

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI
NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI
TABIIY FANLAR FAKULTETI

KIMYO KAFEDRASI

**« KARBOKSI METIL XITIZANNI MOLEKULYAR MASSAVIY
TASNIFINI O‘RGANISH» MAVZUIDAGI**

BITIRUV MALAKAVIY ISH

Bajardi: «Kimyo» ta’limyo’nalishi
bitiruvchi 4-kurs talabasi Davlatboyev M.O.

Rahbar: t.f.n., dotsent Sattarov. T.A

Bitiruv malakaviy ishi kafedradan dastlabki himoyadan o‘tdi.
Kafedraning ____ sonli bayonnomasi. «____» _____ 2019 yil.

Namangan – 2019

MUNDARIJA.

KIRISH.....	3
I. Adabiyotlar sharxi.....	7
1.1. Polisaxaridlar haqida umumiy ma`lumot.....	7
1.2. KMX haqida umumiy ma`lumot.....	10
1.3. KMX ni fizik – kimyoviy xossalari.....	17
II. METODIK QISM.....	24
2.1. To`g`ri alkillash usulida xitozan hosilalarini olish.....	24
2.2. Polimer eritmalarini konduktometrik titrlash usullari.....	26
2.3. Modifikatsiyalangan polimerlarni fizikaviy tahlili.....	33
2.4. Polimerlarning molekulyar massasini viskozimetrik usulda aniqlash....	37
III. TAJRIBAVIY QISM.....	52
3.1 Mahalliy xom ashyolar asosida KMX olish.....	52
3.2 KMX ni konduktometrik titrlash asosida almashinish darajasini aniqlash	53
3.3 KMX ni molekulyar massasini viskozimetrik usulda aniqlash.....	56
XULOSA	64
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....	65

KIRISH

Mavzuning dolzarbligi va ahamiyati. Hozirgi kunda xitozan polisaharidiga qiziqish kundan-kunga oshib bormoqda. Karboksimetilxitozanning tabiiy polimer xitozandan ustuvorligi shundaki, u xilma – xil p^H sharoitlarda erish xususiyatiga ega bo'lganligi uchun inson va atrof muhit uchun umuman zararsiz hisoblanadi ekologik toza va tabiiy sharoitda to'la erib ketadi. Undan tashqari N – karboksimetilxitozan ta'sirida sichqonlarning bosh miya hujayralari ikki butun yuzdan yigirma bir barobarga ko'payishi aniqlangan. Karboksimetilxitozan bilan ishlov berilgan o'simliklar urug'larining unib chiqish darajasi ortadi. Turli reaksiyon sharoitlarda olingan karboksimetilxitozan hosilalarining har biri o'ziga xos xususiyatga ega bo'lib ular sabzavot mahsulotlarini sifatli saqlashda, qishloq xo'jaligida urug'larni kapsulalashda, tibbiyotda jarrohlikdan keyin ishlatiladi. Reaksiya uchun olingan dastlabki moddalarning xillari va konsentratsiyasi, reaksiyon sharoitlar va reaksiyaning davom etish vaqtiga qarab karboksimetilxitozanning qanday hosilasi hosil bo'lishini o'rganish muhim amaliy ahamiyatga ega. O'zbekistonning buyuk kelajagini qurish uchun nafaqat malakali kadrlar, balki har bir fuqoro o'z hissasini qo'shishi shart.

Bu borada Davlatimiz rahbari o'z nutqlarida xalqimizga qilgan murojatlarida quyidagi fikrlarni aytib o'tganlar, - “Mamlakatimizni iqtisodiy rivojlantirishga qaratilgan uzoq muddatli strategik maqsadni amalga oshirishning mantig'i mustaqilligimizning dastlabki kunlaridan boshlangan va O'zbekistonning jahon bozoridagi raqobatdoshligini oshirish va mavqeini mustahkamlashga yo'naltirilgan tarkibiy o'zgarishlar va yuksak texnologiyalarga asoslangan zamonaviy tarmoqlar va ishlab chiqarish sohalarini jadal rivojlantirish siyosatini oxirgi yillardagi asosiy ustuvor yo'nalish sifatida davom ettirishni taqozo etmoqda”, - deb anglatadi.

Biz yoshlar ham o'z bilim va malakalarimizni Vatanimiz ravnaqi va taraqqiyotiga bag'ishlashimiz zarurdir. Karboksimetilxitozning xususiyatlari va

ishlatilshi asosan uning tuzilish xususiyatlariga, oʻrtacha almashinish darajasiga, karboksimetillanishda amino va gidroksil guruhlarining joylashgan oʻrniga bogʻliq boʻladi. Shu nuqtai nazardan bitiruv malakaviy ishning maqsadi reaksiya vaqtlarning karboksimetilxitozan almashinish darajasi oʻzgarishiga taʼsirini oʻrganishdir.

Ishning maqsadi va vazifalari: - Adabiyotlardan hamda internet sahifalaridan toʻplangan maʼlumotlar asosida bitiruv malakaviy ishini adabiyotlar sharhi qismini shakllantirish;

- Hosil boʻlgan karboksimetilxitozan hosilasini molekulyar masaviy tafsifini viskoza metr yordamida aniqlash.

Ishning predmeti va obʼekti: Karboksimetilxitozan olish uchun olingan xitozan dengiz xayvonlari, qoʻziqorin, xashorotlar tanalarida boʻladi. Turli reaksiya vaqtlarda olingan N,O – karboksimetilxitozanni NaOH ning 0.1 M li eitmazidan goydalaniib konduktometrik titrlash yordamida almashinish darajasini aniqlashni tadqiqot predmeti deb oldik.

Ishning ahamiyati: korboksi metil xitozaning umumiy masasini shu bilan birga bu soxada kata ishlar qilinayotganini hisobga olib undan ishlab chiqariladigon nono tolalar olish.

Ishning strukturasi: BMI kirish, 3 ta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar roʻyxatini oʻz ichiga oladi. Uning umumiy hajmi 66 betdan iborat. Ishning kirish qismida mavzuning dolzarbligi, maqsad va vazifalari, tadqiqot obekti va predmeti, ilmiy va amaliy ahamiyati bayon etilgan.

Birinchi bob - “Adabiyotlar sharhi”da tabiiy polisaxaridlar va ularning ayrim vakillari, xitin va xitozan, karboksimetilxitozan ularni fizik kimyoviy xossalari, ishlatilishi va olinishi xaqida maʼlumotlar keltirilgan.

Ikkinchi bob - “Metodik” boʻlib, unda karboksimetilxitozanning olinish usullari haqida maʼlumotlar keltirilgan. Karboksimetilxitozanning turli hosilalari hosil boʻlishiga reaksiya vaqtlar, namuna olish uchun ishlatilgan dastlabki

moddalar konsentratsiyasi va turli reaksiyon sharoitlarni ta'siri haqidagi ma'lumotlar ham mavjud.

Uchinchi bob – Tajriba qismi va olingan natijalar muxokamasiga bag'ishlangan bo'lib, unda karboksimetixitozanni tekshirib, uni oddiy sharoitda NaOH ni 40% li eritmasidan foydalanib olinayotganligidan N, O – karboksimetilxitozan hosil bo'layotganini bilgan holda almashinish darajasi 0.1 M li NaOH eritmasidan foydalanib konduktometrik titrlash asosida topilgan.

BMIning xulosa qismida bajarilgan ishlar natijalari umumlashtirilib, mavzu bo'yicha tavsiya va takliflar keltirilgan.

I. ADABIYOTLAR SHARXI

1.1. Polisaxaridlar haqida umumiy ma'lumot

Kimyoviy tuzilishiga qarab polisaxaridlar ikkiga bo'linadi: gomopolisaxaridlar-bir xil monosaxaridlar qoldig'idan tashkil topgan va geteropolisaxaridlar-har-xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan. Kraxmal, selluloza, glikogen va inulin gomopolisaxaridlar guruxiga kiradi.

Kraxmal- $(C_6H_{12}O_6)_n$ -donachalar holatida o'simlik doni, tunganagi va ildizida zahira polisaxarid sifatida yig'iladi. Bug'doy donida 75%, sholida 80%, kartoshkada 25% gacha kraxmal bor. Sanoatda kraxmal olish uchun kartoshka ishlatiladi, chunki u eng arzon xom-ashyo hisoblanadi. Odam ovqatining asosiy uglevodini kraxmal tashkil qiladi. Kraxmalni gidrolizlash yo'li bilan patoka, quyuq shirin sirop, dekstrinlar olinadi.

Kraxmal bug'doy unini eslatadigan oq amorf birikma (kartoshka uni). Yodning kaliy yodidagi eritmasi (Lyugol eritmasi) bilan kraxmal ko'k rang beradi va bu reaksiya kraxmalni aniqlashda qo'llaniladi. Kraxmal donachalari ikkita asosiy komponentdan tashkil topgan: amilaza va amilopektin. Qo'shimcha komponent sifatida oz miqdorda sikloamilaza ham uchraydi. Ular kislotali gidrolizlanganda glyukoza hosil bo'ladi va bundan xulosa qilamizki, har uchala komponent ham poliglyukozid ekan. Amilaza molekulasida glyukoza qoldiqlari (-1,4-glyukozid bog'lari birikkan chiziqsimon zanjirni hosil qiladi va uning molekulyar og'irligi 100000 Da va undan yuqori bo'lishi mumkin

Amilopektin molekulasida 1,4-1,6- glyukozid bog'lari bo'lishi aniqlangan va bu narsa uning tarmoqlangan strukturaga ega bo'lishini ta'minlaydi. Har bir 20-25 ta 1,4- glyukozid bog'iga bitta 1,6-bog' to'g'ri keladi. Sikloamilaza xalqali tuzilishga ega.

Amilopektin molekular og'irligi 400.000 Da va yuqori bo'lishi mumkin. Har xil o'simlik kraxmalida amilaza va amilopektin nisbati har xil, chunonchi

amilopektin miqdori (75-80%) amilazaga (20-25%) nisbatan hamma vaqt ko'p ekanligi aniqlangan.

Kraxmalni suvda 60-80 °C gacha qizdirganimizda kleysterlanadi (kraxmal sovuq suvda erimaydi) va bu jarayon amilopektinning bo'kishi va kleysterlanishi tufayli kuzatiladi. Yod bilan amilaza va amilopektin har xil rang beradi: amilopektin -ko'ng'ir, amilaza bo'lsa -ko'k. Kraxmal qaytaruvchanlik xossasiga ega emas. Tarkibida 10-20% suv bo'lgan kraxmalni tez qizdirilganda u parchalanib, dekstrinlarni hosil qiladi (kraxmalning dekstrinlanishi). Chuqur dekstrinlangan kraxmal suvda eriydi va qaytaruvchanlik xossasini namoyon qiladi.

Selyuloza-(C₆H₁₂O₆)_n-struktura hosil qiluvchi polisaxariddir va paxta tolasini, o'simlik hujayrasi devorini hosil qiladi. Suvda erimaydi. Hidrolizlaganda glyukozaga parchalanadi.

Glikogen-(C₆H₁₂O₆)_n-xayvon kraxmali odam va xayvonot organizmining zahira uglevodidir. Jigar tarkibida, muskul, yurak, achitqi va zamburug'larda uchraydi. Glikogen issiq suvda eriydi, yod bilan qizil -ko'ng'ir tusga kiradi, qaytaruvchanlik xossasiga ega emas. Hidrolizlanishi natijasida (-D-glyukoza hosil bo'ladi. Glyukoza qoldiqlari glikogen molekulasida 1,4 va 1,6-glyukozid bog'lari bilan birikkan. Demak, amilopektin singari glikogen molekulasi tarmoqlangan strukturaga ega.

Demak, amilopektin singari glikogen molekulasi tarmoqlangan strukturaga ega, ammo glikogen molekulasida har bir 10-12 ta 1,4- glyukozid bog'iga bitta 1,6 bog' to'g'ri keladi. Natijada glikogen molekulasining amilopektinga nisbatan tarmoqlanish darajasi yuqorida turadi. Glikogenning molekulyar og'irligi 400 000 - 4 000 000 Da gacha bo'ladi.

Inulin- (C₆H₁₂O₆)_n-ko'p miqdorda nok va boshqa mevalar tarkibida uchraydi. Suvda eriydi, gidrolizlanganda fruktoza hosil bo'ladi. Fruktoza qoldiqlari (28 ta) bir-biri bilan 1,2- glyukozid bog'lari orqali birikkan:

Pektin moddalari mevalar (olma, nok, sitrus) va sabzavotlar (lavlagi, sabzi) hamda o'simlik shirasi tarkibida uchraydi. Saxaroza va kislotalar bilan “studen”

hosil qiladi. Pektin moddalari galakturon kislota qoldiqlaridan tashkil topgan va ular 1,4- glyukozid bog'lari bilan birikkan. Galakturon kislotasining karboksil guruxi metil spirti bilan qisman efirlangan. Pektin moddalari keng miqyosda qandolat sanoatida ishlatiladi.

Gemisellyulozalar geteropolisaxaridlar bo'lib, har xil monosaxaridlar qoldig'idan tashkil topgan. Hidroliz natijasida D- galaktoza, D-ksiloza, D-arabinoza va uron kislotalari hosil bo'ladi.

Agar dengizda yashaydigan qizil suv o'simligi tarkibida uchraydi, gidrolizlanganda D-galaktoza va sulfat kislota hosil bo'ladi. Agarining strukturaviy birligi glyukozid bog'lari bilan birikkan 6 ta galaktoza qoldig'ining birlamchi spirt guruxiga sulfat kislota qoldig'idan iborat. Ko'p strukturaviy (140) birliklarning kondensasiyalanishi natijasida agar molekulasi hosil bo'ladi. Sovuq suvda agar erimaydi, ammo issiq suvda eriydi va eritma sovutilganda "studen" hosil bo'ladi. Qandolat sanoatida, marmelad; pastila, jele ishlab chiqarishda foydalaniladi.

