-вазифа. Ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида целлюлоза эфирлари ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: 2 г карбоксиметилцеллюлозанинг 2% ли 100 мл ишқордаги эритмаси, нитробензой кислота хлорангидридининг бензолдаги 15% ли эритмаси (300 мл), метил спирт (200 мл), ацетон (200 мл); 1 л сифимли, қорғич билан жиҳозланган стакан (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

1 л сифимли стаканга 2 г карбоксиметилцеллюлозанинг 2% ли 100 мл ишқордаги эритмаси солиниб, стакан музли сувда совутилади. Стакандаги эритма яхши совугандан кейин, у аралаштириб турилиб, нитробензой кислота хлорангидридининг бензолдаги 15% ли эритмасидан 300 мл қўйилади. Ҳосил бўлган целлюлоза эфири Бюхнер воронкасида филтрланиб, нейтраллангунча сув билан ювилади. Сўнгра у дистилланган сувда 10 минут қайнатилади ва олдин 200 мл метанол, кейин эса 200 мл ацетон билан ювилади.

Целлюлозанинг бу мураккаб эфири 100°C да оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган целлюлоза эфирининг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Эфирдаги азот миқдори Кьельдал усулида аниқланиб, унинг эфирланиш даражаси (γ) топилсин.

3-топшириқ. Целлюлоза эфирининг диметилформамид, ацетон ва нитробензолда эрувчанлиги аниқлансин.

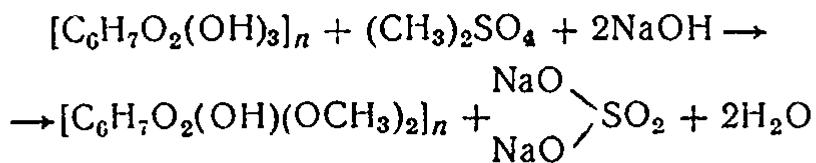
ЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ ОДДИЙ ЭФИРЛАРИ

Целлюлозанинг оддий эфирларида ажойиб хоссалар бор, жумладан, улар ёнмайди, химиявий реагентлар, сув, нур, иссиқлик ва совуқ таъсирга чидамли бўлади.

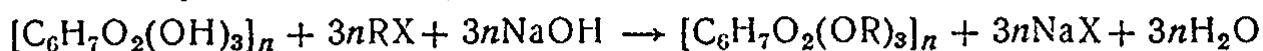
Бу оддий эфирлар кўпчилик эритувчиларда ва баъзилари сувда ҳам эриганлиги учун улардан плёнка, лок, пластмасса ва елимлар тайёрлашда фойдаланилади.

Одатда, оддий эфирлар ҳосил қилиш учун целлюлозага ишқорий муҳитда галлоидалкил ёки алкилсульфатлар таъсир эттирилади.

Целлюлоза ва диметилсульфат орасида бўладиган реакцияларни қуйидагича ифодалаш мумкин.



Бу усулда метил ва этил целлюлозаларгина олиниши мумкин. Целлюлоза билан галлоидалкиллар орасида бўладиган реакция қуйидагича ифодаланади:



бунда: R — алкил радикали;
X — галлоид атомлари.

Бундай реакцияларда реагентларнинг сарфланиши температурага ва ишқорнинг концентрациясига боғлиқ.

Температура кўтарилган сари иккинчи даражали реакциялар кучайиб, галлоидалкил сарф бўлади.

Целлюлозанинг оддий эфирлари кислота ва ишқорлар таъсирига жуда чидамли бўлади, улардаги эфир группаларини гидролиз усули билан аниқлаб бўлмайди. Саноатда аҳамияти катта бўлган эфирларнинг γ қиймати 150—250 атрофидадир; γ қиймати 280—300 бўлган намуналар олиш учун, уларни бир неча марта эфирлаш лозим.

Целлюлоза оддий эфирларининг хоссалари алкил радикалининг ҳажмига боғлиқ бўлади.

Алкил радикалларининг катталашуви билан макромолекулалараро таъсир этувчи кучлар заифлашади. Бу усулда целлюлозанинг ҳар қандай оддий эфирини ҳосил қилиш мумкин. Реакция 80—100°C дан юқори температурада, босим остида 8—10 соат давом этади.

Барча галлоид алкиллар орасида реакцияга энг активи бром алкиллардир.

Галлоидалкилнинг молекуляр оғирлиги ортган сари, реакцияга активлиги камаяди. Реакцияда натрий гидроксид эритмасининг иштирок этиши целлюлозани бўктириб, реагентларнинг толалар орасига диффузиланишини осонлаштиради ва, шу сабабли, реакциянинг тезлигини оширади. Баъзи эфирларни, жумладан, метилцеллюлозани ҳосил қилишда ишқорий эритмалар ишлатилмай, пиридин ёки тўртламчи аммоний асосларини ишлатса ҳам бўлади. Бироқ саноатда, асосан, ишқорий целлюлоза тайёрлаш ва сўнгра уни алкил целлюлозага айлантириш усулидан фойдаланилади. Шу билан бирга, эфирнинг юмшаш температураси, сув ютиш хоссаси ва мустаҳкамлиги анча пасаяди.

Целлюлоза оддий эфирларининг эрувчанлиги радикалининг табиатига, намунанинг полимерланиш ва эфирланиш даражалари ҳамда полидисперслигига чамбарчас боғлиқдир.

Эфирланиш даражаси 40—70 атрофида бўлган этилцеллюлоза ишқорнинг суюлтирилган эритмаларида, эфирланиш даражаси 100—150 бўлган этил целлюлозалар эса сувда эрийди.

Эфирланиш даражаси 150 дан ортиқ бўлган этилцеллюлоза ва бошқа эфирлар органик эритувчилардагина эрийди.

Целлюлоза оддий эфирларининг даражасини аниқлаш учун, уларни концентранган йодид кислота таъсирида парчалаш лозим. Бу реакциянинг схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Ҳосил бўлган йодалкил карбонат ангидрид воситасида кумуш нитратнинг спиртдаги эритмасига ўтказилади. Ажралиб чиққан кумуш йодитнинг миқдори аниқланади.

Қуйидаги жадвалда метил ва этилцеллюлозаларнинг эфирланиш даражалари ва улардаги алкоксил группалар миқдори келтирилган,

13-жадвал

Эфирланиш даражаси	Метилцеллюлоза —OCH ₃ , % ҳисобида	Этилцеллюлоза—OCH ₂ CH ₃ , % ҳисобида
50,0	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

19-вазифа. Паст гаммали метилцеллюлоза ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: пахта момиғи (10 г), натрий гидроксиднинг 17,5% ли эритмаси (100 мл), янги ҳайдалган диметил сульфат (10 мл), эфир (70 мл); 150 мл сигимли стакан (1 дона), 250 мл сигимли, қайтарма совутгич ва қорғич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

150 мл сигимли стаканга 10 г пахта момиғи ва натрий гидроксиднинг 17,5% ли эритмасидан 100 мл солиниб, уй температурасида 24 соат сақланади. Бу вақтда целлюлоза бўкиб, ишқорий целлюлоза ҳосил бўлади. У 45 г қолгунча сиқилиб, эритмадан ажратилади. Сўнгра ишқорий целлюлоза реакцион колбага солиниб, унинг устига 70 мл эфир ва 10 г янги ҳайдалган диметилсульфат қуйилади (диметилсульфат 40 мм босимда 100°C ҳайдалади). Реакция 36 соат давом эттирилади. Ҳосил бўлган метилцеллюлоза Бюхнер воронкасига солиниб,

олдин илиқ, сўнгра қайноқ сув билан ювилади. Шундан кейин метилцеллюлоза натрий гидроксиднинг 17,5% ли эритмаси билан чайилиб, нейтраллангунча сув билан ювилади. Ҳосил қилинган паст гаммали целлюлоза оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади (реакцияни вентиляция шкафи ичида ўтказиш керак, чунки диметилсульфат заҳарли моддалир).

1-топшириқ. Ҳосил бўлган целлюлоза эфирининг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Метилцеллюлозадаги метоксил группалар миқдори Цейзель усулида аниқлансин.

20-вазифа. Иккиламчи ацетилцеллюлозадан триметилцеллюлоза ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: иккиламчи ацетилцеллюлоза (10 г, ацетон (200 мл), диметилсульфат (120 мл), натрий гидроксиднинг 30% ли эритмаси (320 мл); уч оғизли, 1 л сифимли, қайтарма совутгич, томчилатма воронка ва қорғич билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), 250 мл сифимли, зич бекитадиган пробкали конуссимон колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

250 мл сифимли конуссимон колбага 10 г иккиламчи ацетилцеллюлоза ва 200 мл ацетон солинади. Колбанинг оғзи бекитилиб, 50—55°C ли сув ҳаммомида ацетилцеллюлоза эриб кетгунча қиздирилади.

Сўнгра 1 л сифимли реакцион колбага иккиламчи ацетилцеллюлозанинг ацетондаги эритмаси солинади. Эритма яхшилаб аралаштирилгани ҳолда, томчилатма воронка воситасида диметилсульфатдан 12 мл ва натрий гидроксиднинг 30% ли эритмасидан 32 мл солинади. Эритма 10 минут давомида аралаштирилиб, унинг устига яна диметилсульфатдан 12 мл ва натрий гидроксиднинг 30% ли эритмасида 32 мл қуйилади. Диметилсульфат ва натрий гидроксид эритмаси ҳар 10 минутда худди юқоридаги миқдорларда қўшиб турилади. Ҳаммаси бўлиб 120 мл диметилсульфат ва 320 мл натрий гидроксид эритмаси қўшиш керак. Демак, бу реагентларни ацетилцеллюлоза эритмасига қўшиш учун 100 минут вақт керак бўлади. Ишлатиладиган ишқор эритмаси асбест орқали филтрланиши зарур. Реакция вақтида колбанинг деворлари четиде чўкма ҳосил бўлади. Бу чўкмани шиша таёқча ёрдамида эритмага тушириб туриш лозим. Реакция бошлангандан 30—40 минут ўтгач, колбада бир жинсли эмульсия ҳосил бўлади. Реакция тамом бўлгандан кейин, эритмадаги ацетон ҳайдаб олинади ва аралашма қайноқ ҳолда Бюхнер воронкасида филтрланади. Филтрдаги чўкма қайноқ сув билан бир неча марта ювилади. Филтрда қолган майда оқ кукун — триметилцеллюлоза олдин ацетон, сўнгра эфир билан чайилади-да, ҳавода қуритилади. Одатда, триметилцеллюлозада метоксил группалар 45,6% ни ташкил этади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган триметилцеллюлозанинг миқдори аниқлансин.

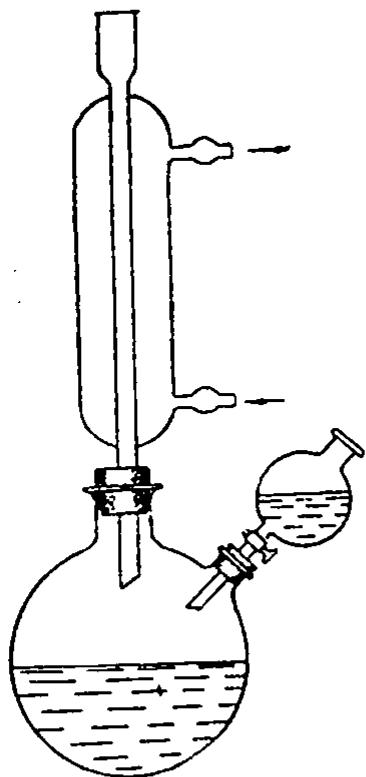
2-топшириқ. Триметилцеллюлозадаги метоксил группалар миқдори аниқлансин.

3-топшириқ. Иккиламчи ацетилцеллюлоза ва диметилсульфат орасида содир бўлган реакциянинг схемаси ёзилсин.

21-вазифа. Диэтилсульфат ёрдамида этилцеллюлоза ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: пахта момиғи (8 г), натрий гидроксиднинг 50% ли эритмаси (100 мл), бензол (100 мл), диэтилсульфат (30 г), сувсиз натрий гидроксид (5 г); 250 мл сиғимли, совутгич билан жиҳозланган дистилляцион колба (1 дона), пкки оғизли 500 мл сиғимли, қайтарма совутгич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган колба (1 дона), 150 мл сиғимли стакан (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона).

150 мл сиғимли стаканга пахта момиғидан 8 г ва натрий гидроксиднинг 50% ли эритмасидан 100 мл солиниб, шиша таёқча воситасида аралаштирилади, сўнгра пахта момиғи 16 г ишқор эритмаси қолгунча сиқиб ташланади. Натижада 24 г пахта момиғи билан ишқор эритмасининг аралашмаси қолади. Бу аралашма 250 мл сиғимли дистилляцион колбага солиниб, унинг устига 50 мл бензол қўйилади. Сўнгра бензол сув ҳаммоми воситасида ҳайдаб олинади. 500 мл сиғимли колбага (59-расм) ишқор ва бензол билан ишлов берилган целлюлоза, 1 мл сув ва 50 мл бензол солиниб, аралашма совутилади-да, 5 г сувсиз натрий гидроксид ҳамда 30 г диэтилсульфат қўшилиб, сув ҳаммомида 60—70°C да 4 соат сақланади. Реакция тамом бўлгач, аралашма Бюхнер воронкасига солиниб, қайноқ сув билан узоқ вақт ювилади. Ювиб бўлингандан кейин воронкадаги этилцеллюлоза вакуум-шкафда, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.



59-расм. Қайтарма совутгич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган колба.

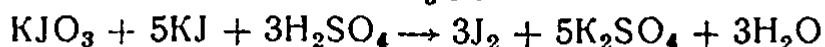
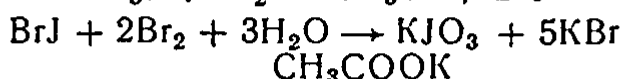
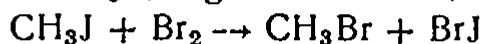
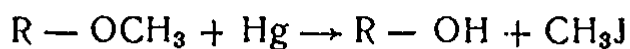
1-топшириқ. Ҳосил бўлган этилцеллюлозанинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Целлюлоза эфиридаги этоксил группалар миқдори аниқлансин.

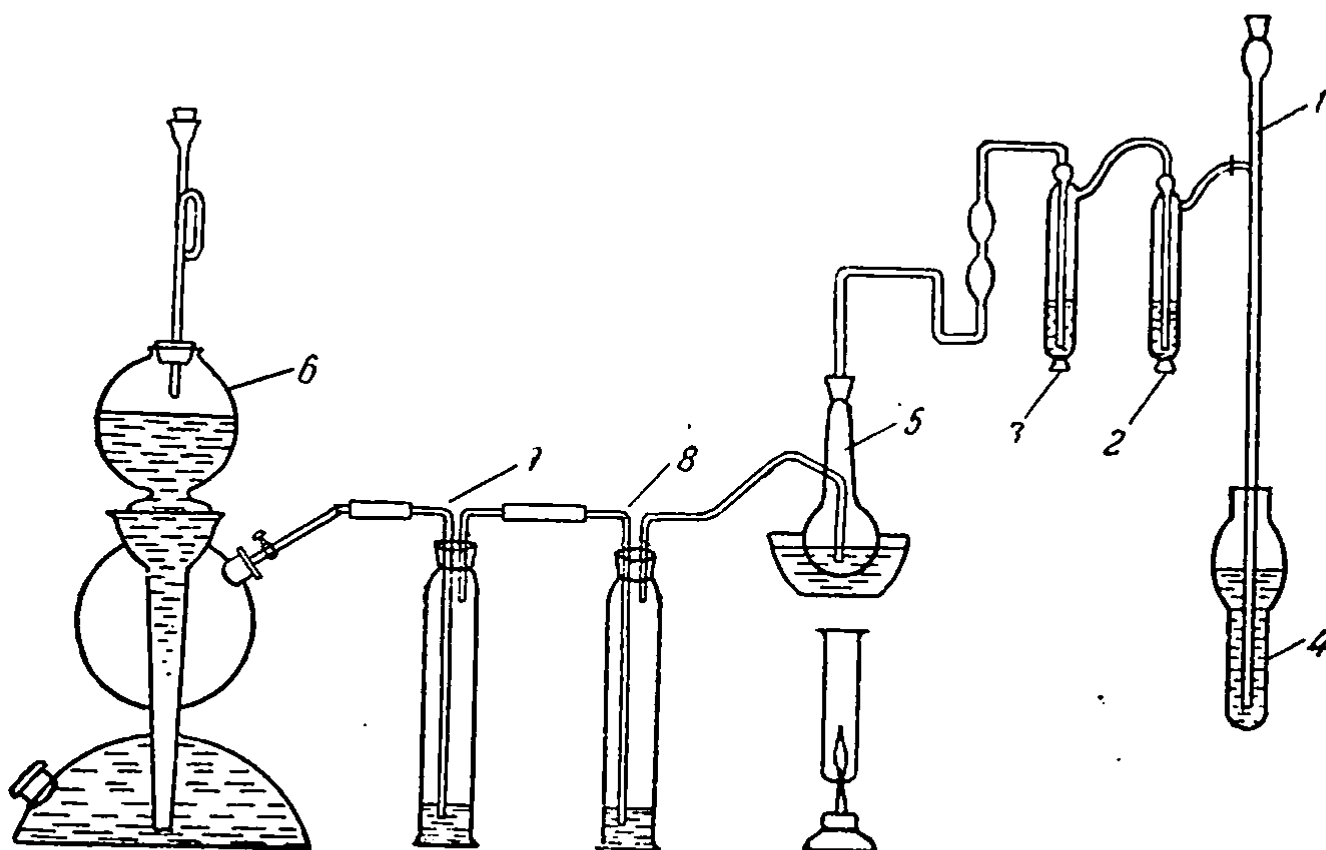
Целлюлозадаги метоксил ва этоксил группаларни аниқлаш

Метоксил группаларни аниқлаш целлюлозанинг концентранган йодид кислота таъсирида парчаланиб, метил йодид ҳосил қилишига асосланган. Метил йодид бром иштирокида

йодат шаклига ўтади, сульфат кислота таъсирида эса йод ажралиб чиқади. Ажралиб чиққан йод миқдори натрий гипосульфит воситасида титрлаш йўли билан аниқланади. Бу реакцияларнинг схемаси қуйидагича бўлади:



Целлюлозадаги метоксил группалар миқдори 60-расмда кўрсатилган асбобда аниқланади. Асбобдаги капилляр (1) нинг учига бир томчи сув солиниб, оғзи пробка билан бекитилади.



60-расм. Алкоксил группаларни аниқлаш асбоби:

1 — капилляр; 2, 3, 7 ва 8 — ювгич идишлари; 4 — юттириш пробиркаси; 5 — реакция колба; 6 — Кипп аппарати.

Бу, сув юттириш пробиркасини маҳкам бекитиб туради. Ювиш идишлари (2 ва 3) нинг $\frac{1}{3}$ қисмига кадмий сульфатнинг 10% ли ва натрий гипосульфитнинг 10% ли эритмалари аралашмасидан барабар миқдорларда солиниб, идишлар оғзи пўкак билан бекитилади. Бу эритмалар аралашмаси реакция вақтида ажралиб чиққан йод ҳамда водород сульфидни ютиб олади. Юттириш пробиркаси (4) га 10 г калий ацетат, 100 мл сирка кислота билан 7—10 томчи бром аралашмасидан 2—3 мл қуйилади.

Пробирка (4) нинг ичига капилляр (1) нинг учи туширилади ва пробирка оғзи чумоли кислота шимдирилган пахта

билан ёпиб қўйилади. Сўнгра реакцион колба (5) га 0,1 г атрофида метилцеллюлоза, бир неча бўлак фенол, 3—4 томчи сирка ангидрид ва солиштирама оғирлиги 1,7 бўлган йодид кислотадан 25 мл солинади. Колба (5) асбобга шлиф орқали уланади. Шундан кейин, йиғилган асбобдан карбонат ангидрид ўтказила бошлайди. Карбонат ангидрид Кипп аппарати (6) да олинади ва ювиш идишлари (7 ва 8) орқали тозаланади. Ювиш идишларининг бири (7) да соданинг 10% ли эритмаси, иккинчи (8) да эса сульфат кислота бўлиши керак. Асбоб орқали карбонат ангидрид ўтказиш давом эттирилиб, реакцион колба (5) ёғ ҳаммомида қиздирилади. Бу вақтда температура 135—140°C га кўтарилиб, колбадаги аралашма қайнайди. Аралашма 1 соат қайнатилади, сўнгра колба (5) совутилиб, ундан яна 30 минут давомида карбонат ангидрид ўтказилади.