I.2. Xitozan va KMXZ haqida umumiy ma'lumot

Xitozan ilk bor 1859 yil S.Roje professori tomonidan ajratib olingan. Xitozanni qiziloyog'li krablar qobig'idan yoki quyi quziqorinlardan xitinga qattiqlik beruvchi atsilni (karnon birikmalari) yoqotish orqali olinadi. Xitozanni asosiy xom-asyosi xitin hisoblanadi. Tabiiy holatda u dengiz krablarini, krevetkalar, rif, omar, langust, qisqichbaqalarni qobig'larida va zooplanktonlar, korall va meduzalarni tashqi skeletida uchraydi (1-rasm). Kapalaklar qanotlari ham xitindan tashkil topgan bo'ladilar. Qisqichbasimonlar po'stlog'i 30 ~ 40% oqsil 30 ~ 50% kaltsiy korbanat va 20 ~ 30% xitindan tashkil topgan.

Xitozan zaxarli bo'lmagan va xitinni deatstitillash orqali hosil qilingan bioparchalanuvchan kationik polimer, β - (1 – 4) – bog'langan N – atsetil – D – glyukozamin gomopolimer deb yuritiladi. Xitin serhosil biomassa bo'lib, tabiatda qisqichbaqasimonlar, hashorotlar, qo'ziqorinlar tuzilishi orqali keng tarqvalgan. Lekin, sotuvdagi Xitozan krab, kril kabi qisqichbaqasimonlar ajratib olgan chunki

katta miqdorda qisqichbasimonlar ekzoskeletoni oziq – ovqat ishlab chiqarish sanoatidan hosil bo'ladi.



1-rasm. Xitin manbaalari

Qisqichbasimonlarning po'stlog'i 30 ~ 40% oqsil 30 ~ 50% kalsiy karbonat va 20 ~ 30% xitindan tashkil topgan. Bu nisbatlar turlariga va havoga qarab o'zgaradi.

Xitindan xitozan tayyorlash jarayoni kelib chiqishiga qarab farqlanadi. Xitin va xitozanning fizik va kimyoviy xarakteristikasi turlariga va tayyorlash usullariga ko'ra farqlanadilar. Tayyorlash jarayonidagi nisbatlar deautilanish darajasi, autil guruhlarini taqsimlanishi, zanjir uzunligi va konformatsion tuzilishidagi farqga olib keladi.

Xitin va xitozan kimyoviy tuzilishiga ko'ra (1- rasm) bir biriga yaqin tuzilishga egadir. Xitin selluloza tuzilishiga o'xshash va undan atsetoamid guruhlarini C-2 xoldagi gidroksil qoldiqlari bilan almashganligi bilan farqlanadilar.

Xitin xitozanga aylantirish mumkin, bunga xitin molekulasidan ($\text{CH}_3 - \text{CO}$) atsetil guruhlarini chiqarib tashlash orqali amalga oshiriladi va xitozan mustaqil aminoguruhlarga ega bo'ladi.

Xitozan (deatsetilangan xitin) suvda, spirtlarda va organik erituvchilarda erimaydi, lekin o'ta suyultirilgan kislotalarda $\text{pH} < 6$ muhitda eriydi. Xitozan kislota eritmasida erigan xolatida, u kationik polimer bo'lib qoladi chunki piranoza xalqasidagi C-2 xolatdagi bo'sh aminoguruhlar protonlanib qoladilar. (Hsu va

boshqalar, 2002). Kislota eritmalaridagi kationik xossalar xitozanga yog'lar, xolisterol, metal ionlari va proteinlar ya'ni oqsillar kabi manfiy zaryadlangan molekulalar bilan ta'sirlanish hususiyatini beradi.

Xitin va xitozan biopolimerlari olimlarning diqqatini 200 yil avval o'ziga qaratdi. Xitin 1811-yilda G. Brakonnot, A. Odier tomonidan topilgan. Xitozan 1859-yilda o'zining hozirgi nomini 1894 –yil olgan (S. Poyrem). (F.Hoppe Seyler) XX asrning birinchi yarmida xitin va uning hosilalariga qiziqish kuchaydi, u bo'yicha uch nobel mukofatiga sazovorlar ham bor: F.Fisher (1903) glyukozaminni olishni sintez qildi.

P.Kapper (1929) xitinaz yordamida xitinning degradatsiyasini amalga oshirdi (degradatsiya-parchalash). Zavorz esa (1939) glyukozaminning absolyut konfiguratsiyasini aniqladi. Xitin- chiziqli amino polisaharid IV- atsetil 2-amino - 2-dezoksi D-glikopironozli bog'lardan iborat.

Xitozan b-(1-4)-2 amino-2-deoksi- D-glikopolisaxarid hisoblanadi ya'ni xitindagi C₂ holatidan atsetil guruhlarini chiqarib, uni ishqor eritmasi bilan qayta ishlash natijasida bu xitinning atsetil guruhini urniga amino guruh kiritishga yo'l beradi.

Xitozan ham xitin kabi amorf kristall polimer bo'lib, poliformizm hodisasi unga ham ta'luqli, tuzilishi modifikatsiyasi miqdori xitindan Xitozan tomon <6 gacha oshadi. Makromolekula atrofida kristallitning elementar yacheykasining o'lchovi o'zgarmasligi xitin va Xitozanga o'zgarishida makromolekulalar konformatsiyasini o'zgarmasligini bildiradi. Shu paytning o'zida xitinning deatsetillanishi sezilarli kamayadi, tuzilishining umumiy tartibi (kristallanish darajasi 40-50% gacha pasayadi). Kristall darajaning pasayishi ichki kristallni deatsetillashda kattalashganligi oqibatida tuzilishning amorfizatsiyalanish bilan N-atsetil guruhining to'la ajralmagani polimer zanjiri buzilishi tufayli borishi mumkin. Xitinni deatsetillash orqali olinadigan Xitozan xatto suyulytirilgan organik kislotalarda ham eriydi, masalan akril kislotasining suvli eritmasida. Bunda Xitozan eritmasiga boshqa polimerlarga kabi quyuvlik va qovushqoqligi

ta'sir etadi (1-2 % sirka kislotasi eritmasida 2-4 % gacha eritma qovushqoqligi 30 marta ortadi). Har bir elementar makromolekula bo'g'inida erkin amino gruppaga paydo bo'lishi Xitozanga polielektrolit hususiyatini beradi, polielektrolitlarga polielektrolitik hususiyat xosdir. Bu effekt amino gruppalarining protonlanishida paydo bo'ladigan bir xil zaryadlarning itarilish natijasi makromolekula eritmasidagi assimetriya oqibatidir.

Hozirgi davrda insonning dengiz va okeanlardagi xo'jalik faoliyati asosan ozuqaviy dengiz maxsulotlari baliq, molyuskalar, qisqichbaqasimonlar, suvo'tlari va foydali qazilmalar birinchi navbatda ichki va okean melorlarida neft olishga qaratilgan. Biroq tabiiy xomashyoning to'g'ri ishlatilishi okean resurslaridan foydalanishga o'sib borayotgan qiziqishini belgilab boradi. (amaliy munosabatlardagi) dengiz o'simliklari va hayvonlari komponentlarintng amaliy munosabatlarida polisaxaridlar muximdir. Bir – biri bilan glyukozidlar bog'langan, monosaxaridlarning elementar bo'g'inlaridan tuzilgan yuqori molekulali birikmalardan iborat. Biopolimerlarning bu sinfi tabiatda ko'p tarqalgan birikmalarga tegishli. Ko'proq dengiz o'tlarining xujayra devorlar polisaxaridlardan tuzilgan bu o'simliklarning 80% gacha polisaxaridlar bo'ladi.

Bunday suv o't polisaxaridlardan qo'ng'ir suv o'tlari xujayra devorining asosiy komponenti agar qizil suv o'tlaridan chiqadigan polisaxarid aralashma yopishqoq suyuqlik va gellarning keltirib chiqarishi sababi ularning oziq – ovqatda, tekstil sanoatida, mefirela va biotexnologiyada keng qo'llanilishidir

Okean qisqichbaqasimonlarini qayta ishlaganda paydo bo'ladigan chiqindilar (krab, krevetkalar, krillarini) katta e'tibor qozonadi ularning muhim komponentlaridan biri xitin – tabiatda tarqalishi bularga sellyuloqadan keyin ikkinchi. Uning tuzilishi turli jabxalarda keng ishlatilishiga imkon beradi. Shu paytning o'zida aynan xitin skelet spetemasining asosiy qisqichbaqasimonlar ta'sirida xasharot kitinulida, qo'ziqorin va bakteriyalarning xujayra to'qimalarining tuzilishini tiklab turadi.

Hozirgi paytda xitozan va uni hosilalarinin dunyo bo'yicha ishlab chiqarish yiliga 3000 t ga teng. Shu bilan birga xom ashyolarning zaxirasi ko'pligi bu polimerlarning ishlab chiqarishni kuchaytiradi.

Tabiiy resurslardan to'g'ri foydalanishga ekologik muammolarni hal qilishga, tuzilishi va hususiyatlari bo'yicha turli xil Xitozan olishida kimyoviy o'zgarishlardan keng foydalanish qonuniyatlari bu polimerni turli sovhallarda foydalanishi uchun qiziqarli va perspektiv xom ashyoga aylantiradi.

Xitozan shohlanmagan zanjirlari elementar bo'g'in 2 – atsetilda α -dezoksi- D - glyukozali polisaxarid 1,4 - b glikozid bog'lash bilan biriktirilgan.

Xitin va selyullozaning tuzilishida o'xshashlik bor, biroq tsellyulozadan farqli o'laroq o'rinbosar sifatida ikkinchi uglerod elementar bo'g'indagi gidroksil emas, antaliz guruh bor. Tabiiy Xitozanning makromolekulalari odatda dastlabki erkin amino grupp bo'g'inlar miqdoriga ega. Makromolekulalarning katta uzunligi va cheklangan egiluvchanligi tirik organizmlar to'qimasida biopolimerlar bilan murakkab molekulyar tizim hosil qiladi. Bunday tizimidagi Xitozan uchun asosiy element fibrillar yuqori yo'naluvchanlikga ega makromolekula agregatidir, o'z navbatida makrofibrillardan iborat. Bunday tuzilishi yuqori biologik funktsiyani bajarishni, xitinli to'qimalar mustaxkamligini oshirishni ta'minlaydi.

Xitozan polimer zanjirining tizimli tuzilishi tufayli kristal xolatidagi polimerning xususiyatlariga ega yuqori tartibdagi tizim vujudga keladi. Bunda Xitozan kristallografik modifikatsiyada mavjud bo'lishi mumkin (molekulyar zanjirlarning joylashuvida farq qiladi). Ko'p tarqalgan modifikatsiya (asosan ko'poyoqlilar va ba'zi qo'ziqorin (xitiniga tegishli) – α – xitin. Makromolekulalarning zich joylashuvi) – α – xitindagi, antiparallel joylashuv bilan kuzatiladilar yonma – yon joylashgan zanjirlarda atom yo'nalishning qarama – qarshiligi.

B – xitin nisbatan nomustahkam kristallogidratlar parallel joylashgan zanjirlar sifatida mavjud. Shu bilan birga har uchala modifikatsiya 1 ta organizmda bo'lishi mumkin, ular tomonidan bajariladigan biologik funktsiyalar har xil.

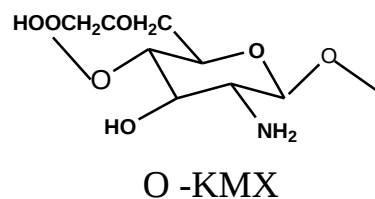
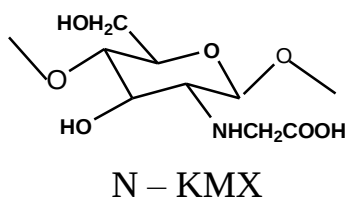
Boshqa yuqori molekulyar brikmalar kabi Xitozaning polimer xolati uning bir fazali tizimda mavjud bo'la olmasligini bildiradi. Biroq Xitozanda kristallar paydo bo'lishi va olinishiga qarab 60-85% bo'ladi .

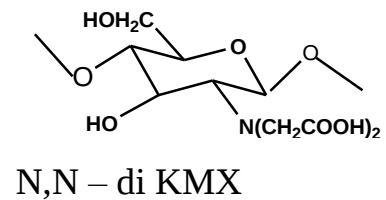
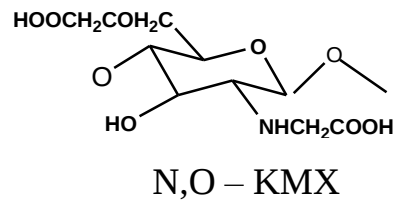
Polimerlarning eng muhim xossalaridan biri ularning eruvchanligidir. Bu ularning qayta ishlash va qo'llash imkoniyatini beradi. Aynan xitinga yaqin o'xshash eritma – sellyulozaning ishlatilishi plyonka, lak, tolalar, yopishqoq va quyultiradigan moddalar ishlab chiqarishga asoslangan. Polimer eritmalarining ba'zixususiyatlarini boholash bizga molekulyar massa va molekula – massa taqsimini aniqlashda yordam beradi. Molekulalarni o'zaro harakatning tezligi tufayli Xitozan cheklangan miqdordagi eritmalarda eriydi jamlangan (yig'ilgan, to'plangan) mineral kislotalarda (xlorid, nitrat va fosfat) suvsiz chumoli kislotasida, geksaftoratsentonda. Erituvchilarning ko'pchiligida polimerning destruktivsiyasi kelib chiqadi, bunda esa molekulyar massa taqsimotini aniqlash qiyin bo'ladi.

Mavjud ma'lumotlar qisqichbaqasimonlar qobig'idan ajralgan xitozan yuqori molekulyar massali polimer.

Dunyoda dengiz maxsulotlari ichida borgan sari ko'proq xitozanga e'tibor kuchayapti, asosan xitin va uning xosilalariga, ular orasida asosiy o'rinni xitozan egallaydi[4].