200 мл сифимли, зич бекитадиган пробкали конуссимон колбага 1 г натрий ацетат солиниб, уни эритиш учун жуда оз миқдорда сув қўйилади. Шу колбага юттириш пробиркасидаги эритма солинади. Пробирка дистилланган сув билан ювилиб, ювинди ҳам конуссимон колбага қўйилади. Колбага 3—5 томчи чумоли кислота қўшилса, эритма рангсизланади. Шундан кейин колбадаги эритмага сульфат кислотанинг 1,0 н ли эритмасидан 10 мл ва 0,5 г калий йодид солиниб, колба оғзи ёпилади-да, уй температурасида қоронғи ерда 10 минут сақланади. Натижада эритмада йодиддан йод ажралиб чиқади. У крахмал иштирокида натрий гипосульфитнинг 0,013 н ли эритмаси билан титрланади. Шу билан бир вақтда, метилцеллюлоза намунаси ишлатилмаган контрол тажриба ҳам ўтказилади. Метилцеллюлозадаги метоксил группалар миқдори қўйидагича ҳисоблаб топилади:

$$\text{ОСН}_3 = \frac{(a - b) \cdot 0,000672}{g} \cdot 100$$

бу формулада:

a — натрий гипосульфит 0,013 н ли эритмасининг асосий тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

b — натрий гипосульфит 0,013 н ли эритмасининг контрол тажрибада титрлашга сарфланган миқдори, *мл* ҳисобида;

g — метилцеллюлоза намунасининг мутлақо қуруқ ҳолдаги оғирлиги, *г* ҳисобида;

0,000672 — натрий гипосульфитнинг 0,013 н ли эритмасидан 1 миллилитрига эквивалент бўлган метоксил группа миқдори.

Агар тажриба учун этилцеллюлоза олинса, ундаги этоксил группаларнинг миқдори ҳам юқоридагича аниқланади. Унинг миқдорини ҳисоблашда, формуладаги 0,000672 ўрнига 0,000975

Баъзи полимерларнинг

Тартиб номери	Полимернинг номи	Элементар звенонинг тузилиши	Молекуляр оғирлиги
1	Полиэтилен	$[-CH_2-CH_2-]_n$	80000—150000 100000—500000
2	Полипропилен	$\left[\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$	10000—200000
3	Полиизобутилен	$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$	100000—200000
4	Поливинилхлорид	$\left[\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \\ Cl \end{array} \right]_n$	100000—176000
5	Поливинилиденхлорид	$\left[\begin{array}{c} Cl \\ \\ -C-CH_2- \\ \\ Cl \end{array} \right]_n$	110000—300000
6	Полистирол	$\left[\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \\ C_6H_5 \end{array} \right]_n$	110000—600000
7	Политетрафторэтилен	$[-CF_2-CF_2-]_n$	100000—1000000
8	Политрифторхлорэтилен	$[-CF_2-CFCl-]_n$	20000—360000
9	Поливинил спирт	$\left[\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \\ OH \end{array} \right]_n$	70000—200000
10	Поливинилацетат	$\left[\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \\ OCOCH_3 \end{array} \right]_n$	122000—1000000
11	Полиметилметакрилат	$\left[-C \begin{array}{l} \swarrow CH_3 \\ \searrow COOCH_3 \end{array} -CH_2- \right]_n$	75000—275000
12	Полиакрилонитрил	$\left[\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \\ CN \end{array} \right]_n$	125000—250000
13	Полибутадиен	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$	100000—1000000
14	Полиизопрен	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-C=CH-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$	100000—1000000

Физик-химиявий хоссалари

Солиштира огирлиги, г/см ³	Юмшаш температу- раси, °С	Шиншаланш температура- си, °С	Чўзилиш мустаҳкам- лиги, кг/см ²	Нисбий чўзилув- чанлиги, %	Юнг модули, кг/см ²	Солиштира ҳажмий электр қаршилиги, ом. см
0,92	108—110	—70	210	500—600	(1,5—2,2) · 10 ³	10 ¹⁹
0,94—0,96	120—134	—60	400	800	(0,07)5—9) · 10 ³	10 ¹⁵
0,90	164—168	—	350	500	7—9 · 10 ³	8 · 10 ¹⁵
0,91	0	—74	300	500	—	10 ¹⁵ —10 ¹⁶
1,6—1,75	130	75	280—490	10—5	4 · 10 ³	10 ¹⁴ —10 ¹⁶
1,875	185	—17	150—500	15—25	0,35—1,4 · 10 ⁴	10 ¹⁴ —10 ¹⁶
1,05—1,07	70—100	81	350—650	2—5	0,33 · 10 ⁵	10 ¹⁷ —10 ¹⁸
2,1—2,3	327	—120	140—250	250—500	4700—8500	(1,1—1,9)10 ¹⁹
2,09—2,16	208—210	50	350	70—200	11600—14500	10 ¹⁶ —10 ¹⁸
1,21—1,31	160°	73	700	1500	—	(3,1—3,8)10 ⁷
1,2—1,6	40	28	600	400—500	—	10 ¹⁴
1,18—1,3	100	57—68	420—700	1—15	0,20—0,31	10 ¹³ —10 ¹⁶
1,14—1,15	220	100	2000	15—30	—	10 ¹³ —10 ¹⁶
0,89	—	—75	115	440	41—81	10 ¹³ —10 ¹³
0,911	62	—72	77	1100	4	3,6 · 10 ¹⁴

Тартиб номери	Полимернинг номи	Элементар звенонинг тузилиши	Молекуляр оғирлиги
15	Полихлорпрен	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	100000—1000000
16	Поливинилформаль	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \end{array} \right]_n$	100000—200000
17	Поливинилацеталь	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	80000—100000
18	Поливинилбутираль	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_n$	80000—100000
19	Поликапролактан	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{CO}-]_n$	25000—40000
20	Полигексаметиленди- памид	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}- \\ (\text{CH}_2)_4-\text{CO}-]_n$	15000—25000
21	Полигексаметиленсеба- цамид	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}- \\ (\text{CH}_2)_8-\text{CO}-]_n$	10000—15000
22	Полиэтилентерфталат	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}- \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{COO}- \end{array} \right]_n$	20000—40000
23	Полиуретан	$\left[\begin{array}{c} -\text{R}-\text{NH}_2-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_n$	23000—150000
24	Мочевинаформальдегид смола	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{CO} \\ \quad \quad \quad \quad \\ -\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array} \right]_n$	1000—3000
25	Фенолформальдегид смола	$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \quad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right]_n$	1000—2000
26	Полиформальдегид	$-[\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$	30000—80000

Солиштирма огирлиги, г/см ³	Юмшаш температу- раси, °С	Шиншланш температура- си, °С	Чўзилш мус- таҳкамлиги, кг/см ²	Нисбий чўзилув- чанлиги, %	Юнг модули, кг/см ²	Солиштирма ҳажмий электр қаршилиги, о.м. см
1,229	158	-40	210—280	1100	30—45	10 ¹⁰ —10 ¹²
1,246	110	13	600—700	10—15	40000	3·10 ¹⁶
1,35	88	—	500—600	15—25	40000	8,10 ¹⁸
1,10	65	-50	450—550	40—60	22000	3·10 ¹⁶
1,14	214	45—50	500—800	150—200	(1,2-1,3)·10 ¹⁴	2·10 ¹⁴
1,14	251	47	800—1100	22—29	12000—28000	10 ¹⁵
1,13	209	—	500—600	100	12000	4,5·10 ¹⁴
—	264	69	4500—50000	80—8	(10—12)·10 ⁸	—
1,21	173	-70	600	14	—	2·10 ¹⁴
1,4—1,5	110	—	550—900	1—3	0,6·10 ⁵	10 ¹² —10 ¹³
1,25—1,30	120—130	—	500—550	1—5	0,5—0,7·10 ⁵	1—1,5·10 ¹²
1,475	220—240	—	800		28700	—

ни қўйиш керак, чунки натрий гипосульфитнинг 0,013 н ли эритмасидан 1 миллилитрига 0,000975 г этоксил группа эквивалент бўлади.

22-вазифа. Карбоксиметилцеллюлоза ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: ишқорий целлюлоза (10 г), натриймонохлорацетат (8 г), метил спирт; 250 мл сифимли, оғзи маҳкам ёпиладиган колба (1 дона), чайқатиш асбоби (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона), чинни косача (1 дона), сокслет асбоби (1 дона), 1 л сифимли стакан (1 дона).

Таркибида 30% атрофида α -целлюлоза бўлган ишқорий целлюлозадан 10 г ва натриймонохлорацетатдан 8 г чинни косачага солиниб, шиша таёқча билан 20 минут давомида яхшилаб аралаштирилади.

Аралашма 250 мл сифимли, оғзи маҳкам ёпиладиган колбага солиниб, чайқатиш асбоби воситасида 1 соат чайқатилади. Шундан кейин колба олдин 45°C ли термостатда 4 соат, сўнгра эса уй температурасида бир неча соат сақланади. Ҳосил бўлган модда 60 мл сувда эритилиб, 1 л сифимли стаканга қўйилади. Стакандаги эритмага аста-секин метил спирт қўйилса, карбоксиметилцеллюлоза чўка бошлайди. Чўкма Бюхнер воронкасида филтрлаб олиниб, ҳовончада озгина метил спирт билан аралаштирилади-да, яна филтрланади. Карбоксиметилцеллюлоза таркибидаги ош тузини йўқотиш учун у сокслет асбобига солиниб, метил спирт билан 20—24 соат экстракция қилиниши керак.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган карбоксиметилцеллюлозанинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Карбоксиметилцеллюлозанинг эфирланиш даражаси аниқлансин.

Карбоксиметилцеллюлоза (К. М. Ц.) нинг эфирланиш даражаси (γ) ни аниқлаш

Бу усул карбоксиметилцеллюлозанинг мисли тузини ҳосил қилиб, ундаги мис миқдорини аниқлашга асосланган.

Карбоксиметилцеллюлозанинг мисли тузи қўйидагича ҳосил қилинади:

карбоксиметилцеллюлозанинг натрийли тузидан 8 грамм 1 л сифимли стаканда 800 мл дистилланган сувда эритилади. Эритма сульфат кислотанинг 0,1 н ли эритмаси ёрдамида фенолфталеин иштирокида нейтралланади.

Эритмада кучсиз кислота муҳити ҳосил қилиш учун унга 0,1 н ли сульфат кислотадан 5 мл қўшилади. Ҳосил бўлган тиниқ эритма филтрланиб, унинг устига мис сульфатнинг 0,25 н ли эритмасидан бюретка ёрдамида 150 мл қўйилади.

Карбоксиметилцеллюлозанинг мисли тузини тўла чўктириш учун у уй температурасида 20 минут сақланади. Сўнгра кар-

боксиметилцеллюлозанинг чўктирилган мисли тузи чинни ҳовончага оҳисталик билан олинади. Ҳовончадаги туз устига 30 мл этил спирт солиниб, улар аралаштирилади ва спиртнинг 20% ли эритмаси билан бир неча марта декантация қилинади.

Сўнгра, тузга яна 30 мл спирт қўшилиб, у яна 3—4 марта ювилади. Натижада туз таркибидаги сульфат ионлари ювилиб, кетади.