Karboksimetilxitozaning asosiy xom–ashyosi xitozan hisoblanadi. Karboksimetilxitozan xitozanni karboksimetillash natijasida olinadigan modda hisoblanadi. Karboksimetilxitozan olish uchun olingan dastlabki moddalarning qanday molyar nisbatda olinganligiga, reaksiya qanday sharoitda olib borilganligiga qarab bir necha xil hosilasini olish mumkin:





Xitozanning karboksimetillanishi natijasida olinadigan

karboksimetilxitozan xilma xil pH sharoitlarida erish xususiyatiga ega. Xitozan va karboksimetilxitozanning antibakterial xususiyati ularni qishloq xo`jaligida sabzavot va mevalarni saqlash jarayonida bakteriya va zamburug`larni rivojlanishiga to`squinlik qilishi uchun foydalanishga imkon beradi. Ularning zaharliligi past bo`lgani uchun bunday foydalanish oziq-ovqat sanoati uchun ayniqsa muhim. Xitozanning cheklangan eruvchanligi kislotali sharoitda uning oziq-ovqat sanoatidagi antibakterial modda sifatida uning ishlatilishini cheklab qo`yadi. Sababi past pH ovqatga zararli ta`sir etib, uning rangini va ta`mini o`zgartirishi mumkin. Biroq KMX xilma xil pH sharoitlarida erishi sababli, uning bu sohada ishlatilishi bunday kamchilikdan holi. Xitin, xitozan va ularning hosilalari Cu, Cd, Pb, Ni, Co, Ca kabi metal ionlariga yaqinligi ham aytib o`tilgan bo`lib, bu ularning sanoatchiqindilarini tozalashda ishlatilishiga imkon yaratdi[6]. Shuningdek bu holatda KMX xitozanga taqqoslanganda samaraliroq Cu^{+2} ionlarining komplekslarini hosil qilib va ko`plab ionlarga yaqinlikni, o`xshashlikni ba`zi afzalliklarni namoyon qiladi. KMX namlikni saqlash xususiyatiga ega bo`lib, uning bu xususiyatida ko`proq tibbiyot va kosmetikada foydalaniladi. KMX ning namlikni saqlash xususiyati tibbiyot va kosmetikada ko`proq foydalanishiga sabab bo`ladi. KMX ning namlikni saqlash qobiliyati xitozanning boshqa hosilalariga qaraganda yaxshiroq ekanligi aniqlangan. 0.25 % li KMX ning suvli eritmasi 20 %li propilin glikolning suvli eritmasining namlikni saqlash xususiyati bilan taqqoslasa bo`ladi va qovushqoqligi esa namlikni saqlash qobiliyati kuchliligi bilan ma`lum bo`lgan glauron kislotasi bilan deyarli teng bo`ladi. Namlikni saqlash qobiliyati quyidagi formula orqali hisoblanadi.

$$R_h(\%) = 100 * (\frac{H_n}{H_o})$$

H_o va H_n namunadagi suvning og'irliklari.

KMX ning namlikni saqlash va tortishi ko'p jihatdan o'rinbosar guruhlariga bog'liqligi aniqlangan. Karboksimetilxitozanning molekulyar tuzilishidagi 6 – karboksimetil guruhi namlikni saqlash qobiliyatini namoyon qiladigan asosiy faol qism hisoblanadi. Namlikni saqlash qobiliyati shuningdek molekulyar og'irlikka ham bog'liq. Molekulyar og'irlik qancha yuqori bo'lsa, namlik saqlash ham yuqori bo'ladi. Yuqori havo namligi sharoitlarida maksimal darajada namlik saqlash va yutishga erishiladi. Quruq sharoitda esa namlikni saqlash eng past darajani ko'rsatadi. Ichki molekulyar vodorod bog'lanishlar karboksimetilxitozanning namlikni saqlash va yutish qobiliyatida muhim rol o'ynaydi. KMX yana boshqa muhim ishlatilish sohalariga ega. Jumladan tibbiyot va farmasevtika sohalari, dori vositalarining nazorat ostida chiqarilishi, ortopedik qurilmalar va to'qimalarni o'stirish shular jumlasidandir. Xitozan karboksimetillanishida reaksiyaga kirishuvchi qismlar uning zanjirida mavjud bo'lgan amino va gidroksil guruhlar hisoblanadi. Adabiyotlarda keltirilishicha muvofiq reaksiyon sharoitlar va reagentlarni tanlash N-, O-, yoki N,N- karboksimetilxitozan tayyorlanishiga imkon beradi. Buning natijasida asosan O-KMX olinadi. Qachonki reaksiya xona haroratida, izopropanol suv suspenziyasida va monoxlor sirka va NaCl ishtirokida olib borilsa. Biroq bu reaksiya yuqori haroratlarda olib borilsa N-, va N,O-KMX hosil bo'ladi. Boshqa bir tomondan N-KMX ni xitozanning Na sianoborogidrid bilan kamaytirish orqali qo'llanilgan glioksil kislota bilan reaksiyasi bilan stixometrik reaksiya va xitozanning xususiyatlari oraqli aniqlanayotgan hosilaning almashinish darajasi orqali tayyorlash mumkin. KMX xususiyatlari va ishaltilishi asosan uning tuzilish xususiyatlariga, o'rtacha almashinish darajasiga, karboksimetillanishida amino va gidroksil guruhlarining joylashgan o'rniga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun bu ishning maqsadi reaksiyon sharoitlarning ta'sirini o'rganishdir, eng muhim holatda xitozan va monoxlor kislota ning molyar nisbatlari,

reaksiya vaqti va KMXning o'ziga xos xususiyatlariga ta'sirini o'rganishdan iborat.

I.3. KMX ni fizik – kimyoviy xossalari

KMX ning eng muhim xususiyatlaridan biri bu uning suvda eruvchanligi. Xitozan bilab taqqoslanganda suvli eritmalarida KMX ning eruvchanligi karboksimetil guruh kiritilishi tufayli yaxshilanadi. Karboksimetilxitozanning almashinish darajasi 60 % dan yuqori bo'lganda, kislotali, neytral va ishqoriy eritmalarida eritish mumkin. KMX ning almashinish darajasi 0.4dan 0.45 gacha bo'lsa, u suvda eriydigan bo'lib qoladi. KMX ning suvda eruvchanligi karboksimetillanish darajasi va sharoitlarga bog'liqligi aniqlangan. 0 – 10 ° C da tayyorlangan KMX eritmasi suvda eriydi, lekin 20 ° C va 60 ° C da neytral nuqtada suvda erimaydi. Reaksiya temperaturasini oshirish karboksimetillanish reaksiyasini kuchaytirdi va past pH sharoitida suvda erimasligini kuchaytirdi. Reaksion erituvchidagi suv va izoprapanol nisbatlarining oshishi esa yuqorida aytib o'tilgan parametrlarni kamaytirdi.

Namlikni saqlash va adsorbsion xususiyatlari: KMX ning namlikni saqlash xususiyati tibbiyot va kosmetikada ko'proq foydalanishiga sabab bo'ladi. KMX ning namlikni saqlash qobilyati xitozanning boshqa hosilalariga qaraganda yaxshiroq ekanligi aniqlangan. 0.25 % li KMX ning suvli eritmasi 20 %li propilin glikolning suvli eritmasining namlikni saqlash xususiyati bilan taqqoslas bo'ladi va qovushqoqligi esa namlikni saqlash qobilyati kuchliligi bilan ma'lum bo'lgan glauron kislotasi bilan deyarli teng bo'ladi[14]. Namlikni saqlash qobilyati quyidagi formula orqali hisoblanadi.

$$R_h(\%) = 100 * \left(\frac{H_n}{H_o} \right)$$

H_o va H_n namunadagi suvning og'irliklari.

Namlikni saqlash qobilyati esa $R_a(\%) = 100 * (W_n - W_o) / W_o$ formula orqali hisoblanadi.

W_n va W_o – namunaning og'irliklari KMX ning namlikni saqlash va tortishi ko'p jihatdan o'rinbosar guruhlar bog'liqligi aniqlangan.

Xitozan va xitinning molekulyar tuzilishidagi 6 – karboksimetil guruhi namlikni saqlash qobiliyatini namoyon qiladigan asosiy faol qism hisoblanadi. Namlikni saqlash qobiliyati shuningdek molekulyar og'irlikka ham bog'liq. Molekulyar og'irlik qancha yuqori bo'lsa, namlik saqlash ham yuqori bo'ladi. Yuqori havo namligi sharoitlarida maksimal darajada namlik saqlash va yutishga erishiladi. Quruq sharoitda esa namlikni saqlash eng past darajani ko'rsatadi. Ichki molekulyar vodorod bog'lanishlar karboksimetilxitozanning namlikni saqlash va yutish qobiliyatida muhim rol o'ynaydi.

Adsorbsion va absorbsion xususiyatlari: Yuqori kuchli adsorbsion xususiyatlariga quyidagilar kiradi:

- 1) Juda ko'p gidrofil guruhlar borligi tufayli yuqori gidrofilligi.
- 2) Adsorbsion qism sifatida yuqori faollikka ega bo'lgan birlamchi amino guruhlar sonining ko'pligi.
- 3) Metal ionlari bilan kompleks hosil qilishida tegishli konfiguratsiyani ishlatishga imkon beradigan egiluvchan tuzilishi tufayli N atomlari metal kationlari bilan ta'silasha oladigan erkin elektron juftlarini tutadi. Biroq, aminb guruhlar kislotali eritmalarida oson parchalanadi. Shu sababli bu amino guruhlarining pratonlanishi anion birikmalarining elektrostatik tortishuviga sabab bo'lishi mumkin. Unga metal anionlari ham kiradi: CrO_2^{-4} , SeO^{-4} , VO_3^{-4} , SO_2^{-4} , $HAsO^{-4}$

O'zlashtirish mexanizmlarini izohlash uchun bir nechta gipotezalar taklif qilingan. Ularni umumiy holda ikkita guruhga ajratish mumkin.

- a) Ko'prik modeli
- b) Marjon modeli

Ko'prik modelida metal ionlari bir xil yoki turli xil zanjirlardan kelgan amino guruhlar bilan bog'lanadi. Bu zanjirlardagi amino guruh metal ioniga marjon shaklida bog'lanadi. Bu jarayon ichki va tashqi kompleks hosil qilish orqali

sodir bo`lib, maejon modeli hisoblanadi. Qanday mexanizm bo`lsa ham xitozanning metal sorbsiyasi quyidagilarga bog`liq :

- 1) Fraksiyalarning deatsetillangan qismlariga (erkin – NH_2 guruhlar)
- 2) Kristalligi
- 3) Molekulyar og`irligi
- 4) Polimerlarning saqlanishi
- 5) Xitozanning fizik shakliga
- 6) Polimer zanjir uzunligiga
- 7) Kislota turi va konsentratsiyasiga
- 8) Eritma tarkibiga
- 9) Metal ionining selektivligiga
- 10) Eritma pH shiga
- 11) Yangi turlarning hosil bo`lish jarayoniga bog`liq.

Erkin aminoguruhlardan, faqatgina ba`zilari H bog`lanishda ishtirok etgani uchun metal o`zlashtirishi oson. Xelatlovchi reagent ta`sirida xitozan ko`plab metallarga selektiv ya`ni tanlab ta`sir qiladigan hisoblanadi. Misol uchun Ag, As, Au, Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Ga, Hg, Mo, Ni, Pb, Pt, Se, U, V, Zn [18, 19] va boshqa og`ir metallar N – KMX (va N,O - KMX) ning Fe, Co, Cu, Ni, Co, Cd, Pb, Pt, Mn, Au, Zn [15,16] ionlari adsorbsion qobilyatini yaxshilashi yoki shu tufayli xitozanga taqqoslanganda kattaroq xelatlash qobilyatini namoyon qilishi ma`lum qilingan, karboksil guruhlarini o`zida tutadigan bu xitozanlar Ca ni ham xelatlashi mumkin. Karboksimetil xitozanning bu sorbsion qobilyatidan qimmatbaho metallarni o`z holiga qaytarish, ifloslangan chiqindilarni tozalashda foydalanish mumkin.

Biologik xususiyatlari: Xitozan to`qima injineringida yangi to`qimaningrivojlanishiga ta`sir ko`rsatadigan va hujayralarga signallar yetkazibberuvchi sintetik matritsa sifatida foydalanilgan.

Quyonda perikardiv jarrohlik amaliyotini o`tkazib, N,O – KMX nilan kovalent bog`lari orqali bog`langan dialdegid operatsiyadan qolgan to`qima asorati

tuzalishini tashqi salbiy ta'sirlarsiz kamaytirilishi aniqlangan. Bu mexanizm qanday borishi aniq emas. N,O – KMX ning bu funksiyasi juda ko'p faktorlarga bog'liq bo'lishi mumkin. N,O – KMX gidrofil va manfiy zaryadli bo'lganligi sababi, fibropektin oqsili past adsorbsion o'xshashlik namoyon qilishga moyil.

N,O – KMX ning to'qimq jarohatlanishi bilan ta'sirni sezishda ishtirok etishi yoki oddiygina to'qima ajralishini ta'minlaydigan g'ov sifatida o'zini tutishi haqiqatga yaqin. N,O – KMX ning samaradorligi to'qimq tiklanishini cheklashi uchun quyonlarda ko'krak qafasi jarrohligi modelidan, kalamushlarda ko'krak qafasi jarrohligi modelidan foydalanib ko'rsatib berilgan. KMX dan tibbiyotda yaralarni tuzalishini tezlashtirishda foydalaniladi. KMX ning xilma - xil hujayra xususiyatlarga ta'sirini o'rganish mobaynida, uning zharli xususiyatga ega emasligi ham aniqlangan bo'lib, kalamushlarda etimologik va gistologik parametrlar orqali bu ish amalga oshirilgan.

Antioksidantligi: Xitozan va uning hosilalarining antioksidantligi shuni ko'rsatadiki polimer zanjirlardagi faol amin va gidroksil guruhlar erkin radikal izlashda ishtirok etishi mumkin va unig antioksidantligiga hissa qo'shadi.

Polimer zanjirlaridagi, molekulyar massa bilan birgalikda, aminoguruhlar, faol gidroksil guruhlarining tarkibi karboksimetil xitozan va uni hosilalarining antioksidantligiga ta'sir qiladi.

Antibakterial xususiyati: Xitozan ko'plab xildagi bakteriya va zamburug'larning rivojlanishiga to'sqinlik qiladi. Unig antibakterial xususiyatini tushuntirish uchun ko'plab mexanizmlar taklif qilingan va – NH₂ funksional guruh tufayli bunday xususiyatni namoyon qilishi mumkinligi aytib o'tilgan. Bitta mexanizmga ko'ra, xitozaning ko'p kationli tabiati hujayra yuzasidagi makromolekulalarning manfiy zaryadlanga qoldiqlari bilan aralashadi va hujayraning suv o'tkazuvchanligini o'zgartiradi. Anrigi mexanizm kationli xitozanning DNK bilan bog'lashni taqozo qiladi. Bu RNK sinteziga to'sqinlik qiladi. Xitozanning antibakterial faoliyatiga uning molekulyar og'irligi,

deatsetillanish darajasi, eritmadagi konsentratsiyasi, pH sharoitlari ta'sir qiladi. Antibacterial faollik quyidagi tartibda ortib boradi.



Bunga sabab, polikationlarning antibacterial harakatining effektiv $-\text{NH}_3^+$ guruhlar soniga bog'liqligidir. N,O – KMX da effektiv $-\text{NH}_3^+$ lar soni $-\text{CH}_2\text{COOH}$ almashinish tufayli pasayadi, bu esa antibacterial faoliyatni pasaytiradi O – KMX da esa almashinish faqatgina $-\text{OH}$ da bo'ladi, shu sababi uning $-\text{NH}_2$ soni o'zgarmaydi. Shu bilan birga uning $-\text{COOH}$ guruhi $-\text{NH}_2$ guruh bilan ichki va tashqi molekulyar holatda reaksiyaga kirishi mumkin va $-\text{NH}_2$ guruhni zaryadlashi ehtimolligi ham mavjud. Shuning uchun bir xil sharoitda, O – KMX ning $-\text{NH}_3^+$ guruhlar soni xitozannikidan ko'proq. Shuning uchun O – KMX ning antibacterial xususiyati kuchli bo'ladi .

O,N - KMX hosilalarining issiqlik hodisalarini o'rganishning differensial kalorimetriya usuli: Kittur xitozan va ularning O,N-karboksimetil hosilalarining issiqlik hodisalarini o'rganib chiqish uchun differensial kalorimetriya usulini o'rgandi [23]. KMX ning differensial kalorimetriyasi 50 – 500°C oralig'ida 5gr namunani daqiqasiga 20°C issiqlik darajasida davomli quruq azot oqimida olib borildi. Xitozan va KMX ning termogrammalari ikki hodisa orqali xarakterlanishi ma'lum bo'ldi.

1. Endotermik.

2. Ekzotermik.

Endotermik hodisa suv bug'lanishiga mos kelib 90-108° C da boshlanib 125 – 150° C da chizmada ko'rindi. Ekzotermik esa polimerning parchalanishiga to'g'ri keladigan 180 – 190° C boshlanib, 270 – 330° C da ko'rinadi. Taqqoslanganda xitozanning ikkala issiqlik hodisasi past haroratni (mos ravishda 100 dan 300° C gacha) naomoyon bo'lib, KMX ning yaxshiroq termik barqarorligini ko'rsatdi. O – KMX va N,O-KMX ning termogrammalari o'xshash chiqdi, past temperaturalarda ko'ringan N,O – KMX ning parchalanishidan tashqari. Shunga qaramay har bir egri chiziq ularni aniq jratishini kafolatlagani

uchun asosiy egri chiziqdan aniq farq qiladi. Shisha holatining o'zgarish harorti amorf tarkibning ko'p miqdordagi ishtirokiga qaramasdan KMX ning termogrammasida kuzatilmadi. Hisob kitoblar muayyan issiqlikda bosqichma bosqich ko'tarilishni ko'rsatmadi. Hosilaning amorf qismini oshiradigan kimyoviy va supermolekulyar modifikatsiyalar va polimer zanjiridagi yangi hosil qilingan gidrofil markazlar borligi ma'lum qilingan N – deatsetillanish va karboksimetillanishidagi ko'tarilish bilan suv tutish qobilyatidagi ko'tarilishlar mualliflar tomonidan kuzatildi. Shuningdek mualliflar karbosimetilguruhlar ishtirokida xitozan parchalanishining turli mexanizmlari mavjudligini taklif qilishdi. Egri chiziq cho'qqisi va uning balandligi o'rtsida almashinish darajasiga bog'liqlik topildi. Miranda 600 ° C da N - KMX da qo'shimcha issiqlik hodisasi bo'lishini, bu esa qo'shimcha og'irlik yo'qotilishiga sabab bo'lishini aniqladi.

KMX ning qovushqoqligini aniqlash usuli: Turli konsentratsiyalarda 0.1 M li NaCl dagi KMX ning qovushqoqligi doimiy 30 ° C li temperaturada Ubelode viskozimetriya yordamida aniqlangan. Qovushqoqlik Mark – Kun – Sakurad tenglamasi bilan aniqlanadi. bu taenglama normal sharoitlarda 5% dan aniqlikdagi farqni ko'rsatdi.

$$[\eta] = \frac{4\eta_{sp} \ln \eta_r}{c(3\eta_{sp} + \ln \eta_r)}$$

$$[\eta] = k M^a; \eta_r = \frac{t}{t_0}; \eta_{sp} = \eta_r - 1$$

KMX ning almashinish darajasini aniqlash usuli: KMX ning almashinish darajasi potensimetrik titrlashdan foydalanib aniqlangan. Buning uchun HCl kislota bilan pH < 2 gacha tog'rilangan KMX ning suvli eritmasi NaOH eitmasi bilan tirlanadi. NaOH eitmasi miqdori ikkinchi tartib differensial metod orqali aniqlanadi. Almashinish darajasi quyidagicha aniqlanadi:

$$(DS) = \frac{161 * A}{M_{KMX} - 58 * A}$$

$$A = V_{NaOH} * C_{NaOH}$$

$$V_{NaOH} * C_{NaOH} - NaOH \text{ ning hajmi va molyarligi}$$

m_{KMX} – KMX ning massasi

161 va 58 mos ravishda glukozamin va karboksiguruh og'irliklari.

II. METODIK QISM

2.1. To'g'ri alkillash usulida xitozan xosilalarini olish

Tog'ri alkillash metodida turli reaksiyon sharoitlarda N –karboksialkil va O –karboksialkil xitozan hosilalarini tayyorlash uchun monoxlorkarboksil kislota sifatida monoxlorsirka kislota ishlatiladi. Reaksiyon sharoitlar almashinish darajasi va karboksillanish N ga qarshi O ga erishish uchun ishonchli hisoblanadi. Suv/ izopropil spirti ta'sirida erituvchidagi xitozanning karboksimetillanish reaksiyasini davom ettirish uchun xitozan birinchi navbatda spirt eritmasida ivitilib faol holatga keltiriladi. 8 – 8.5 pH li ozgina ishqoriy sharoitda monoxlorsirka kislota bilan xitozanning karboksimetillanishi davomida, faqatgina aminoguruhlar aktivlanadi va faqatgina N – o`rin almashinish sodir bo`ladi[28]. Garchi bu pH da cho`ktirilgan xitozan reaksiya davom etganligi uchun asta sekin qayta erisada, reaksiya oxirida barcha xitozan molekulalari eritmada bo`ladi 1yoki 2 qayta almashinadi. Yuqori ishqoriy sharoitlarda (25% dan yuqori NaOH eritmasi) monoxlorsirka kislota bilan alkillash C₃ va C₆ atomlaridagi OH ning karboksimetil bilan almashinishi natijasida N- va O-alkil xitozan hosilalari hosil bo`ladi va shuningdek karboksimetil guruh C<sub>2</sub> atomi bilan bog`langan -NH₂ guruh bilan ham almashinishi mumkin. Almashinish OH-6>OH-3>NH₂ qatorida osonlashib boradi va 1ta reaksiya uchun olingan ko`rsatgichlar esa 0.7>0.47>0.2 tartibda O-KMX va N,O-KMX sintez qilish uchun ishqor eritmasida muzlatiladi yoki xona haroratida 2-24 soatgacha ivitiladi. Buning uchun ishlatiladigan xitozan konsentratsiyasi 4%-20% (NaOH 40- 50% li) bo`lishi kerak. Bu faol xitozan keyinchlik monoxlorsirka kislota bilan qattiq yoki eritma shaklida ta`sirlashadi. Konsentratsiyalari nisbati 1:1 – 1:6 bo`lgan monoxlorsirka kislotaning xitozan bilan reaksiyasi izopropanolda 0 – 60° C da 2 – 24 soatgacha olib boriladi.

Mahsulot erituvchi yordamida cho`ktiriladi. Karboksimetil guruhlarining almashinish darajasi bilan deatsetillanish darajasi o`rtasida bog`liqlik bo`lmadi, lekin foydalanilgan NaOH konsentratsiyasiga ko`p jihatdan bog`liq. Foydalanilgan

NaOH miqdori almashinish darajasini bildiradi. Tokura va uni jamoasining ishi shuni ko'rsatadiki KMX ning almashinish darajasi qiymati NaOH konsentratsiyasini 20 dan 40% gacha o'zgartirib oshirildi[30]. Chen va uning yordamchilari NaOH ning konsentratsiyasini 40 ndan 60% gacha oshirib almashinish darajasi qiymatini 0.15 dan 0.63 ga, 0.43 dan 0.68 ga ortirishdi. Holbuki NaOH ni konsentratsiyasining qo'shimcha oshirilishi karboksimetillanish reaksiyasini kamaytiradi va almashinish darajasi 0.57 va 0.46 gacha tushadi. 50% NaOH eritmasi karboksimetillash jarayonida optimal ishqor konsentratsiyasini ta'minlagandek edi. NaOH ning pastroq konsentratsiyasida xitozanning qattiq kristall tuzilishi tufayki xlorsirka kislotaning mustahkam polimer zanjiriga kirishi qiyin. Bu polimer zanjirning almashinish darajasi pasayishiga sabab bo'ladi.

Yuqori ishqoriy konsentratsiya (60% dan yuqori) NaOH va xlorsirka kislota o'rtasidagi reaksiyani tezlatgan bo'lsa, reaksiya uchun yetarli bo'lgan xlorsirka kislota konsentratsiyasi mos ravishda pasaydi. Birinchidan baland bo'lgan almashinish darajasiga erishish uchun, NaOH ning konsentratsiyasini o'zgartirish samarasiz takroriy jarayonlar almashinish darajasini 1.08 va 1.28 gacha (mos ravishda 50% li NaOH bilan) oshiradi. Deatsetillash va xitozanning depolimerizatsiyasi yuqori konsentratsiyali NaOH ishlatilganda sodir bo'ladi. Suv va izopropil nisbati muhim ko'rsatkich hisoblanadi. Izopropanolning o'zida xitozanning reaksiyada ishtirok etishi pasayadi yolg'iz erituvchi sifatida suvning ishlatilishi natijani yana ham pasaytiradi. Bunday hollarning sodir bo'lishiga sabab oldin hosil bo'lgan KMX ning suvda xitozan zarrasini ustini qoplaydigan va reaksiyaning borishiga to'sqinlik qiladigan jelni hosil qilish uchun oson shishishidir. Karboksimetilxitozan suv va izopropanolning miqdoriy nisbatlari 1:1 va 1:4 bo'lganda olinishi mumkin[32]. Ularni reaksiya aralashmadagi nisbatining bir biridan keskin farq qilishi karboksimetillanishni kamaytiradi va yuqori pH lardagi eruvchanligini oshiradi. Reaksiya temperaturasining ko'tarilishi karboksimetillanishni oshiradi. 3- xlor propion kislota, 4-xlor butil kislota va 5-

xlor valerian kislota kabi boshqa monogalogenli karbon kislotalarnig ishlatilishi KMX ning boshqa gomologlarini hosil bo`lishini ta`minlaydi.

2.2. Polimer eritmalarini konduktometrik titrlash usullari

Elektrolit eritmasining elektr o`tkazuvchanligini o`lchash asosida titrlashning oxirgi nuqtasini toppish mumkin. Odatda, konduktometrik titrlashda titrlash qaydnomasining qo`shilgan titrant hajmi bilan qarshilik (yoki elektr o`tkazuvchanlik) orasidagi bog`liqlik yozib boriladi. Titrlash egri chiziqlari ikki yoki undan ortiq to`g`ri chiziqli o`zaro kesishgan siniq chiziqlardan iborat bo`ladi. Chiziqlarning kesishish nuqtalari titrlashning oxiriga to`g`ri keladi. Shuni ham aytib o`tish kerakki, ko`pchilik hollarda ekvivalent nuqtasi yaqinida elektr o`tkazuvchanlik egri chiziqli bog`lanishga ega. Bundan tashqari, titrlash egri chizig`ining ayrim sohalari egilgan bo`lishi ham mumkin. Bunday hol, reaksiya miqdoriy jihatdan oxirigacha bormasa yoki titrlash jaraunday hol, reaksiya miqdoriy jihatdan oxirigacha bormasa yoki titrlash jarayonida reaksiyada qatnashayotgan moddalarning dissotsiatsiyasi yoki gidroliz (solvoliz) darajasi o`zgarganida kuzatiladi. Agar titrlash egri chizig`ining ayrim sohalarida to`g`ri chiziqli o`zgarish kuzatilsa, miqdoriy jihatdan oxirigacha bormaydigan reaksiyalardan ham foydalanish mumkin. Turli – tuman avtomatik titratorlarning ishlab chiqarilishi namuna olish, erituvchi va titrat qo`shish, eritmani aralashtirish, titrlash natijalarini qayd qilish, titrlangan eritmani to`kib tashlash va elektrolitik bo`g`inni yuvish singari ishlarni avtomatik bajarishga imkon bermoqda. Hozirgi vaqtda bunday titratorlarning kompyuterlar bilan ulanishi titrlashni avtomatlashtirishga zamin tayyorladi. Avtomatik titratorlardan tashqari, yarim avtomatik titrlash uchun chiqarilayotgan titratorlar ham borki, ular ishni ancha osonlashtirdi. Titrant hajmini vaqt yordamida aniqlashga asoslangan konduktometrik titrlash usuli xronokonduktometrik titrlash deb yuritiladi.

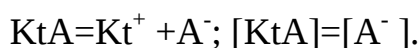
Konduktometrik titrlash usullarining aniqligi ancha yuqori bo'lib, individual moddalarni aniqlashda titrlash xatosi 1 %, aralashmalarni aniqlashda 2 % dan oshmaydi.