Карбоксиметилцеллюлозанинг мисли тозалаб ювилган тузини сиқиб, унинг таркибидаги суюқлик чиқариб юборилади-да, тузнинг ўзи соат ойнасига солиниб, 40°C да 20 минут қуритилади. Карбоксиметилцеллюлозанинг ҳосил бўлган тузи майдаланиб, ундаги мис миқдори ва намлик аниқланади.

Мис миқдорини аниқлаш асосида карбоксиметилцеллюлозанинг эфирланиш даражаси топилади.

Миснинг миқдори қуйидагича аниқланади:

250 мл сифимли конуссимон колбага карбоксиметилцеллюлозанинг мисли тузидан 0,5—0,6 г ва дистилланган сувдан 100 мл солинади. Натижада тузнинг сувдаги суспензияси ҳосил бўлади. Унинг устига аммиакнинг 5% ли эритмасидан 5—8 мл томизилади. Агар суспензия тинимаса, аммиак эритмасидан яна 2—3 томчи қўшилади. Тиниган эритмага сирка кислотанинг 6 н ли эритмасидан 2—3 мл қўйилади. Бунда эритма оқара бошлайди. Сўнгра эритма устига сирка кислотанинг 6 н ли эритмасидан 5 мл ва 15 г калий йодид солинади. Орадан 2 минут ўтгач, эритма натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади.

Карбоксиметилцеллюлозадаги мис миқдори қуйидагича топилади:

$$C_u = \frac{a \cdot 0,006357}{b} \cdot 100$$

бу формулада:

a — натрий гипосульфит 0,1 н ли эритмасининг эритмани титрлашга сарфланган миқдори, мл ҳисобида;

b — карбоксиметилцеллюлоза намунасининг мутлақо сувсиз ҳолдаги оғирлиги, г ҳисобида;

0,006357 — натрий гипосульфитнинг 0,1 н ли эритмасидан 1 миллилитрига эквивалент мис миқдори, г ҳисобида.

Сўнгра карбоксиметилцеллюлозанинг эфирланиш даражаси (γ) қуйидаги формула билан ҳисоблаб чиқарилади:

$$\gamma = \frac{C_u \cdot 100}{12,67}$$

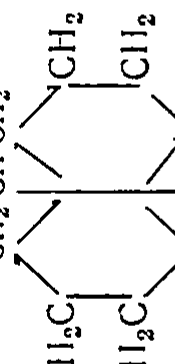
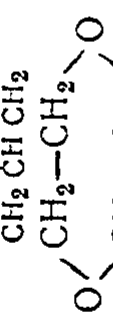
бу формулада:

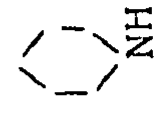
C_u — миснинг миқдори, % ҳисобида;

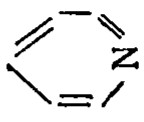
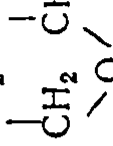
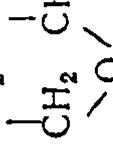
12,67 — карбоксиметилцеллюлозанинг моноэфиридаги миснинг миқдори.

Эритувчиларнинг физик-химиявий хоссалари

Таблица номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги		Солиштирма оғирлиги	Суюқлашиш температураси, $t, ^\circ\text{C}$		Қайнаш тем- ператураси, $T, ^\circ\text{C}$		Синдириш курраткичи	Сўзла- ниш шар- ти
			4	5		6	7	8	9		
1	2	3	4	5	6	7	8	9			
1	Ацетальдегид	CH_3CHO	44,05	0,7834	-123,5	21	1,3316	эр			
2	Ацетон	CH_3COCH_3	58,08	0,792	-95	56	1,3589	кэ			
3	Ацетонитрил	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	41,05	0,7768 ²⁶	-45,7	81,6	1,3416 ²⁶	эм			
4	Бутилальдегид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	72,10	0,8170	-99	75,7	1,3843	эм			
5	Бензол	C_6H_6	78,12	0,879	5,5	80,2	1,5017	эм			
6	Бромбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	157,03	1499 ¹⁶	-30,6	155-156	1,5598	эм			
7	Бутанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74,12	0,8098	-80	117,7	1,3993	эр			
8	Бутилэтил эфири	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$	102,172	0,7495	шнша	92,7	1,3818	эм			
9	Бутилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	116,2	0,8813	-73,5	126,1	1,3941	кэ			
10	Бутилформиат	HCOOC_4H_9	102,13	0,8917	-90	106,6	1,3890	кэ			
11	Бутил кислотаси	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	88,10	0,9587	-5,5	164,0	1,3991	эр			
12	Бутиронитрил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	69,10	0,7954 ¹⁶	-111,9	117,9	1,3860	эм			
13	н-Бутилбромид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	137,03	1,2685	-112,3	101,3	1,4398	эм			
14	н-Бутиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	73,14	0,7414	-50	76,2	1,4008	эр			
15	изо-Бутанол	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ CH_3	74,12	0,803	-108	108	1,3977 ¹⁶	эр			
16	изо-Бутилальдегид	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CHCHO}$	72,10	0,794	-65,5	63-64 ¹⁶⁷ м.м	1,3730	эм			
17	Гексан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	86,18	0,6603	-95	68,7	1,3751	эм			

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тартиб номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солштирма оғирлиги	Суюқлашиш температураси, t_c	Қайнаш температураси, t_c	Синдириш кўрсаткичи	Сувдан аниқ
18	изо-Гексан (гексаметилпентан)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	86,16	0,654	-153,7	60,2	1,3735	эм
19	н-Гептан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	100,21	0,6838	-91	98,4	1,3878	эм
20	изо-Гептан (2-метилгексан)	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	100,21	0,679	-118,2	90	1,3848	эм
21	Дихлорэтан	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	98,97	1,256	-35,3	83,7	1,4443	эм
22	Декагидронафталин (декалин)		138,25	0,890	-43	193	1,480	эм
23	Диоксан		88,10	1,033	9,5 10,5	101,1	1,4224	эр
24	Диметилформамид	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	73,09	0,9445 ²⁵	-61	153,0	1,4269 ²⁵	кэ
25	Диэтил эфири	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	74,12	0,7135	-116,3	34,5	1,3542 ^{17°}	кэ
26	Дипропил эфири	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$	102,172	0,7518 ¹⁵	-122	90,1	1,3830 ¹⁵	эм
27	Диэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	73,14	0,7056	-50	55,2	1,3864	эр
28	Метилпропилкетон	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	86,13	0,812 ^{15°}	-77,8	102	1,3895	кэ
29	Метилэтилкетон	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	72,10	0,805	-85,9	79,6	1,3814	эр
30	Метанол	CH_3OH	32,04	0,791	-97,8	64,7	1,3312 ^{15°}	эр

1 Ҳарф номери	2 Номи	3 Формуласи	4 Молекуляр оғирлиги	5 Солиштирма оғирлиги	6 Суюқлиги температураси, °C	7 Қайнаш температураси, °C	8 Синдириниш кўрсаткичи	9 Сувда эрийдими
31	Метилхлорид	CH_2Cl_2	84,94	1,326	—	40	1,4237	эм
32	Метилйодид	CH_3I	141,9	2,293 ¹⁶	-64,5	42,8	1,5315	эм
33	Метилацетат	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	74,08	0,9390	-98	56,3	1,3619	кэ
34	Метилформиат	HCOOCH_3	60,05	0,9742	-99	31,5	1,3433	кэ
35	Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	123,12	1,2034	5,7	210,9	1,5530	эм
36	Нитрометан	CH_3NO_2	61,04	1,1437 ¹⁵	-17°	101,5	1,3813 ²²	эм
37	1-Нитропропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	89,09	1,0009	-104,6	131,4	1,4016	эм
38	0-Нитрофенол	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	139,12	1,657	45	216		эм
39	Нитроэтан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	75,08	1,0472 ²⁴	-90	114,8	1,3901	эр
40	н-Октан	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	114,24	0,703	-57	125,6	1,3975	эм
41	Пропилальдегид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	58,08	0,807	-81	49,5 ^{10,м.м}	1,3636	эр
42	Пропион кислотаси	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	74,08	0,992	-22	141,4	1,3874	эр
43	н-Пентан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72,15	0,6263	-130	36	1,3577	эм
44	изо-Пентан (2-метилбутан)	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	72,15	0,6201	-160	28	1,3537	эм
45	Пиперидин		85,15	0,8606	-9	106	1,4530	эр

Таблиця Номери	Номи	Формуласи	Молекуляр оғирлиги	Солиштирма оғирлиги	Суюқланиш температура- си, T_c , °C	Қайлаш температура- си, T_c , °C	Синдириш кўрсаткичи	Сувда эрувлан- ган
1	2	3	4	5	5	7	8	9
46	Пиридин		79,10	0,982	-41,8	115,6	1,5100	эм
47	н-Пропанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60,09	0,8035	-126	97,2	1,3850	эр
48	изо-Пропанол	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH}$	60,09	0,7855	-89,5	82,2	1,3776	эр
49	Пропилацетат	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	102,13	0,8867	-9,5	101,6	1,3844	кэ
50	Пропилформиат	HCOOC_2H_5	88,10	0,9006	-92,9	81,3	1,3769	кэ
51	н-Пропилйодид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	170	1,7584 ¹⁵	-101,3	102,5	1,5041	эм
52	Пропионитрил	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	55,08	0,7818	-91,9	97,2	1,3681 ¹⁵	эм
53	н-Пропиламин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	59,10	0,7173	-83	48,5	1,3882	эр
54	н-Пропилбромид	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	137,03	1,2686	112,3	101,3	1,4398	эм
55	Сирка кислота	CH_3COOH	60,05	1,0492	16,6	118,1	1,3698 ²⁵	эр
56	Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92,14	0,866	110,6	110,6	1,4969	эм
57	Триэтиламин	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	101,2	0,7326 ¹⁵	-114,7	89,4	1,4010	эр
58	Тетрагидронафталин (тетрамин)	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ CH_2-CH_2 CH_2-CH_2 	132,12	0,971	-35,8	207,2	1,5413	эм
59	Тетрагидрофуран	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 	72,10	0,888	-65	61-65	1,4076 ²¹	эр