Titrlashning nazariy egri chiziqlari tajriba o'tkazmasdan nazariy hisoblashlar asosida tuziladi. Buning uchun. eng avvalo, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik

$$\kappa = \frac{\sum \lambda c}{1000}$$

formulasi yordamida hisoblanadi. Bundan tashqari, nazariy egri chiziqlar hosil qilish uchun titrlanadigan eritma va titrantning konsentratsiyalari, ularning dissotsilanish konstantalari ham zarur bo'ladi. Har bir hol uchun elektr neytrallik qoidasi asosida tenglama tuziladi.

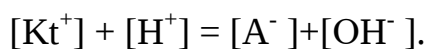
Elektr neytrallik qoidasi quyidagicha ta'riflanadi: elektrolitlar istalgan eritmalarida kationlar konsentratsiyalarining yig'indisi anionlar konsentratsiyalari yig'indisiga teng. Shundan kelib chiqilsa. binar (NaCl turidagi) elektrolitning suvli eritmasida kationlar konsentratsiyalari anionlar konsentratsiyasi teng bo'lib, ular yig'indisi nolga teng bo'ladi. Elektrolit:



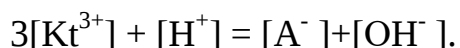
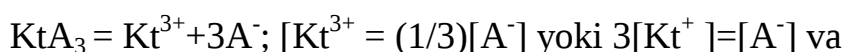
Erituvchi:



Bundan elektr neytrallik tenglamasini tuzish mumkin:



AlCl_3 turidagi KtA_3 elektrolitning suvli eritmasi uchun yuqoridagiga mos ravishda:



ni yozish mumkin. Bundan murakkabroq $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ shaklidagi K_mA_n moddalarning suvli eritmaları uchun:

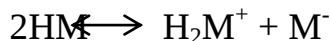


va elektr neytrallik tenglamasi:

$$n[Kt^{n+}] + [H^+] = m[A^{m-}] + [OH^-]$$

yozilishi mumkin.

Umumiy holda



tarzda dissotsilanadigan HM turidagi erituvchi muhitida erigan BHA tuz uchun quyidagi

$$[BH^-] + [H_2M^+] = [A^-] + [M^-]$$

tenglamani yozamiz. Shular asosida elektr neytrallik tenglamasining algebraik ko'rinishini quyidagicha yozish mumkin:

$$\sum n[Kt^{n+}] = \sum m[A^{m-}]$$

Kuchli kislotaning elektr neytrallik tenglamasi: Suvli eritmada kuchli kislota

dagidagi kationlar konsentratsiyasi anionlar konsentratsiyasiga teng bo'ladi, biroq suvning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan vodorod ionlari ham hisobga olinishi kerak. Shuning uchun ham suvli eritmada vodorod ionining umumiy konsentratsiyasi:

$$[H^+] = [H^+]_k + [H^+]_{suv}$$

bo'ladi, biroq $[H^+]_{um} = [Cl^-]$ bo'lganligi uchun

$$[H^+]_{um} = [Cl^-] + [OH^-]$$

Binobarin, faqat kimyoviy toza suvda

$$[H^+] = [OH^-]$$

bo'ladi. Demak, elektr neytrallik qoidasiga ko'ra kuchli kislota eritmasida

$$[H^+] \neq [A^-]$$

bo'ladi. Suvning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan vodorod ionining konsentratsiyasi kuchli kislota

ning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan vodorod ionlari konsentratsiyasiga nisbatan juda kichik bo'lganligi tufayli ko'pincha bu qiymat yozilmaydi va birnegrizli kislota vodorod ionlari aktivligini a_{H^+}

deb, kislotaning vodorod ioni va anioni konsentratsiyalarini quyidagicha yozish mumkin:

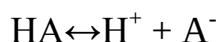
$$[H^+] = [HSO_4^-] = c_{HA} = a_H$$

Ko'p negizli H_2SO_4 va H_3PO_4 singari kislotalar uchun elektr neytrallik qoidasiga ko'ra quyidagilarni yozish mumkin:

$$[H^+] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] + [OH^-]$$

va
$$[H^+] = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [OH^-]$$

Kuchsiz kislotaning elektr neytrallik tenglamasi. Kuchsiz kislotaning suvli eritmasida dinamik muvozanat



tarzda tasvirlanadi. Yuqoridagilardan kelib chiqsak,

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \text{ va } [A^-] = [H^+] - [OH^-]$$

bo'ladi. Kuchsiz kislotaning umumiy analitik konsentratsiyasi:

$$c_{HA} = [HA] + [A^-] = [HA] + [H^+] - [OH^-]$$

bo'ladi. Kuchsiz kislotaning tuzi, masalan, CH_3COOH va uning kaliyli tuzi CH_3COOK ishtirokida

$$c_{an} = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [CH_3COOK]$$

ni yozish mumkin. Agar tuz berilgan erituvchida to'liq erisa, oxirgi hadni qisqartirish ham mumkin. Kuchsiz kislota uchun

$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]f^2}{[HA]}$$

formulaga

$$[HA] = c_{HA} - [A^-]$$

qiymatni qo'ysak:

$$K_{HA} = [H^+][A^-]f^2 / (c_{HA} - [A^-])$$

hosil bo'ladi. Bundan

$$c_{HA} = K_{HA} - K_{HA}[A^-] = [H^+][A^-]f^2 \text{ yoki } c_{HA} K_{HA} [H^+][A^-]f^2 + K_{HA}[A^-] \text{ ni}$$

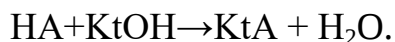
olish mumkin. Demak, kuchsiz kislota eritmasida ham

$$[A^-] \neq [H^+]$$

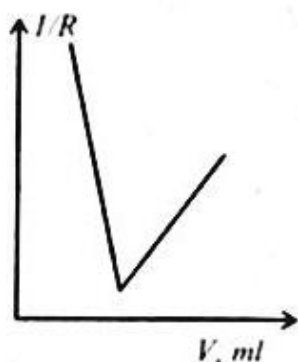
bo'ladi.

Konduktometrik titrlashning qo'llanilishi. Kislota-asosli reaksiyalarda muvozanatning holati kislota, asos va amfolitlarning dissotsiatsiya konstantalari, cho'ktirish reaksiyalarida cho'kmalarning eruvchanlik ko'paytmalari, komplekslanish reaksiyalarida komplekslarning barqarorlik konstantalari va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksred juftlarning potentsiallari bilan belgilanadi. Ko'pgina hollarda muvozanatga erituvchining avtoprotoliz konstantasi ta'sir ko'rsatadi. Shuni ham aytish kerakki, oksidlanish- qaytarilish va komplekslanish reaksiyalari muayyan pH qiymatida o'tkazilganligi uchun eritmaga kislota, asos yoki bufer aralashmalar qo'shiladi. Bu moddalar eritmaning elektr o'lkazuvchanligiga katta ta'sir ko'rsatganligi uchun ular konduktometrik titrlashda ishlatilmaydi yoki juda cheklangan hollarda qo'llanilishi mumkin. Shuning uchun biz kislota-asosli reaksiyalarni ko'rib o'tamiz.

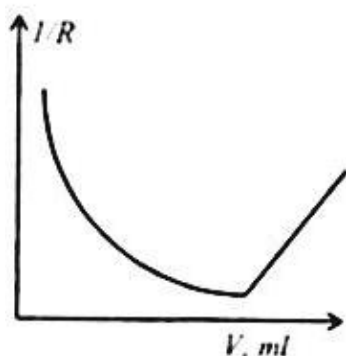
Kislota-asosli titrlash yordamida kislotalar, asoslar, kislota-asos xossalarini namoyon etuvchi tuzlar aniqlanishi mumkin. Titrlash suvli va suvsiz muhitlarda o'tkaziladi. Kuchli kislota ishqor eritmasi bilan titrlaganda quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



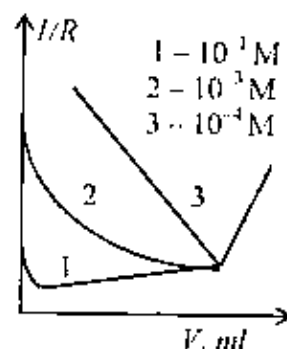
Bu holda ekvivalentlik nuqtasigacha elektr o'tkazuvchanlik kamaya boradi, chunki katta harakatchanlikka ega vodorod ionining konsentratsiyasi kamayib, harakatchanligi kichik asosning ionlari bilan almashinadi. Ekvivalentlik nuqtasidan keyin ortiqcha miqdor ishqor qo'shilgani uchun elektr o'tkazuvchanlik ko'tariladi (4-rasm).



2.1 – rasm Kuchli kislotani
ishqor bilan titrlash



2.2 – rasm Monoxlorsirka
kislolaning ishqor bilan
titrlash



2.3 – rasm Sirka kislolaning
turli xil konsentratsiyali
eritmalarini titrlash

O`rtacha kuchga ega kislotalarni ishqorlar bilan titrlash egri chiziqlari egilgan shaklda bo`lib (24.5-chizma), uning egilgan qismi tahliliy ahamiyatga ega emas. Masalan, monoxlorsirka kislolaning ($pK_a=2.75$) titrlanish egri chizig`ida egilgan minimum mavjud. Eritmaning suyultirilishi bilan kislolaning dissotsiatsiya darajasi oshishi natijasida egri chiziq kuchli kislotalarning egri chizig`iga yaqinlashadi.

Eritmaning suyultirilish darajasi qanchalik katta bo`lsa, egri chiziq shunchalik to`g`rilana boradi va juda suyultirilgan eritma uchun kuchli kislolaning titrlanish egri chizig`idan amalda farq qilmaydi. Buni 0,1; 0,001 va 0,0001 M sirka kislota ($pK_a=4,75$) eritmaları misolida ko`rish mumkin (6-rasm).



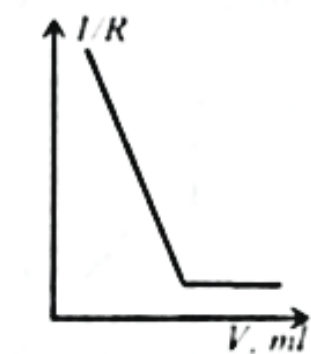
2.4 – rasm. Juda kuchsiz
kislotalarni titrlash egri
chizig`iga gidrolizning
ta`siri



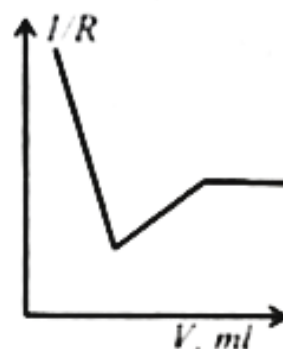
2.5 - rasm Ikki negizli
kislotalarni eritmasi
bilan titrlash: a – xromat
kislota b – malein
kislota

Juda kuchsiz kislotalarni titrlaganda gidrolizning ta'siri sezilarli bo'ladi va egri chiziqdagi siniqlik darajasi juda kichik bo'ladi (7- rasm). Kuchli ikki negizli kislotalarning (masalan, H_2SO_4) titrlanish egri chiziqlari kuchli bir negizli kislotalarnikiga o'xshaydi, ular bosqichlar bo'yicha tabaqalanib titrlanmaydi. Ikki negizli bosqichlar bo'yicha dissotsilanish konstantalari sezilarli farq qiladigan kislotalar ($pK_1 < 2,5$ va $pK_2 = 6,5+10$) bosqichma-bosqich tabaqalanib titrlanadi. Agar kislota birinchi bosqich bo'yicha kuchli dissotsilanib, ikkinchi bosqich bo'yicha kuchsiz dissotsilansa, birinchi sinish nuqtasigacha elektr o'tkazuvchanlik kamayadi, undan keyin esa sekin-asta ortadi. Ikkinchi sinish chizig'idan so'ng elektr o'tkazuvchanlik keskin ko'tariladi. Bunga xromat kislotaning ($pK_1 = -1$ va $pK_2 = 6,5$) titrlanishi misol bo'la oladi (8-rasm, a). Agar ikki negizli kislotalarning birinchi bosqich bo'yicha dissotsilanishi nisbatan kam bo'lsa, birinchi sinish nuqtasigacha chiziq egilgan shaklda bo'ladi. Masalan, malein kislota ($pK = 1,92$ va $pK = 6,23$) bunga misol bo'la oladi (2.6-rasm, b).

Kuchli kislotalar kuchsiz asos eritmasi bilan titrlansa (amalda kam qo'llaniladi), ekvivalentlik nuqtasigacha elektr o'tkazuvchanlik keskin kamayib, keyin amalda o'zgarmay qoladi (2.7-rasm).



2.6 – rasm. Kuchli kislota kuchsiz kuchsiz asos eritmasi bilan titrlash egri chizig'i



2.7 – rasm. Kislotalar aralashmasini kuchsiz asos eritmasi bilan titrlash egri chizig'i

Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmalarini hatto suvli eritmalarda ham ketma-ket tabaqalab titrlash mumkin. Kislotalar aralashmalarining titrlanish imkoniyatlari ularning pK qiymatlari va konsentratsiyalariga bog'liq.

Hamma vaqt, dastlab, kuchli kislota, so'ngra kuchsiz kislota titrlanadi. Biroq barcha kuchsiz kislotalar ($pK < 4$) ham bunday aralashmalarda aniqlana vermaydi, chegaralanish, asosan, titrlash egri chizig'ida egilgan minimum hosil bo'lishi bilan bog'liq. Agar eritmadagi kislotalarning konsentratsiyasi 0,1 N va undan kichik bo'lsa, titrlash sharoiti birmuncha yaxshilanadi va sinish nuqtasini topish osonlashadi. Kislotalar aralashmalarini titrlashda titrant sifatida kuchsiz asoslar ishlatish ikkinchi sinish nuqtasini topishni osonlashtiradi; chunki undan keyin elektr o'tkazuvchanlik juda kam o'zgaradi (2.8-rasm). Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasi berilgan bo'lsa, avval uni kuchli ishqor eritmasi bilan titrlab kislotalarning umumiy miqdorini aniqlash mumkin. So'ngra kuchli kislota kuchsiz asos eritmasi bilan titrlab kuchli kislota miqdorini aniqlash va natijalar farqi asosida har bir kislotalarning miqdori topiladi. Bunda kuchsiz asos o'rnida eritmadagi kuchsiz kislotalarning natriyli yoki kaliyli tuzi olinsa, eng yaxshi natija olinadi. Asoslar va ularning aralashmalari, tuzlar va ularning aralashmalarini titrlaganda ham shu tarzda ish yuritiladi.