1 Ҳарф номери	2 Номи	3 Формуласи	4 Молекуляр оғирлиги	5 Соли ширма оғирлиги	6 Суюқлашиш температураси, °C	7 Қайнаш температураси, °C	8 Синдириш кўрсаткичи	9 Сўзлаш арудани
60	Тетрахлорметан	CCl_4	153,84	1,595	-23,0	76,7	1,4631 ¹⁶	эм
61	Углеродсульфид	CS_2	76,14	1,263	-108,6	46,3	1,6315 ¹⁶	эм
62	Фуран	C_4H_4O	68,07	0,9396	85,68	32	1,4216	эм
63	Формамид	$HCONH_2$	45,04	1,1334	2,6	210,5	1,4475	эм
64	Хлорбензол	C_6H_5Cl	112,5	1,066	-45	132	1,5248	эм
65	Хлороформ	$CHCl_3$	119,39	1,489	-63,5	61,2	1,4455	эм
66	Циклогексан	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$	84,17	0,7791	6,5	81	1,4290 ¹⁶	эм
67	Чумоли кислота	$HCOOH$	46,03	1,220	8,4	100,7	1,3714	эр
68	Этилбромид	CH_3CH_2Br	108,99	1,4555	-125,5	38,4	1,4239	эм
69	Этанол	CH_3CH_2OH	46,07	0,7893	-117	78,3	1,3614	эр
70	Этилбензол	$C_6H_5CH_2CH_3$	106,17	0,6669	-94	136,2	1,4959	эм
71	Этилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	88,104	0,906	-83,97	77,11	1,3724	кэ
72	Этилформиат	$HCOOC_2H_5$	74,08	0,9290 ¹⁶	-79,4	54,15	1,3599	кэ
73	Этилийодид	CH_3CH_2I	155,98	1,9353	-111	72,3	1,5137	эм
74	Этихлоргидрин	$CH_2-CH_2-CH_2-Cl$ —O—	92,5	1,1807	-57,2	116,1	1,4331	кэ

23-вазифа. Целлюлозанинг цианэтил эфирини ҳосил қилиш

Реактив ва асбоблар: пахта момиғи (4 г), акрилонитрил (20 мл), натрий гидроксиднинг 0,75% ли эритмаси (120 мл), бензол (80 мл); 150 мл сифимли, қайтарма совутғич билан жиҳозланган юмалоқ тубли колба (1 дона), Бюхнер воронкаси (1 дона), сув ҳаммоми (1 дона).

1-усул

250 мл сифимли конуссимон колбага пахта момиғидан 2 г ва натрий гидроксиднинг 0,75% ли эритмасидан 100 мл солиниб, колба 15 минут бетўхтов чайқатилади. Сўнгра момиқ икки варақ фильтр қоғоз орасига олиниб, ишқор эритмаси момиқнинг оғирлиги 3,4 г га келгунча сиқиб чиқарилади.

Момиқ иккита қисқич билан титилади-да, 150 мл сифимли колбага солиниб, унинг устига 10 мл акрилонитрил ва 40 мл бензол қуйилади. Колба 85°C ли сув ҳаммомида 1 соат иситилади. Ҳосил бўлган цианэтилцеллюлоза Бюхнер воронкасида фильтрлаб олинади-да, олдин метанол, сўнгра сув билан нейтраллангунча ювилади. Олинган эфир 80—90° С да оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

2-усул

150 мл сифимли колбага 2 г пахта момиғи, 10 мл акрилонитрил, 40 мл бензол ва натрий гидроксиднинг 1,25% ли эритмасидан 15 мл солинади. Аралашма вақт-вақти билан чайқатиб турилгани ҳолда, 85°C ли сув ҳаммомида 1 соат иситилади. Сўнгра ҳосил бўлган цианэтилцеллюлоза олдин метанол, сўнгра эса сув билан яхшилаб ювилади-да, 80—90°C да, оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

1-топшириқ. Ҳосил бўлган цианэтилцеллюлозанинг миқдори аниқлансин.

2-топшириқ. Цианэтилцеллюлозадаги азот миқдори аниқланиб, унинг эфирланиш даражаси ҳисоблаб чиқарилсин.

ХИМИЯ ЛАБОРАТОРИЯСИДА ИШЛАШ ҚОИДАЛАРИ

Умумий қоидалар

1. Лабораторияда ишлаган вақтда озодалик, тартиб, тинчлик сақлаш ва хавфсизлик техникасининг барча қоидаларига риоя қилиш керак.

2. Тартибсиз, бепарволик ва шошмашошарлик билан ишлаш тажрибанинг нотўғри чиқишига ва лабораторияда бахтсиз воқеалар юз беришига сабаб бўлади. Лабораторияда сув ичиш, чекиш ва овқат ейиш тақиқланади.

3. Газ, сув ва электр билан ишлаганда иш тамом бўлди дегунча жўмракларни бекитиб, электрни ўчириб қўйиш керак.

4. Водопровод раковинасига қоғоз, қум, қаттиқ моддалар, кислота, ишқор, олтингугурт бирикмалари, ёнувчи суюқликлар қўйиш ярамайди.

5. Ҳар хил идишлар ва лаборатория асбобларини саранжомлик ва эҳтиётлик билан ишлатиш керак.

6. Ҳар бир ишни раҳбарнинг рухсати билан бошлаш керак. Иш плани дафтарчага тўла ёзилиб, уни раҳбар тасдиқлаган бўлиши лозим. Ўтказилаётган тажрибага алоқаси бўлмаган ишлар билан лабораторияда шуғулланиш ярамайди.

7. Ҳар бир ишни бошлаш олдидан идиш ва асбобларни яхшилаб кўздан кечириш зарур. Уларнинг тўғри йиғилганлигига ва тайёрланган реактивларнинг миқдори тўғри эканлигига қаноат ҳосил қилингандан кейингина ишни бошлаш мумкин.

8. Иш техникасига бутунлай тушуниб олмасдан туриб, тажрибани бошлаш ярамайди.

9. Иш столининг устини ҳар хил асбоблар, идишлар, реактивлар, қоғозлар билан тўлатиб юбормай, уни тартибли ва озода тутиш керак.

10. Химия лабораториясида раҳбарсиз ёки лаборантсиз бир кишининг ўзи ишлаши қатъиян тақиқланади.

11. Иш бошлаш олдидан, реакция учун ишлатиладиган моддаларнинг хоссаларини (қайнаш ва суюқланиш температураси, ёнувчанлиги, заҳарли эканлиги, ўювчанлиги ва бошқа хоссаларини) билиб олиш зарур.

12. Агар ишлатиладиган моддаларнинг сачраш хавфи бўлса (кислота ва ишқорни катта идишдан кичик идишга қўйиш, тузларни суюқлантириш, ўювчи ва ўткир моддаларни ҳовончада майдалаш ва бошқаларда), ҳамма вақт кўзойнак тақиб олиш зарур.

13. Вакуум ҳосил қилувчи асбоблар билан ишлашда (вакуумда моддаларни ҳайдаш, вакуум-шкаф ва эксикаторларда моддаларни қуритиш каби ишларда), металл ҳолидаги натрий билан ишлашда ва модданинг суюқланиш температурасини сульфат кислотада аниқлаш вақтида ҳам кўзойнак тақиб олиш шарт.

14. Қиздириш асбобларининг ёки реакция вақтида газ ажралиб чиқиши мумкин бўлган идишларнинг оғзини маҳкам бекитмай, ҳаво кириб турадиган жой қолдириш зарур.

15. Реакция бораётган, қиздирилаётган ва моддалар аралаштирилаётган асбоблар устига энгашмай ишлаш керак.

16. Шиша капиллярлар ва найлар билан ишлашда эҳтиёт бўлиш керак, акс ҳолда, қўлни кесиб олиш мумкин. Шиша найларнинг оғзига пробка тиқишдан олдин, най оғзини газ горелкасида суюқлантириб, қирраларни йўқотиш зарур. Пробкани эса глицерин билан мойлаб, шиша най оғзига оҳисталик билан киритиш керак.

Ёнувчи моддалар билан ишлаш қоидалари

1. Ёнувчи суюқликлар (эфир, бензол, толуол, бензин, спирт, ацетон ва бошқалар) билан ишлашда жуда эҳтиёт бўлиш керак.

Уларни иш столида кўп миқдорда сақлаш ярамайди.

2. Ёнувчи суюқликларни очиқ алангада ёки очиқ электр плиткасида қиздиришга йўл қўйилмайди. Уларни қиздириш керак бўлса, сув ёки ёғ ҳаммомидан фойдаланиш зарур.

3. Ёнувчи суюқликларни усти очиқ идишда қиздириш тақиқланади. Уларни оғзига қайтарма совутгич ўрнатилган колбаларда, жуда тўлатиб юбормай қиздириш керак.

4. Лабораторияда ўт чиқса, ҳовлиқмаслик, газ жўмрақларини бекитиш ва оловга яқин турган ёнувчи моддаларни узоққа олиб қўйиш керак. Агар бирор идишдаги озроқ суюқлик ўт олиб кетса, уни адёл ёки асбест қоғоз билан дарҳол яхшилаб ўраш керак. Агар ёнаётган суюқлик стол устига тўкилса, уни қум сепиб ўчириш ёки унинг устига адёл ёпиш керак. Агар аланга ўчмаса, уни ўт ўчириш асбоби билан ўчириш ва ўт ўчириш командасига дарҳол хабар бериш керак. Агар киши устидаги кийим ёна бошласа, бу кишини адёл билан ўраб, ўтни ўчириш керак.

5. Териси куйган кишининг терисини калий пермаганатнинг қуюқ эритмаси билан ҳўллаш ёки куйишга қарши дори суриш лозим.

Заҳарли ва ўювчи моддалар билан ишлаш қоидалари

1. Заҳарли ва ўткир ҳидли моддалар билан ишлашда иш ҳавони тортиб олувчи шкафда бажарилиши керак. Ишлаш олдидан шкафнинг вентиляторини ишга солиб, шкаф ичидаги ҳавони доимо тозалаб туриш зарур.

2. Заҳарли ва ўювчи моддаларни қўл билан ушлаш ярамайди, акс ҳолда, киши тери орқали заҳарланиши мумкин.

3. Металл ҳолидаги симобни тўкиб юбормаслик керак, чунки унинг буғи ҳавони заҳарлайди. Симоб билан қилинадиган иш тунука идиш устида олиб борилиши лозим, тўкилган симобни тозалаб териб олиш, қолгани устига олтингугурт сениб қўйиш зарур.

4. Концентрланган сульфат кислотани суюлтириш керак бўлса, сувни кислотага эмас, балки кислотани сувга жилдира-тиб қўйиш керак, аксинча қилинса, кислота сачраши, идиш эса синиб кетиши мумкин. Терининг кислота тегиб куйган жойини олдин жуда кўп сув билан ювиб, устини сода эритмаси билан чайиш керак.

5. Терининг ишқор тегиб куйган жойини олдин сув билан яхшилаб ювиш, сўнгра суюлтирилган сирка кислота билан чайиш керак.

6. Терининг органик моддаларда куйган жойини кўп миқдорда органик эритувчилар (спирт, бензол) билан тозалаш керак.

7. Бром билан ишлашда уни ҳидламаслик ва ундан кўзни узоқроқда тутиш керак. Бром терига туширилмаслиги лозим, чунки у терини жуда тез ва қаттиқ куйдиради.