2.3. Modifikatsiyalangan polimerlarni fizikaviy tahlili

Uzoq infraqizil soha bilan radioto'lqin sohalari orasida elektromagnit to'lqin tebranishlarining diapazoni bo'lib, bu sohadagi chastotalar yadro va elektronlarning tashqi magnit maydonidagi faoliyati bilan chambarchas bog'liqdir, bu jarayonlarni yadroviy magnit rezonansi (YaMR) va elektron paramagnit rezonansi (EPR) usullari yordamida o'rganiladi.

Hozirgi vaqtda bu usullar organik moddalarning tuzilishi hamda ulardagi elektronlarning taqsimotini aniqlashda beradigan ma'lumotlari bilan optik spektroskopiya usullaridan xam oldinga o'tib ketdi. SHuning uchun radiospektroskopiya bobining asosiy qismlarida YaMR va EPR

spektroskopiyaning nazariyalari, muhim parametrlari va amaliyotda ishlatilish yo'llari ma'lum ketma-ketlikda bayon etiladi.

Yadroviy magnit rezonans hodisasini birinchi marta 1946 yilda AQSH da Persell va Blox, Angliyada Rollinlar kuzatgan edilar. Bu kashfiyotni ochganliklari va uni organik moddalarning tuzilishini o'rganishga tatbiq etganliklari uchun Persell va Bloxlar Nobel mukofotiga sazovor bo'lganlar. Agar YaMR spektroskopiyaning rivojlanish tarixiga nazar tashlasak, bu olimlarning ilmiy kashfiyotlari ilgari Vatan urushi arafasida Qozon davlat universiteti professori E.K.Zavoyskiy o'z shogirdlari bilan hamkorlikda birinchi marta YaMR signallarini kuzatishgan, ammo urushning boshlanib qolishi kashfiyotlarni o'z vaqtida matbuotda e'lon qilishga imkon bermadi, YaMR sohasida ilmiy ish olib borayotgan amerika olimlari esa tadqiqotni oxiriga yetkazib, olingan natijalarni kashfiyot sifatida e'lon qildilar, shuning uchun ham hozirgi vaqtgacha bu kashfiyot ularning nomi bilan yuritilib kelinadi.

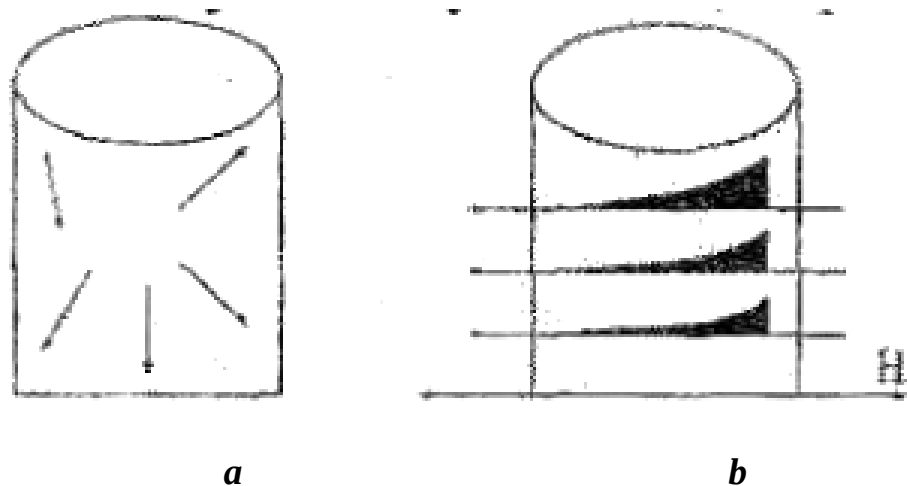
Organik kimyoda bu usulning ishlatilishi 1953 - yilga tog'ri keladi, hozirgi vaqtda esa fizikaviy usullar ichida qattiq va suyuq moddalarning tuzilishini o'rganishda eng muxim usul sifatida ajralib turadi. Suyuq moddalar va eritmalarini bu spektroskopiya yordamida o'rganishda spektrdagi signallarning yuqori aniqlikda ajralib chiqishdagi YaMR, qattiq moddalarda esa keng chiziqli (ajralmagan signallar) YaMR usullari ishlatiladi.

YaMR "magnitli atom yadrolarini" o'rganadi (masalan, vodorod YAdrosi - protonlar). yadroviy magnit rezonansi asosida boshqa spektroskopiya usullariga o'xshab Bor nisbiyligi yotadi.

$$\Delta E = h\nu; (\Delta E = E_1 - E_2)$$

Energiyaning o'zgarishi bu holatda atom yadrolarining magnit xossalari bilan bog'langan. Atom yadrolarining magnetizmi ularning o'z o'qi atrofida aylanishi bilan tushuntiriladi, yadrolarning bu xususiyatlarini spinlar deb aytiladi. Yadrolar elektr zaryadiga ega bo'lib, ularning aylanishi aylanma tok va magnit maydoni hosil qiladi, shuning uchun xam yadrolarni mitti magnitchalarga

(dipollarga) taqqoslash mumkin. Agar vodorod atomlaridan tashkil topgan qandaydir moddani kuchli magnit maydoniga (kuchlanishi N_0) joylashtirsa, undagi magnit dipollari kompas milining er magnit maydoniga qarab moslanishiga o'xshab yo'naladi.



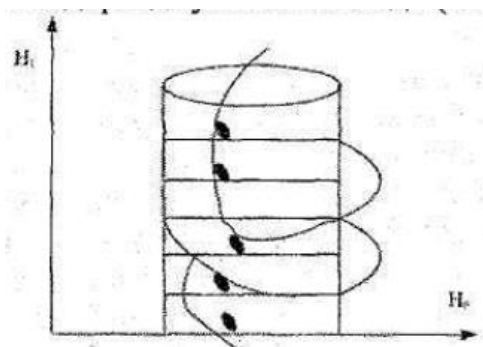
2.8 - rasm. Yadro dipollarining magnit maydoni kuchlanishi bo'lmagandagi (a) va uning borligidagi (b) yo'nalishlari.

Yuqori chastotali kuchli impuls ta'sir etib yadro dipollarini magnit maydonining yo'nalishiga nisbatan burish mumkin. Yadro magnitlarining o'ziga xosligi shundan iboratki, yuqori chastotali impulsdan keyin ular tezda boshlang'ich holatga qaytmasdan magnit maydoni atrofida pildiroqqa o'xshab aylanadi (2.6-rasm).

Ko'p miqdordagi magnit dipollarining birgalikdagi harakati maydon yo'nalishiga perpendikulyar joylashgan yuqori chastotali g'altakda o'zgaruvchan magnit maydonni hosil qiladi. Shunday qilib, ma'lum kuchlanish paydo bo'lib uning chastotasi yadro dipollarining aylanishiga tegishli hisoblanadi. Yuqori chastotali kuchlanishning hosil bo'lishi YAMR signali bo'lib, u atom yadrolarining soniga proporsional va atom yadrolari tashkil topgan molekulaning son o'lchovi hisoblanadi.

Ko'p miqdordagi magnit dipollarining birgalikdagi harakati maydon yo'nalishiga perpendikulyar joylashgan yuqori chastotali g'altakda o'zgaruvchan

magnit maydonni hosil qilaldi. SHunday qilib, ma'lum kuchlanish paydo bo'lib uning chastotasi yadro dipollarining aylanishiga tegishli hisoblanadi.



2.9 – rasm. Magnit maydon atrofida aylanuvchi yadro dipollari.

Yuqori chastotali kuchlanishning hosil bo'lishi YAMR signali bo'lib, u atom yadrolarining soniga proporsional va atom yadrolari tashkil topgan molekulaning son o'lchovi hisoblanadi. Yadroning magnit xususiyati harakat miqdor momenti bilan belgilanadi, ya'ni u spinlarga ega bo'lib, kvant kimyosi nazariyasiga asosan yadrolarning eng ko'p harakat miqdor momenti yaxlit va yarim qiymatlarda bo'lishi mumkin. Spinli kvant sonni J deb belgilasak, yadro $2J+1$ xolatda bo'lishi mumkin.

Agar $J=0$ ga teng bo'lsa magnit momenti ham nolga teng bo'ladi, nolga teng bo'lmasa, u holda magnit momenti harakat momentining vektoriga doim parallel bo'ladi. Agar magnit moment qiymatini μ (myu) bilan belgilasak, butun ulchanadshan magnit momentlarining kiymati $m \mu, J$ bilan ifoda qilinadi, bunda magnit kvant son (m) quyidagi qiymatlarga ega bo'ladi:

$$m=J, J-1 \dots J-2 \dots J+1 \dots 1-J.$$

Harakatning miqdor momenti va magnit moment vektorlari parallel bo'lgani uchun yadroning magnit momenti xususiyatini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$\mu = \gamma J \hbar$$

γ - magnit momenti

γ - gidromagnit nisbiyligi.

J-spinli kvant soni

h - Plank doimiysi

γ - ulchov birligi radian, gauss¹, sek¹.

Yadroning magnit momenti qiymatini proton (spini $J=1/2$) bo'yicha olinsa, $eh/2 M_p C$ ga teng, bunda M_p -proton massasi, e -proton zaryadi, C -yorug'lik tezligi.

Yadroning haqiqiy yadro moment spini J ga teng bo'lsa. magnit moment quyidagicha ifodalanadi:

$$\mu = g eh/2M_p C$$

g -ulchovsiz doimiylik bo'lib, yadro - omili deb aytiladi.

Agar davriy sistemadagi elementlar tahlil qilinsa, ularning tartib nomeri, massasi va spinlari orasida ma'lum bog'lanish borligini bilish mumkin. Massa miqdori toq sonlardan iborat bo'lsa, yadro spini $J = 1/2$ ga teng, massa soni va tartib nomeri juft son bo'lsa, $J=0$ ga teng, massa soni juft, tartib nomeri toq sonlardan iborat bo'lsa spinlar yaxlit sonlardan taashkil topadi.

Spinli kvant son $J=0$ bo'lsa, yadro magnit momentga ega emas. SHuning uchun bu atom yadrolari magnit rezonans spektrini hosil qilmaydi (C^{12}_6 va O^{16}_8). Organik molekulalar asosan C, H va O lardan tashkil topadi, ularni faqat vodorod atom yadrosi (proton) bo'yicha o'rganilgani uchun YAMRning proton - magnit rezonansi (PMR) turi deb yuritiladi. Spin soni 1 va undan yuqori sonlardan iborat bo'lgan yadrolar magnit momentdan tashqari elektr kvadrupol momentga xam ega, ularning xossalari yadroviy kvadrupol rezonansi (YAKR) yordamida o'rganish mumkin[33].

2.4. Polimerlarning molekulyar massasini

viskozimetrik usulda aniqlash

Yuqorimolekulyar birikmalarning suyultirilgan eritmalariga qiziqish, avvalo, polimerning katta miqdordagi erituvchida erishi ularning molekulyar darajagacha dispergatsiyalashning yagona usuli ekanligi bilan bog'liq. Faqat suyultirilgan eritmalarda, makromolekulalar orasidagi masofa nisbatan kattabo'lmagan hollarda, polimerning makromolekulyar xarakteristiklari

*(makromolekulalarning o'lchami va shakli, ularning o'z shaklini o'zgartirish qobiliyati va h.k.)ni aniqlash imkoniyati tug'iladi.

Suyultirilgan eritmalar (umuman eritmalar) tadqiq qilishda polimerga nisbatan erituvchining termodinamik moyilligini baholashda erituvchining «sifati» katta ahamiyatga ega, erituvchilarni $\Delta\mu_1$ ning katta mutloq qiymati, eritma ustidagi bug' bosimining kuchli pasayishi, osmotik bosim va ikkinchi virial koeffitsientning katta qiymatlari bilan tavsiflanuvchi «yaxshi» va aksincha, $\Delta\mu_1$ qiymati, bug' bosimi pasayishi hamda osmotik bosim qiymati kichik, ikkinchi virial koeffitsient nuldan kichik bo'lgan «yomon» guruhlariga bo'linadi. Erituvchining «sifati» ichki aylanish to'sig'ining balandligiga katta ta'sir qiluvchi va demak, makromolekulaning g'ujanaklanish darajasiga mos ravishda namoyon bo'ladi. Agar potensial to'siq katta bo'lmasa, zanjir uzun va bukiluvchan bo'lsa, u eritmada turli xil konformatsiyalarni namoyon qilishi mumkin; ammo to'siq baland, zanjir qisqa va qattiq bo'lsa, uning konformatsiyalari soni chegaralangan va zanjir ma'lum darajada cho'zilgan shaklda (konformatsiyalar soni haqida polimerning erish entropiyasi qiymati bo'yicha fikr yuritish mumkin) bo'ladi.

Erituvchi bilan ta'sirlashuvchi ($I \Delta F I$ mutloq katta qiymatlari) o'ta bukiluvchan zanjirlar, mumkin bo'lgan barcha konformatsiyalarga ega bo'lib, erituvchida birtekisda tartibsiz taqsimlanadi; $I \Delta F I$ ning kichik qiymatlarida (erituvchi bilan sust ta'sirlashuv) asosan, bitta zanjir zvenolarining o'zaro ta'sirlashuvi kuzatiladi va bu zanjir o'ralma ko'rinishini oladi.