8. Заҳарли ва ўювчи моддаларни майдалашда кўзойнак тақиб олиш ва резина қўлқоп кийиш керак.

9. Заҳарли ва ўювчи моддалар билан ишлаб бўлгандан кейин, қўлни совунлаб ювиш ва иш жойини яхшилаб тозалаш зарур.

10. Металл ҳолидаги натрийни керосин ичида сақлаш керак. Уни сувдан эҳтиёт қилиб, қоғоз устида кесиш ва бу қоғозни тунука устида ёқиб юбориш зарур. Металл ҳолидаги натрийнинг қолдиқларини ахлат қутиси ёки бошқа ерга ташламай, керосин ичида сақлаш керак. Натрийнинг майда қолдиқларини спиртга оз оздан солиб, эритиб юбориш зарур.

11. Ёғ ҳаммоми билан ишлашда унинг температурасини термометр билан текшириб туриш керак. Ёғни ўт олиш температурасигача қиздириш ярамайди. Қизиб турган ёғ устига сув томчиси ёки реакция суюқлиги тўкилмаслиги зарур, акс ҳолда ёғ сачраши ва, ҳатто, ёниб ҳам кетиши мумкин.

ПОЛИМЕРЛАР ХИМИЯСИГА ОИД РЕФЕРАТИВ ЖУРНАЛЛАР ВА УЛАРДАН ФОЙДАЛАНИШ

Полимерлар химиясининг бирор соҳасида илмий иш олиб бориш учун аввало шу соҳада қилинган ишлар тўғрисидаги маълумотлар билан танишиш зарур. Бундай маълумотларни химия фанига оид илмий ишлар босиладиган журналларнинг саҳифаларидан топиш мумкин.

Ҳозирги вақтда, химия журналлари жуда кўп бўлиб, улар бутун дунёдаги давлатларда ҳар хил тилларда нашр этилади.

Бундай маълумотлар билан танишишни осонлаштириш мақсадида мунтазам равишда бир неча рефератив журнал нашр этилади. Бу журналларда химия фанига оид илмий мақолалар, монография тарзидаги китоблар ва авторлик гувоҳномаларининг қисқача мазмуни ёзилади.

Журналларда химия фани билан неча бўлимларга ажратилган бўлиб, бу бўлимларга оид етарли маълумотлар келтирилади.

Химия фанига оид мукамал равишда реферат тарзида нашр этиладиган журналлар „Химия“, „Chemical Abstracts“ ва „Chemisches Zentralblatt“ журналларида. Бу рефератив журналлардан фойдаланиб, полимерлар химиясининг ҳар хил соҳаларига тааллуқли илмий ишлар тўғрисида керакли маълумотлар олиш мумкин. Лекин бу маълумотлар жуда мукамал бўлмай, кўпинча, мақолалар босилган бошланғич журналлар билан ҳам танишиш зарур бўлади.

Биз бу ерда, асосан, юқорида кўрсатиб ўтилган энг йирик рефератив журналлар ва уларнинг тузилиши билан танишиб ўтамиз.

1. Совет Иттифоқида нашр этиладиган „Химия“ рефератив журнали

Бу журнал СССР Фанлар Академиясининг илмий ахборот институти томонидан тайёрланиб, ҳар ойда икки марта нашр этилади ва қисқач Р. Ж. Химия¹ деб белгиланади. Унда Совет Иттифоқида ва чет элларда нашр этиладиган химия журналлари, янги китоблар, диссертациялар ва авторлик гувоҳномаларининг қисқача мазмуни келтирилади.

„Химия“ рефератив журналидаги барча рефератлар, асосан, 14 қисмга бўлинган бўлиб, ҳар бир қисм бир неча бўлимларни ўз ичига олади. Бу қисмларнинг рўйхати ва қайси бетдалиги журнал муқовасининг ички бетида ёзилади.

- „Химия“ рефератив журнали қуйидаги қисмларга бўлинган:
1. Химия методологияси. Химия тарихи. Умумий масалалар.
 2. Физик химия.
 3. Аноорганик химия. Комплекс бирикмалар.
 4. Космохимия. Геохимия. Гидрохимия.
 5. Органик химия.
 6. Аналитик химия.

¹ Р. Ж. Химия—Реферативной журнал „Химия“.

7. Лаборатория асбоб-ускуналари. Контрол-ўлчов асбоблари.

8. Химиявий технология. Химиявий маҳсулотлар ва уларнинг ишлатилиши.

9. Коррозия. Коррозиядан сақланиш.

10. Химия саноати асбоб-ускуналари.

11. Хавфсизлик техникаси. Санитария техникаси.

12. Редакцияга келган янги китоблар.

13. Авторлар рўйхати.

14. Патент (имтиёзнама) эгалари рўйхати.

Журналнинг ҳар бир сонида юқоридаги қисмлар шу тартибда келтирилади. Лекин баъзи сонларида ҳамма қисмларнинг албатта бўлиши шарт эмас.

Полимерлар химиясига оид маълумотлар журналнинг бешинчи қисмидаги „Табиий бирикмалар ва уларнинг синтетик аналоглари ҳамда юқори молекуляр бирикмалар“, саккизинчи қисмидаги „Табиий ва синтетик каучук“. „Резина“, „Синтетик полимерлар, пластмассалар“, „Целлюлоза ва унинг хоссалари“, „Сунъий ва синтетик толалар“ деган бўлимларида келтирилган бўлади.

Ҳар бир рефератнинг тартиб номери бўлиб, уларнинг баъзиларига белгилар қўйилади. Масалан, китоблар реферати К ҳарфи билан, диссертация—Д, патентлар—П, рецензиялар—Рец. билан белгиланади.

Бу белгилар ҳамма вақт рефератнинг тартиб номери ёнига ёзилади. Ҳар бир реферат қуйидаги тартибда бўлади:

Рефератнинг сарлавҳаси (чет тилда бўлса, рус тилига таржима қилинади); авторларнинг рус тилида ёзилган исми ва фамилияси; рефератнинг чет тилда ёзилган сарлавҳаси; авторларнинг ўз тилларида ёзилган исми ва фамилияси; мақола босилган журналнинг қисқартирилган номи, чиққан йили, томи, номери, бети ва қайси тилда ёзилганлиги; реферат тексти; реферат тузган киши исми ва фамилиясининг бош ҳарфлари.

Рефератларнинг ҳажми ҳар хил бўлади. Патентларнинг рефератлари жуда қисқа ёзилади. Одатда, мақолаларнинг назарий қисми жуда қисқарттирилиб, амалий қисми эса тўлароқ ёзилади. Моддаларнинг тузилиш формуллари жуда зарур бўлган тақдирдагина берилди. „Химия“ рефератив журнали йилига 24 марта нашр этилади, журналнинг охириги сонидан олдинги—23-сонида келтирилган рефератларнинг авторлари рўйхатига бағишланади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, журналда келтирилган рефератлар мақоланинг асл нусхаси ўрнини боса олмайди. Шунинг учун, керакли мақоланинг асл нусхаси кутубхоналарда топилмаса, „Химия“ рефератив журнали редакциясига мурожаат қилиш мумкин.

Қуйида „Химия“ рефератив журналдан фойдаланиш усулига бир мисол келтирамиз. Ўз ишимизга тегишли бирор китоб ёки илмий мақолада „Химия“ рефератив журналга „Р. Ж. Хим., 1960 й., 25116“ деб ҳавола қилинган бўлсин. Бу ҳолда биз журналнинг 1960 йилда нашр этилган сонларининг биринчи ва охириги бетларига қараб, 25116 номерли рефератнинг қайси сонда эканлигини топамиз. Бу реферат журналнинг 1960 йилги 6-сонида эканлигини жуда осон топниш мумкин. Сўнгра журналнинг бетларига қараб чиқсак, қидирган рефератимизнинг 649-бетда бўлиб, полиэтиленнинг деформацияланишига бағишланган эканлигини ва уни Х. Хелдус немис тилида ёзганлигини, унинг асл нусхасини Kolloid Zeitschrift журнаlining 1959 йилги 1-сонининг 32-бетидан топниш мумкинлигини билиб оламиз.

Бошқа рефератлар ҳам худди шу усулда топилади.

2. „Chemical Abstracts“ („Химиявий рефератлар“) журнали

Бу журнал инглиз тилида нашр этилади ва ҳар ойда икки марта чиқади, у қисқача Ch, Abs деб белгиланади. Ch, Abs да бутун дунёдаги барча химиявий журналларда босилган илмий мақолалар, диссертациялар ва патентлар реферат тарзида ёзилган бўлади. Лекин янги чиққан китоблар реферат тарзида ёзилмай, темалар рўйхатида кўрсатиб ўтилади. Журналда химия фанининг ҳамма соҳалари 31 қисмга бўлинган.

Полимерлар химиясига тааллуқли маълумотлар; асосан, журналнинг „Целлюлоза ва қоғоз“, „Қанд, крахмал ва дарахт елими“ „Тери ва елим“, „Каучук, резина ва бошқа моддалар“, „Синтетик каучуклар ва пластмассалар“ деган қисмларида келтирилади.

Бу журналдаги рефератларнинг шакли ҳам „Химия“ рефератив журналдаги каби бўлиб, фақат терминлар, кўпинча, шартли равишда қисқартирилган ҳолда бўлади. Бу шартли қисқартишларнинг изоҳи ҳар бир томнинг охирида барча рўйхатлардан кейин мукамал равишда берилади. Рефератнинг олдида ёзилган Р ҳарфи асл нусхасининг патент эканлигини билдиради.

Ch. Abs журнали ҳар бир бетининг ўнг томонида латинча кичик ҳарфлар (a, b, c, d, e, f, g, h, i) қўйилган бўлиб, улар реферат журнал бетининг қайси ерида эканлигини билдиради.

Ch. Abs журналга қилинган ҳаволада реферат номери ёнида „а“ ҳарфи бўлса, реферат шу бетнинг устки қисмида, „h“ ҳарфи бўлса остки қисмида эканлигини кўрсатади.

Масалан, биз ўқиётган китобда 1957 йилда босилган журналнинг 13456-бетига (Ch. Abs 1957, 13456 e) ҳавола қилинган бўлсин.

Бу ҳолда биз журналнинг 1957 йилда чиққан сонларини кўздан кечириб, 13456-бетни топамиз ва бу бетнинг ўртасидаги „e“ ҳарфи ёнида ёзилган рефератни ўқиймиз. Реферат полиметакрилатларнинг полимерланишига бағишланганлигини, асл нусхаси эса итальян тилида ёзилганлигини, авторларнинг исми ва фамилияси ҳамда мақоланинг қисқача мазмунини билиб оламиз.

Ch. Abs дан керакли маълумотларни топиш осон бўлиши учун ҳар йилги сонларининг охирида авторлар рўйхати, темалар рўйхати, патентлар рўйхати ва моддалар формуласи—рўйхатлари ёзилади.

Авторлар рўйхатидаги исм ва фамилия ҳарфлар билан мақоланинг асл нусхасидаги каби ёзилади. Бу рўйхатдаги авторларнинг мақолалари ва диссертацияларига оид маълумот қайси бетлардалиги кўрсатилган бўлади. Агар мақола авторлари бир неча кишидан иборат бўлса, рўйхатда биринчи авторнинг номигина берилади.

Ch. Abs даги темалар рўйхати жуда мураккаб бўлиб, ундаги маълумотлар моддаларнинг қайси синфларга оид эканлигига қараб жойлаштирилган. Моддаларнинг номлари, уларнинг қисқартма схемаси билан журналнинг 1945 йилги сонининг 5868—5975-бетларида тўла танишиш мумкин.

Рўйхатдаги патентлар тартиб номерларига кўра жойлаштирилган бўлиб, ҳар бир давлат учун алоҳида келтирилган. Бу нарса, патент қайси давлатда ихтиро қилинганлиги ва унинг номери маълум бўлса, патент ҳақида маълумот олишни осонлаштиради.

Моддалар формуласи рўйхатида органик ва анорганик моддаларнинг умумий формуласи ҳисобга олинган. Полимер моддалар учун уларнинг элементар звеноларининг формулалари қабул қилинган. Масалан, полистирол ҳақида маълумот керак бўлса, стиролнинг умумий формуласига тегишли рефератларни қараш керак.

3. „Chemisches Zentralblatt“ („Марказий химиявий варақа“) журнали

Бу журнал немис тилида йилига 52 марта нашр этилади ва қисқартирилган ҳолда С. Z деб белгиланади. Ҳозир журналнинг ҳар йили чиқадиган 52 сони икки томга ажратилади.

Журналда химия фанига оид мақолалар реферати бир неча қисмларга бўлинган ҳолда берилади. Полимерлар химиясига тааллуқли маълумотлар С. Z журналнинг, асосан, пластмассалар, каучук, гуттаперча, батата, крахмал, қоғоз, целлюлоза, сунъий ипак, тери ва желатина деган қисмларида келтирилган бўлади.

Журналдаги рефератларнинг шакли „Химия“ ва Ch. Abs журналларидаги каби бўлиб, уларда ҳар хил қисқартиришлар кўп ишлатилади. Бу қисқартиришларнинг изоҳи йилига чиқадиган ҳар бир томнинг охирида авторлар рўйхатидан олдин берилади.

С. Z да монографияларнинг реферати берилмайди. Янги китоблар ҳақида маълумотлар ҳар бир бўлимнинг охирида ва авторлар рўйхатида бўлади. Ch. Abs журналида бўлгани каби, С. Z журналида ҳар йилги охириги сонидан авторлар рўйхати, темалар рўйхати, патентлар рўйхати ва моддалар формуласи рўйхати ёзилади, улар тузилиши жиҳатидан Ch. Abs журналидагига ўхшайди.

Илмий китоб ва мақолаларда С. Z рефератив журналига қилинган ҳаволани топишга бир мисол келтирамиз. 54.1.4278 деб ёзилган ҳаволани 1954 йил, I том, 4278-бет деб тушуниш керак. Демак, дастлабки иккита араб рақами йилни, кейинги рим рақами том номерини ва охириги араб рақамлари журнал бетини қўрсатади.

Юқорида келтириб ўтилган рефератив журналлардан фойдаланиш вақтида улар мақоланинг асл нусхаси ўрнини боса олмаслигини ҳамма вақт ёдда тутиш керак. Шунинг учун, илмий ишга тааллуқли барча китоб, диссертация ёки мақолаларнинг асл нусхасини ўқиб чиқиш зарур.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТ

1. Коршак В. В., Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР (1950).
2. Коршак В. В., Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР (1953).
3. Коршак В. В. и Рафиков С. Р., Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР (1949).
4. Лосев И. П., Федотова О. Я., Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат (1959).
5. Кукин Г. Н., Соловьев А. Н., Садыкова Ф. Х., Монастырский А. Г., Лабораторный практикум по курсу учения о волокнистых материалах, Гизлегпром (1952).
6. Садов Ф. И., Викторов П. П., Корчагин М. В., Матеецкий А. И., Химическая технология волокнистых материалов, Гизлегпром (1952).
7. Конкин А. А., Пакшвер А. Б., Кукин Г. Н., Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, Гизлегпром (1960).
8. Макарова-Землянская Н. Н., Роговин З. А., Контроль производства вискозного шелка, Госхимиздат (1934).
9. Даванков А. Б., Лабораторные работы по химии целлюлозы и целлюлозным пластикам. Госхимиздат (1939).
10. Киселев В. С., Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ, Госхимиздат (1948).
11. Андрианов К., Кардашев Д., Практические работы по искусственным смолам, Госхимиздат (1946).
12. Мономеры, книга I и II, Изд. Инлит. (1951).
13. Вацулик, Химия мономеров, Изд. Инлит. (1961).
14. Закошиков А. П., Постников В. К., Хлопковая целлюлоза, Оборонгиз (1941).
15. Роговин З. А., Шарыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат (1953).
16. Закошиков А. П., Нитроцеллюлоза, Оборонгиз (1950).
17. Козлов П. В., Физико-химия эфироцеллюлозных пленок, Госхимиздат (1948).
18. Никитин Н. И., Химия древесины, Изд. АН СССР (1951).
19. Уайз и др., Химия древесины, тт. 1 и 2, перевод с английского, Гослесбумиздат (1960–1961).
20. Ушаков С. Н., Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе, Госхимиздат (1941).
21. Седлис Б. И. Эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе, Госхимиздат (1958).

МУНДАРИЖА

	<i>Бет</i>
Сўз боши	3
Кириш	5
Биринчи боб. Полимерларнинг физик-химиявий хоссалари	
Аморф полимерларнинг уч физик ҳолати	14
Полимер эритмалари ва пластификация	20
Полимерларни текшириш усуллари	
Полимерларни текширишнинг физик-химиявий усуллари	24
Полимер хоссаларини полимернинг эритма ҳолида ўрганиш	25
Полимерларнинг молекуляр оғирлигини аниқлаш	29
Қаттиқ ҳолатдаги полимерни ўрганиш	41
Полимерларнинг механик хоссаларини ўрганиш	42
Полимернинг шишаланиш ва қовушоқ-оқувчанлик температураларини В. А. Каргин тарозисида текшириш	45
Консистометр ёрдамида термомеханик графикни чизиш	47
Юмшаш температурасини аниқлаш	48
Полимерни ўрганишнинг химиявий усуллари	52
Органик моддалар ва функционал группаларни аниқлаш	56
Полимерларнинг миқдорий анализи	60
Иккинчи боб. Полимерланиш	
Ионли ва каталитик полимерланиш	82
Сополимерланиш (бирга полимерланиш)	86
Полимерлаш усуллари	88
В а з и ф а л а р	
1. Метилметакрилатнинг фотополимерланиши	89
2. Хлоропреннинг фотополимерланиши	89
3. Полимерларнинг хоссалари билан мономерларнинг тузилиши орасидаги боғланишни аниқлаш	90
4. Полимернинг хоссалари билан мономернинг химиявий тузилиши орасидаги боғланишни аниқлаш	91
5. Полибутилметакрилатнинг молекуляр оғирлиги билан инициатор миқдори орасидаги боғланишни аниқлаш	91
6. Стиролнинг инициатор иштирокида полимерланишини текшириш	91
7. Хлоропреннинг термополимерланиши	92
8. Аллилацетатнинг полимерланиши	92
9. Стиролнинг инициатор ва эритувчи иштирокида полимерланишини текшириш	93
10. Стиролнинг эритувчи (бензол) ва суюлтирувчи (бензин) иштирокида полимерланиши	93
11. Стиролнинг бензолда ва тетрахлорметанда полимерланиши	94
	291

12. Метилметакрилатнинг полимерланиш даражаси билан эритувчи табиати орасидаги боғланиш	94
13. Полистиролнинг молекуляр оғирлиги билан мономернинг эритмадаги концентрацияси орасидаги боғланиш	95
14. Акрилонитрилнинг оксидланиш-қайтарилиш полимерланиши	96
15. Изопрееннинг оксидланиш-қайтарилиш полимерланиши	96
16. Стиролнинг оксидланиш-қайтарилиш полимерланиши	97
17. Винилацетатнинг эмульсион полимерланиши	97
18. Метилакрилатнинг эмульсион полимерланиши	98
19. Метилметакрилатнинг эмульсион полимерланиши	98
20. Стиролнинг мунчоқсимон полимерланиши	99
21. Бутилметакрилатнинг мунчоқсимон полимерланиши	99
22. Метилметакрилатнинг буфер моддалар иштирокида полимерланиши	100
23. Изобутиленнинг тетрахлорэтан иштирокида полимерланиши	101
24. Изобутилвинил эфирларининг полимерланиши	102
25. Бутадиеннинг натрий метали иштирокида полимерланиши	102
26. Акрилонитрилнинг натрийамид иштирокида полимерланиши (анионли полимерланиш)	103
27. Акрилонитрилнинг литийамид иштирокида полимерланиши (анионли полимерланиш)	103
28. Метакрилонитрилнинг магний-органик катализаторлар иштирокида полимерланиши	104
29. Аллилметакрилатнинг метакрилат билан мунчоқсимон сополимерланиши	104
30. Стиролнинг дивинилбензол билан мунчоқсимон сополимерланиши	105
31. Бутадиеннинг акрилонитрил билан эмульсион сополимерланиши	105
32. Изопрееннинг стирол билан эмульсион сополимерланиши	106
33. Метилметакрилатнинг стирол билан сополимерланиши	107
34. Стиролнинг метилметакрилат ва акрилонитрил билан сополимерланиши	107
35. Метакрилонитрилнинг метилметакрилат билан сополимерланиши	108
36. Винилхлориднинг винилатцетат билан ҳар хил нисбатда сополимерланиши	108
37. Малени ангидриднинг стирол билан сополимерланиши	109
38. Капролактамининг туз иштирокида полимерланиши	109
39. ϵ -Капролактамининг натрий иштирокида полимерланиши	109
40. Полиуретанларнинг олиниши	110
41. Алифатик полиуретанлар синтези	110