Agar konsentrlangan eritmalarda u yoki bu makromolekulalarning bo'limlari o'zaro chigallashib ketib eritmaning barcha hajmida makromolekulalar va ularning zvenolari konsentratsiyasi birdek deb hisoblansa, suyultirilgan eritmalar o'tilganda manzara o'zgaradi. Suyultirilgan eritmalarda makromolekulalar bir-biriga tegib turmaydi (suyulganlik sharti) va ular orasidagi masofa o'zlarining xususiy o'lchamlaridan katta bo'lgan holda faqat erituvchidan iborat (polimer segmentlari konsentratsiyasi nulgaga teng) va kam yoki ko'p bo'lgan makromolekulalar o'ralmasi bo'lgan sohalarini ko'rish mumkin. Bundan tashqari

o'ralma ichida segmentlar konsentratsiyasi eritmadagi polimer konsentratsiyasiga mutlaqo bog'liq bo'lmaydi va ayni sharoitda harorat va erituvchi «sifati»ga bog'liq o'zgarmas kattalik bo'ladi. O'ralmalar tasodifan to'qnashib ketganda bitta makromolekula segmentlari o'zi band qilgan sohaga ikkinchi makromolekula segmentlarining kirib kelishiga to'sqinlik qiladi. Ularning ikkalasi ham avvalo, boshqa zarrachalar joylashgan sohani emas, balki bo'sh joylarga joylashishga harakat qiladi. Mazkur effektini hisobga olish uchun yuqorida istisnolangan hajm tushunchasi kiritilgan edi. Unga ko'ra makromolekula bu hajmdan barcha makromolekulalarni siqib chiqaradi.

Suyultirilgan eritmalar muhokama qilinganda makromolekulalar zvenolari band qilgan u yoki bu shakl va o'lchamdagi sohadan iborat konformatsion sfera tushunchasidan foydalaniladi. Suyultirilgan eritmalarda koordinatsion sferalar bir-biriga tegmaydi. Bu shakllar orasida ko'proq ko'plab polimerlarda ichkimolekulyar harakat natijasida eng ehtimoliy shakl sifatida yuzaga keluvchi statistik o'ralma uchraydi. Θ - erituvchida statistik o'ralma holidagi polimerning hajmiy konsentratsiyasi 3% dan oshmaydi, «yaxshi» erituvchilarda esa o'n marta past bo'ladi.

Makromolekulyar zanjir juda uzun bo'lmagan hollarda statistik o'ralma ancha g'ovak bo'lib, molekulyar massa ortishi bilan va makromolekuladagi bukilanishlar soni ortishi bilan u shunchalik zichlashadiki, erituvchining unga kirib borishi qiyinlashib qoladi. O'ta qattiq zanjirlarda va katta $I \Delta F I$ da erituvchida yoyilgan makromolekulalarning bir tekisda va tartibsiz taqsimlanishi kuzatiladi. $I \Delta F I$ ning kichik qiymatlarida, zanjirlar qattiq va eritma yetarli suyulgan, zanjirlar deyarli bukilmaydigan hollarda, makromolekulalar bo'ybarobar bir-biri bilan ta'sirlashib (erituvchining to'suvchi ta'siri yo'q) zanjir uzunligiga teng uzunlikda yuqori orientirlangan assotsiatlar hosil qilishi mumkin.

Polimer eritmalarining qovushqoqligi: Suyultirilgan eritmalarda erigan modda molekulalari bir-biri bilan ta'sirlashmaydi. Agar polimer makromolekulasining nihoyatda katta o'lchamli ekanini hisobga olsak, molekulyar

massaning ortishi bilan eritma konsentratsiyasi pasayib ketishi aniq ko‘rinadi.

Molekulyar massani aniqlash uchun ko‘pincha viskozimetrik usul qo‘llaniladi. Viskozimetrik usul murakkab asbob-uskuna talab qilmaydigan eng ko‘p ishlatiladigan usul bo‘lib, shu bilan bir vaqtda makromolekulaning molekulyar massasi, o‘lchami, bo‘kish koeffitsienti, polimolekulyarlik darajasi va boshqa muhim tavsiflari haqida ham ma’lumot olish imkonini beradi.

Qovushqoqlik yoki suyuqlikning ichki ishqalanishi suyuqlik molekulalarining o‘zaro ta’siri bilan bog‘liq. Suyuqlik qovushqoqligi uning oqish jarayonida namoyon bo‘ladi.

Suyuqlikning x diametrli kapillyardagi oqishi tezlik gradienti (dv/dx) hosil bo‘lishi bilan tavsiflanadi. Buning sababi shundaki, kapillyar devoriga bevosita tegib turgan suyuqlik qavati harakatsiz qoladi, kapillyar markazidagi qavat esa maksimal tezlik bilan harakatlanadi. Bunday laminar oqim, ya’ni suyuqlikning qavatlanib harakatlanishi Nyuton qonuni bilan ifodalanadi. Bu qonunga muvofiq suyuqlikning oqishini vujudga keltiruvchi surilish kuchlanishi (τ) suyuqlikning oqish tezligi gradientiga mutanosib:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx}$$

Mutanosiblik koeffitsienti (η) qovushqoqlik koeffitsienti yoki to‘g‘ridan-to‘g‘ri qovushqoqlik deyiladi. Qovushqoqlik birligi sifatida *puaz* (P) olingan: 1 *puaz* = 1 *dina* • *sek* - *s m*². Masalan, suvning qovushqoqligi 20° da 0,01 P yoki 1 *santipuz* (SP) ni; benzol, atseton va h.k. 0,6 - 0,7 SP; polimerlarni-ng suyuqlanmalari 10¹¹-10¹² P; polimer eritmaları quyi molekulyar suyuqliklarga nisbatan ancha yuqori qovushqoqlikka ega bo‘ladi. Bu bir tarafdān, oqish vaqtida polimer-polimer va polimer-erituvchi o‘zaro ta’sir kuchlarini yengish uchun katta energiya sarflash bo‘lsa, boshqa tarafdān erituvchining laminar oqimiga makromolekulaning har xil bo‘laklari bilan tushib qolishidandir (1-rasm). Buning natijasida molekula uni oqimda aylanishga majbur qiluvchi kuch momenti ta’sirida bo‘ladi, bu yana qo’shimcha energiya talab qiladi. Polimer konsentratsiyasi lg/100 ml dan ortiq bo‘lmagan eritmalar suyultirilgan eritmalar deyilishi yuqorida aytib

oʻtilgan edi. Bunday eritmalarining qovushqoqligi koʻpincha kapillyar viskozimetrlarda oʻlchanadi va u Nyuton qonunidan keltirib chiqarilgan Puazeyl tenglamasiga asoslangan:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{8 \cdot L \cdot V}$$

Bu yerda, ΔP – kapilyarning yuqori va quyi uchlaridagi bosimlar farqi;

V – viskozimetr sharining hajmi; L – kapilyar uzunligi; R – kapilyar radiusi; t – suyuqlikning kapilyardan oqib oʻtish vaqti, bu tajribada topiladi.

Agar suyuqlik kapillyarda oʻz ogʻirlik kuchi taʼsirida oqib tushayotgan boʻlsa

$$\Delta P = g \cdot H \cdot d$$

bu yerda, g - ogʻirlik kuchi tezlanishi; H -viskozimetrdagi suyuqlik ustunining balandligi; d - suyuqlik zichligi. ΔP ning qiymatini yuqoridagi tenglamaga qoʻysak:

$$\eta = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot d \cdot R^4}{8 \cdot L \cdot V} \cdot t$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaga hamma qiymatlar qoʻyib chiqilsa, eritmaning yoki suyuqlikning qovushqoqlik koeffitsienti mutloq qiymati hosil boʻladi.

Agar,
$$K = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot R^4}{8 \cdot L \cdot V}$$

deb olsak, u holda $\eta = K \cdot d \cdot t$ hosil boʻladi.

K – viskozimetr doimiysi deyiladi va u shu viskozimetrdan qovushqoqligi maʼlum boʻlgan suyuqlikning oqib oʻtgan vaqtidan hisoblanadi:

$$K = \frac{\eta_o}{d_o \cdot t_o}$$

Bu yerda η_o , d_o va t_o – darajalovchi (kalibrovkalovchi) suyuqlikning qovushqoqlik koeffitsienti, zichligi va oqish vaqti.

Chiziqsimon makromolekulalar eritmalarida xuddi qattiq tayoq- chalardek harakatlanadi, deb taxmin qilib Shtaudinger molekulyar massani aniqlash uchun quyidagi tenglamani taklif qilgan:

$$\eta_{sol} = K_M \cdot c \cdot M$$

bu yerda, η_{sol} - solishtirma qovushqoqlik; K_M -oʻzgarmas son; c -

polimerning eritmadagi konsentratsiyasi.

Tenglamadan ko‘rinib turibdiki, solishtirma qovushqoqlik polimer konsentratsiyasi va molekulyar massasiga mutanosib va

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = K_M \cdot M$$

Dernak, $\frac{\eta_{sol}}{c}$ konsentratsiya ortishi bilan o‘zgarmay qolishi va $\frac{\eta_{sol}}{c}$ ni C bilan bog‘lanish chizmasi C o‘qiga parallel bo‘lgan to‘g‘ri chiziqdan iborat, lekin $\frac{\eta_{sol}}{c}$ (keltirilgan qovushqoqlik) konsentratsiyaga bog‘liq bo‘ladi va juda kichik molekulyar massalar uchun tenglama bajariladi. Shuning uchun amalda bir necha konsentratsiyalardagi qovushqoqlik aniqlanadi va $c=0$ gacha ekstrapolyatsiya qilinib «qovushqoqlik hadi» topiladi:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sol}}{c} = K_M \cdot M$$

va undan molekulyar massani aniqlash uchun foydalaniladi. Qattiq zanjirli polimer molekulalari bukilmas tayoqchalar sifatida harakat qiladi, degan Shtaudinger taxmini ma‘lum darajada to‘g‘ri bo‘lsa ham, ammo bukiluvchan makromolekulalar uchun bu taxmin butunlay noto‘g‘ri bo‘ladi, chunki ular juda suyultirilgan eritmalarda o‘ralma shaklini qabul qilishga intiladi. Shuni ta‘kidlash joizki, ichki ishqalanish nafaqat molekula o‘lchamiga, balki uning shakliga ham bog‘liq. Shuning uchun Shtaudinger tenglamasida solishtirma qovushqoqlikning qovushqoqlik hadiga almashtirilishi (ya‘ni, juda ham suyultirilgan, umuman makromolekulalar orasida ta‘sirlanish bo‘lmagan eritmalarga o‘tish) har qanday polimerning molekulyar massasini hisoblashga kerak bo‘lgan aniq tenglamaga olib kelmaydi. Undan tashqari, $[\eta]$ qiymat erituvchining sifatiga, ya‘ni «yaxshi» yoki «yomon»ligiga ham bog‘liq. M. Xaggins qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog‘liqligini ko‘rsatuvchi aniqroq tenglama taklif qildi:

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = [\eta] + K^I \cdot [\eta]^2 \cdot c$$

Bu yerda, K^I – Xaggins doimiysi bo‘lib, u polimer va erituvchi orasidagi ta‘sirlanishni ifodalaydi va ayni sistema uchun o‘zgarmas qiymat bo‘ladi. U

erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib, molekulyar massaga bog'liq emas. Shuni ham aytib o'tish kerakki, ko'rinishi bo'yicha Xaggins tenglamasi osmotik bosimning konsentratsiyaga bog'liqligini ifodalovchi tenglamaga o'xshashdir:

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = [\eta] + K^1 [\eta]^2 \cdot c \quad \frac{P}{c} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} \left(\frac{1}{2} - x \right) \cdot c$$

yoki umumiy ko'rinishda

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = A + B \cdot C \quad \frac{P}{c} = A^I + B^I \cdot c$$

Ikkala holda ham tenglikning o'ng tomonidagi birinchi hadi o'zgarmas qiymat bo'lib, polimemining molekulyar massasi bilan bevosita bog'liq; ikkinchi had esa u yoki bu holda ham eritma konsentratsiyasi va makromolekula bilan erituvchi orasidagi ta'sirni hisobga oluvchi qiymatni o'z ichiga oladi. Juda ham ko'p empirik tenglamalar taklif qilingan, ularning mualliflari Shtaudinger tenglamasi kamchiligini bartaraf qilishga harakat qilishgan. Bulardan eng ko'p qo'llaniladigani Shtaudingerning Mark-Kun-Xauvink taklif qilgan umumlashgan tenglamasidir:

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

tenglamada makromolekulaning o'ralish darajasi (zanjir bukiluvchanligi) ni ko'rsatuvchi a qiymat bor. K – har bir polimergomologik qator va berilgan erituvchi uchun o'zgarmas kattalik. Chiziqsimon makromolekulalar uchun $a \approx 0$; bukiluvchan, shakli o'ralmaga yaqin bo'lgan polimer molekulalari uchun $a \approx 0.5$ va tayoqchasimon masalan, kuchli zaryadlangan polielektrolitlar uchun $a \approx 2$, a - erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib “ yaxshi ” erituvchilarda 0.5 dan katta, “yomon” erituvchida 0.5 dan kichik va Θ – erituvchilarda 0.5 ga teng.

Polimer suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligi ko'pincha kapilyar viskozimetrlarda V hajmli suyuqlikning laminar oqish vaqti t orqali aniqlanadi. puazeyl qonuni bo'yicha kapilyardagi laminar oqish uchun

$$\eta = \frac{\pi \cdot P \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot L \cdot V}$$

bu yerda, P – bosim ; L va r – kapilyarning uzunligi varadiusi. Nisbiy

qovushqoqlik esa quyidagi tenglama orqali topiladi:

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

bunda, t_0 va t_1 – erituvchi va eritmaning kapilyardan oqish vaqti.

Eritmaning oqish vaqti t_1 va erituvchuning oqish vaqti t_0 aniq bir oʻzgarmas haroratda aniqlanadi, chunki eritma qovushqoqligi haroratga bogʻliq.