У ч и н ч и б о б. Поликонденсатланиш

Поликонденсатланиш реакциясида деструктив процесслар	128
Ўзаро аралашмайдиган суюқликлар чегарасида борадиган поликонденсатланиш	130
Фазовий поликонденсатланиш	132
Кремний-органик полимерлар	136
В а з и ф а л а р	
1. Адипин кислотанинг этиленгликоль билан поликонденсатланиши	139
2. Себацин кислотанинг этиленгликоль билан поликонденсатланиши	140
3. Юқори молекуляр полиэфир синтез қилиш	140
4. Полигексаметиленадипинат (полиэфир)нинг ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида поликонденсатлаш йўли билан олиниши	141

5. Фталъ ангидриднинг этиленгликоль билан поликонденсатланиши	141
6. Фталъ ангидриднинг глицерин билан поликонденсатланиши	142
7. Малейн ангидриднинг канифоль ва пентаэритрит билан поликонденсатланиши	142
8. ϵ -Аминокапрон кислотанинг поликонденсатланиши	143
9. Гексаметилендиаминнинг адипин кислота билан поликонденсатланиши	143
10. Эритмада гексаметилендиаминнинг адипин кислота билан поликонденсатланиши	144
11. Ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида поликонденсатлаш йўли билан полигексаметиленадипамид (найлон) ҳосил қилиш	145
12. Ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида поликонденсатлаш йўли билан полигексаметиленсебацамид ҳосил қилиш	146
13. Метатолуилендиаминнинг адипин кислота билан поликонденсатланиши	146
14. Ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида поликонденсатлаш йўли билан полифениленсебацамид ҳосил қилиш	147
15. Адипин кислотанинг пентаэритрит билан поликонденсатланиши	147
16. Фенолнинг формальдегид билан поликонденсатланиши (новолак ҳосил бўлиши)	148
17. Фенолнинг формальдегид билан поликонденсатланиши (резит ҳосил бўлиши)	149
18. 4,4'-диоксидифенилметанинг формальдегид билан поликонденсатланиши	149
19. Фенолнинг бензальдегид билан поликонденсатланиши	150
20. Оксипензил спиртларнинг поликонденсатланиши	150
21. Мочевинанинг формальдегид билан поликонденсатланиши	150
22. Анилиннинг формальдегид билан поликонденсатланиши	151
23. Меламиннинг формальдегид билан поликонденсатланиши	152
24. Полиметилсилоксан суюқлигининг ҳосил қилиниши	152
25. Полиметилэтилсилоксан суюқлигининг олиниши	153
26. Полифенилсилоксан смоласининг олиниши	153
27. Полифенилметилсилоксан смоласининг ва бу смола асосида локнинг олиниши	154

Тўртинчи боб. Полимерларда бўладиган химиявий ўзгаришлар

Полимераналогик ўзгаришлар	164
Макромолекуляр реакциялар	174
Полимерлар деструкцияси	179
Полиэлектролитлар	184
В а з и ф а л а р	
1. Полиэтиленни хлорлаш	191
2. Поливинилхлоридни хлорлаш	192
3. Поливинилацетатдан гидролизлаш йўли билан поливинил спирт олиш (ишқорий усул)	193
4. Поливинилацетатдан гидролизлаш йўли билан поливинил спирт олиш (кислотали усул)	193
5. Поливинил спиртни сирка альдегид билан ацеталлаб, поливинилацеталь ҳосил қилиш	194
6. Поливинил спиртни бутилальдегид билан ацеталлаб, поливинилбутираль ҳосил қилиш	194
7. Поливинил спиртни сирка альдегид билан формальдегид аралашмаси ёрдамида ацеталлаб, поливинилацетальформаль ҳосил қилиш	195
8. Сирка ангидрид ёрдамида поливинил спиртни эфирини ҳосил қилиш	195

9. Полиакрил кислота эфири ҳосил қилиш	196
10. Полиметакрил кислота эфири ҳосил қилиш	196
11. Поливинил спиртни адипин кислотанинг хлорангидриди таъсирида тўрсимон ҳолатга келтириш	197
12. Поливинил спиртни фталь ангидрид воситасида тўрсимон ҳолатга келтириш	197
13. Поливинил спиртни монохлоролтингугурт таъсирида тўрсимон ҳолатга келтириш	197
14. Каучукларнинг монохлоролтингугурт таъсирида вулканланиши	198
15. Поликапролактамини монохлоролтингугурт таъсирида тўрсимон ҳолатга келтириш	198
16. Полистиролни парчалаб, стирол ҳосил қилиш	199
17. Полиметилметакрилатни парчалаб, метилметакрилат ҳосил қилиш	199
18. Полиэфирларни гидролиз қилиш	200
19. Полиамидларни гидролиз қилиш	200
20. Полистиролга нитрогруппа киритиш	201
21. Новолаклардан фойдаланиб, катионит ҳосил қилиш	201
22. Полистиролдан фойдаланиб, катионит ҳосил қилиш	202

Бешинчи боб. Целлюлоза ва унинг ҳосилалари

В а з и ф а л а р

1. Пахта момигини тозалаш	216
2. Қипиқдан целлюлоза олиш	217
а) Целлюлозада учрайдиган ёғ, мум ва смолалар миқдорини аниқлаш	218
б) Пахта момигининг тозалик даражасини аниқлаш	218
в) Целлюлозадаги пентозанлар миқдорини аниқлаш	219
г) α -Целлюлоза миқдорини аниқлаш	221
д) Гемицеллюлоза миқдорини аниқлаш	221
е) Целлюлоза вискозаси ва целлюлоза мис-аммиак эритмаларининг қовушоқлигини аниқлаш	222
Целлюлозанинг 1% ли вискозали эритмасини тайёрлаш	223
Целлюлозанинг мис-аммиак реактивидаги 1% ли эритмасини тайёрлаш	223
Мис-аммиак реактиви тайёрлаш	224
Лигнин	226
Целлюлозага ишқор ва кислота эритмаларининг таъсири	228
Целлюлозани парчалаш усуллари	229
Целлюлозанинг гидролизланиш қонунлари	233
Целлюлозани гидролизлаш усуллари	234
В а з и ф а л а р	
3. Гидроцеллюлозанинг 2% ли хлорид кислота таъсирида ҳосил қилиниши	235
4. А. Гидроцеллюлозанинг газсимон хлорид кислота таъсирида ҳосил қилиниши	235
Б. Пергаментнинг ҳосил қилиниши	236
5. Глюкозани тўла гидролизлаш	236
Йод сонини аниқлаш	237
Мис сонини аниқлаш	237
Целлюлозанинг оксидланиши	239
В а з и ф а л а р	
6. Оксидцеллюлозанинг 5% ли водород пероксид таъсирида ҳосил қилиниши	241
7. Оксидцеллюлозанинг нитрат кислота таъсирида ҳосил қилиниши	242
8. Оксидцеллюлозанинг йодат кислота таъсирида ҳосил қилиниши	242

9. Оксицеллюлозанинг хромат кислота таъсирида ҳосил қилиниши	243
10. Оксицеллюлозанинг гипохлорид таъсирида ҳосил қилиниши	243
Карбоксил группаларни аниқлаш усуллари	244
Карбонил группаларнинг умумий сонини аниқлаш	245
Целлюлозанинг эфирлари	246
Целлюлозанинг мураккаб эфирлари	249
Нитроцеллюлоза	250
Целлюлозанинг ксантогенатлари	251
Целлюлозанинг органик кислоталар билан ҳосил қилган эфирлари	253
В а з и ф а л а р	
11. Гомоген шароитда ацетилцеллюлоза ҳосил қилиш	257
12. Гетероген шароитда ацетилцеллюлоза ҳосил қилиш	258
13. Иккиламчи ацетилцеллюлоза ҳосил қилиш	258
Бириккан сирка кислота миқдорини аниқлаш	258
14. Ксантогенат целлюлоза ва вискоза ҳосил қилиш	259
Целлюлоза ксантогенатининг эфирланиш даражаси (γ) ни аниқлаш	259
Вискозадаги целлюлозанинг миқдорини аниқлаш	260
Нитроцеллюлоза ҳосил қилиш	261
В а з и ф а л а р	
15. Юқори гаммали нитроцеллюлоза (пероксилин) ҳосил қилиш	261
16. Юмшоқ шароитда нитроцеллюлоза ҳосил қилиш	262
17. Ўртача гаммали нитроцеллюлоза (коллоксилин) ҳосил қилиш	263
Нитроцеллюлозадаги азот миқдорини аниқлаш	263
18. Ўзаро аралашмас икки суюқлик чегарасида целлюлоза эфирлари ҳосил қилиш	265
Целлюлозанинг оддий эфирлари	265
19. Паст гаммали метилцеллюлоза ҳосил қилиш	267
20. Иккиламчи ацетилцеллюлозадан триметилцеллюлоза ҳосил қилиш	268
21. Диэтилсульфат ёрдамида этилцеллюлоза ҳосил қилиш	269
Целлюлозадаги метоксил ва этаксил группаларни аниқлаш	269
22. Карбоксиметилцеллюлоза ҳосил қилиш	276
Карбоксиметилцеллюлоза (К.М.Ц)нинг эфирланиш даражаси (γ) ни аниқлаш	276
23. Целлюлозанинг цианэтил эфирини ҳосил қилиш	283

Химия лабораториясида ишлаш қоидалари

Умумий қоидалар	284
Ёнувчи моддалар билан ишлаш қоидалари	285
Заҳарли ва ўювчи моддалар билан ишлаш қоидалари	286

Полимерлар химиясига оид рефератив журналлар ва улардан фойдаланиш

1. Совет Иттифоқида нашр этиладиган „Химия“ рефератив журна- нали	287
2. „Chemical Abstracts“ („Химиявий рефератлар“) журна- ли	288
3. „Chemisches Zentralblatt“ („Марказий химиявий варақа“) жур- нали	289
<i>Фойдаланилган адабиёт</i>	290

На узбекском языке

Мирходжи Аскарлов; Батыр Айходжаев,
Юрий Левонич Погосов

ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Пособие
для высших учебных заведений
под редакцией проф. *К. Ахмедова*

„Средняя и высшая школа“ УзССР
Ташкент — 1963

Редактор *А. Тўрахонов*

Бадний редактор *П. Н. Хапилин*

Техредактор *С. Ахтямова*

Корректор *Н. Тиллабоева*

Теришга берилди 11/VI-1963 й. Босишга рухсат этилди 27/VIII-1963 й.
Коғози 60×90¹/₁₆. Физик босма л. 18.5. Нашр. л. 20,84. Тиражи 3000. P04553.

ЎзССР „Ўрта ва олий мактаб“ давлат нашриёти. Тошкент, Навоий кўчаси, 30.
Шартнома 143—1961 й. Баҳоси 62 т. Муқоваси 15 т.

ЎзССР Маданият министрлиги Ўзглавиздатнинг 1-босмаҳонаси, Тошкент,
Ҳамза кўчаси, 21. 1963 й, Зак. № 948.