Erituvchi polimer qoʻshib orttirilgan qovushqoqlikning toza erituvchi qovushqoqligiga nisbatiga solishtirma qovushqoqlik deyiladi:

$$\eta = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_0 - 1$$

solishtirma qovushqoqlikning eritma konsentratsiyasiga nisbati keltirilgan qovushqoqlik deyiladi:

$$\eta_{\text{kel}} = \frac{\eta_{\text{sol}}}{c}$$

Eritma konsentratsiyasi ortishi bilan hatoo suyultirilgan eritmalarning ham nisbiy, solishtirma va keltirilgan qovushqoqliklari ortadi. Keltirilgan qovushqoqlik va eritma konsentratsiyasi orasidagi munosabatdan $c \rightarrow 0$ gacha ekstrapolyatsiyalab xarakteristik qovushqoqlik ($[\eta]$) deb nom olgan keltirilgan qovushqoqlikning oʻta kichik qiymati hisoblanadi.

$$[\eta] = \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{sol}}}{c} \right)$$

Polimer molekulyar massasini faqat viskozimetrik oʻlchashlar orqali aniqlash mumkin emas, chunki Mark-Kun-Xauvink tenglamasini yordamida hisoblash uchun $[\eta]$ dan tashqari K va a qiymatlari ham maʼlum boʻlishi kerak. Bu qiymatlar odatda aniq polimer gomologik qator va erituvchi uchun boshqa birorta, masalan, osmometrik usul bilan molekulyar massa topilib, aniqlanadi. Agar bunda, yaxshi fraksiyalarga ajratilgan polimer namunalaridan foydalanilsa, viskozimetrik usul bilan aniqlangan molekulyar massa osmometrik usul bilan aniqlangan bilan bir xil boʻladi (chunki monodispers' polimerlar uchun barcha oʻrtacha molekulyar massalar teng boʻladi) Shtaudingeming umumlashgan tenglamasini logarifmlasak:

$$\lg [\eta] = \lg K + a \cdot \lg M$$

ifodani olamiz, u $\lg[\eta] - \lg[M]$ koordinatlaridagi to'g'ri chiziqning matematik ifodasidir. K ni $\lg[\eta]$ o'qidagi to'g'ri chiziq ajratgan kesmadan, a ni esa shu to'g'ri chiziqning tangens burchagidan topiladi. Shu yo'l bilan topilgan K va a lardan keyinchalik ayni shu sistema uchun molekulyar massani viskozimetrik o'lchashlar yordamida aniqlashda foydalaniladi. Ana shunday tekshirishlar natijasida kauchuksimon bukiluvchan polimerlar uchun $a = 0,64-0,67$; qiymatlarni, qattiq selluloza uchun $a = 0,81$, nitrat selluloza molekullari uchun $a = 1,0$ topilgan. Molekulyar massa kamayishi bilan makromolekulaning o'ralish qobiliyati kamayadi va a ning qiymati birga yaqinlashib boradi. K ning qiymati 10^{-4} atrofida bo'ladi. Demak, viskozimetrik o'lchashlar makromolekulaning o'ralish darajasi va konformatsion shakli haqida ma'lumot bera oladi.

Yuqorida ko'rilgan qovushqoqlik qonunlari faqat tarmoqlanmagan polimerlar uchun qo'llanilishi mumkin.

Eritmadagi makromolekula o'lchami va shaklini aniqlash usullari:

Yuqorida aytib o'tilganidek, molekulyar massa va molekulyar massaviy taqsimot polimerlarning o'ziga xos xossalarini ifodalovchi muhim xarakteristikalaridan hisoblanadi. Polimerlanish darajasi har xil bo'lgan makromolekulalarning hosil bo'lishi reaksiya mexanizmiga bevosita bog'liq. Xatto tabiiy polimerlar ham (ba'zi oqsillardan tashqari) molekulyar massasi bo'yicha ko'p jinsli bo'ladi. Shuning uchun polimerlarning molekulyar massasi o'rtacha statistik qiymatga ega bo'ladi. Polimerlar molekulyar massalarini tadqiq qilishning muhim usullaridan ba'zilar makromolekulalarning gidrodinamik xossalarini o'rganishga asoslangan. Zarrachaning erituvchida harakatlanganida ishqalanish kuchlari ta'sirini ifodalovchi makromolekulalarning gidrodinamik xossalari polimer zanjirining eritmadagi o'lchami va shakliga juda bog'liq va bundan tashqari, ularni o'lchash nisbatan qulay. Ayniqsa, eritmalarning qovushqoqligi juda oson o'lchanadi. Shtaudinger taklifiga ko'ra, makromolekulalar xossalarini ifodalash uchun polimerlarning o'ta suyultirilgan eritmalarini o'rganish lozim. Faqat shunday eritmalaridagina makromolekulalararo ta'sirlarni nazarga olmaslik mumkin, ya'ni

makromolekulani izolirlangan deb hisoblash mumkin. O'ta suyultirilgan eritmalaridagi gidrodinamik xarakteristikalarini aniqlash uchun eritmaning u yoki bu xossasini qandaydir konsentratsiyalar (juda kichik) oralig'ida nul konsentratsiyagacha ekstrapolyatsiyalash kerak. Polimer eritmaları qovushqoqligini o'rganib, Shtaudinger $\frac{1}{c} \cdot \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right)$ qiymatidan foydalanishni taklif qilgan (bu erda, η – polimer eritmasining qovushqoqligi; η_0 – toza erituvchining qovushqoqligi; c - polimer konsentratsiyasi, g/dl). Ammo bu kattalik izolirlangan alohida makromolekulalarni xarakterlab berolmaydi, chunki unda gidrodinamik ta'sirlar kuchli aks etgan. Bu kattalikni faqat ma'lum konsentratsiyalar oralig'ida o'lchab va $c = 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib alohida makromolekulalarning gidrodinamik holatini tavsiflovchi ma'lumotni olish mumkin. Quyida polimer makromolekulalarining molekulyar massasini va oMchamini suyultirilgan eritmaları xossalarini o'rganish orqali aniqlanadigan amaldagi usullarni ko'rib chiqamiz.

Polimerlarning molekulyar massasini termodinamik usul bilan aniqlash:

Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning termodinamik usullari polimer-erituvchi sistemasi statik muvozanatdagi suyultirilgan eritmaların termodinamik qonunlariga asoslangan. Polimer eritmaları odatda ishlatiladigan konsentratsiyalarda ideal eritmalar uchun haqli bo'lgan termodinamik qonunlarga bo'ysinmaydi, shuning uchun hamma termodinamik usullar bilan olingan natijalarni cheksiz suyultirilgan konsentratsiyalargacha ekstrapolyatsiya qilish lozimligi yuqorida aytib o'tildi. Termodinamik usullar asosida eritmaların kolligativ xossalari (qaynash haroratining ko'tarilishi, muzlash haroratining pasayishi, osmotik bosim va h.k.)ning erigan modda molekulalari soniga mutanosibli yotadi. Shuning uchun termodinamik usullar polimerning o'rtacha arifmetik molekulyar massasini aniqlash imkonini beradi.

Krioskopik usul polimer eritmasining muzlash harorati pasayishi bo'yicha M_n ni aniqlashga asoslangan. Ebulioskopik usul esa polimer eritmasi qaynash

haroratining ko'tarilishi bo'yicha M_n ni topishga asoslangan. Osmometrik usulda M_n ni polimer eritmasining osmotik bosimini o'lchab aniqlanadi.

Krioskopik usul. Polimer molekulyar massasini aniqlashning bu usuli Raul qonuniga asoslangan. Mazkur qonunga binoan polimerning o'rtacha arifmetik molekulyar massasi bilan polimer eritmasining muzlash harorati pasayishi ΔT_k orasidagi bog'liqlik quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T_k}{c} \right) = \left(\frac{R \cdot T^2}{p \cdot L_k} \right) \cdot \left(\frac{1}{M_n} \right)$$

Bunda, c - polimer konsentratsiyasi; R - universal gaz doimiysi; r -mutloq harorat;

p -erituvchining zichligi; L_k -suyuqlanish harorati.

Eritmada 1 mo'l erigan polimer bo'lganda suyuqlanish haroratining pasayish o'lchami hisoblangan $\frac{R \cdot T^2}{1000 \cdot L_k}$ qiymat krioskopik doimiy K_k deyiladi.

Ba'zi erituvchilarning krioskopik va Polimer eritmasining turli konsentratsiyalarida ΔT_k ni aniqlash asosida $\Delta T_k / c$ nisbat topiladi va $\Delta T_k / c = f(c)$ grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirish nuqtasigacha ekstrapolyatsiya qilib $\Delta T_k / c$ ning qiymati topiladi va

$$M_n = \frac{K_k}{(\Delta T_k / c)_{c \rightarrow 0}}$$

formuladan M_n hisoblanadi.

Bu usul bilan $(2-2,5) \cdot 10^5$ dan (Bekman termometridan foydalanib) $5 \cdot 10^4$ (termometrdan foydalanib)gacha bo'lgan molekulyar massalar topiladi.

Osmometrik usul. Polimer molekulyar massasini osmometrik usulda aniqlash uchun yarimo'tkazgich membrana bilan ajratilgan qismlardan (biri polimer eritmasi va ikkinchisi toza erituvchi uchun) iborat asbobdan foydalaniladi. Agar polimer eritmasi osmometrda faqat erituvchi molekulalarini o'tkazuvchi membrana bilan ajratilgan bo'lsa, bunday sistema muvozanatlanmagan hisoblanadi, chunki eritmadagi erituvchining kimyoviy potentsiali μ toza erituvchidan kichik bo'ladi. Agar erituvchining kimyoviy potentsiallari

qiymatini membrananing ikkala tomonida tenglashtirsak, sistema muvozanatlanadi. Bunga polimer eritmasiga tashqaridan bosim berib erishish mumkin. Bunday ortiqcha bosim osmotik bosim π deb ataladi va u kimyoviy potensial o'zgarishiga quyidagicha bog'liq:

$$\Delta\mu = -\pi \cdot V_1$$

bunda. V_1 - erituvchining molyar hajmi. Cheksiz suyultirilgan erigan moddaning molyar qismi nolga intiladi:

$$\pi \cdot V_1 = -RT \ln x_1 = RT x_2$$

x_1 va x_2 - erituvchi va erigan moddaning molyar qismlari.

$$\text{Bunda,} \quad x_2 \approx c_2 \cdot \frac{V_1}{M_1}$$

c_2 va M_2 - erigan moddaning konsentratsiyasi va molekulyar massasi.

(1.5) ifodani (1.4) ga qo'ysak, Vant-Goff tenglamasi kelib chiqadi:

$$\left(\frac{\pi}{c_2}\right)_0 = \frac{RT}{M_2}$$

Bu tenglama ideal eritmalar uchun to'g'ri keladi, polimerlarning real eritmaları juda suyultirilganda ham ideallikdan ancha uzoq. Shuning uchun ularga quyidagi tenglamani tatbiq qilish mumkin:

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + A c_2 + B c_2^2 + \dots$$

bu yerda, $\frac{\pi}{c_2}$ - keltirilgan osmotik bosim; A va B - virial koeffitsientlar. A-koeffitsienti polimerning molekulyar massasi va makromolekulalar tuzilishiga bog'liq. Eritma cheksiz suyultirilganda tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{c_2}\right) = \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2}$$

$\frac{\pi}{c}$ ning qiymati tajriba yo'li bilan eritmaning osmotik bosimini bir nechta konsentratsiyada o'lchab $\pi=f(x)$ grafigidagi to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirilgan konsentratsiya ($c = 0$) gacha ekstrapolyatsiya qilib topiladi. Polimer molekulyar massasi quyidagi tenglamadan hisoblanadi:

$$M_n = \frac{RT}{\pi/c}$$

Bu usul o'rtacha arifmetik molekulyar massani ($3 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$) topish imkonini beradi, chunki osmotik bosim polimer molekulari soniga bog'liq. Osmometrik usul krioskopik va ebullioskopik usullarga qaraganda ancha aniq, ammo yarim o'tkazgich pardalar tayyorlash yetarlicha takomillashmaganligi sababli aniqlik biroz pasayadi.

Osmometr bir- biridan yarimo'tkazgich parda M orqali ajratilgan ikki qism (kamera) dan iborat va bosimni o'lchash uchun xizmat qiluvchi A hamda B kapillyarlar bilan jihozlangan. Kameralarning biriga erituvchi, ikkinchisiga — polimer eritmasi quyiladi. A va M kapillyarlardagi suyuqlik balandligini o'zgartirmay saqlash uchun M kapillyardagi suyuqlikka ko'rsatiladigan tashqi bosim eritmaning osmotik bosimiga teng bo'ladi. $\frac{\pi}{c}$ ning c ga to'g'ri chiziqli bog'liqligi (1.7) tenglamadagi c^2 tutuvchi hadini nazarga olmasa ham bo'lishini ko'rsatib turibdi. $c=0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib topilgan to'g'ri chiziqlarning $\frac{\pi}{c}$ o'qi bilan kesishgan nuqtasi $\frac{\pi}{c}$ qiymatni beradi, undan esa polimerning molekulyar massasi hisoblanadi.

Turli xil erituvchilarda bitta polimerga taalluqli bo'lgan to'g'ri chiziqlarning $\frac{\pi}{c}$ ordinata o'qi bilan bir nuqtada kesishishi $\frac{\pi}{c}$ ning va topilgan M_2 qiymatlarning erituvchi tabiatiga bog'liq emasligiga guvohlik beradi. Bitta yuqori molekulyar birikmaning bitta erituvchidagi turli polimergomologlarini aks ettiruvchi to'g'ri chiziqlarning parallelligi, x koeffitsientning molekulyar massaga deyarli bog'liq emasligini ko'rsatadi; unga polimer va erituvchining tabiati katta ta'sir o'tkazadi. Masalan, nitrosellyulozaning siklogeksanondagi eritmasi uchun $X=01$ atsetonda esa $X = 0,30$; polistirolning benzoldagi va toluoldagi eritmalari uchun X mos ravishda 0,2 va 0,44 ga teng. Osmometrik usul bilan 3000 — 20 000 oraliqdagi molekulyar massalarni aniqlash mumkin.

Viskozimetrik usulda polimerlarning molekulyar massasini aniqlash:

Polimerlar suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligi ko‘pincha kapillyar viskozimetrlarda V hajmli suyuqlikning laminar oqish vaqti t orqali aniqlanadi. Puazeyl qonuni bo'yicha kapillyardagi laminar oqim uchun

$$\eta = \frac{\pi \cdot p \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot v}$$

bu yerda, p - bosim; l va r - kapillyarning uzunligi va radiusi.

Nisbiy qovushqoqlik esa quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$\eta = \frac{t_1}{t_0}$$

bu yerda, t_0 va t_1 - erituvchi va eritmaning kapillyardan oqib o'tish vaqti. Keltirilgan qovushqoqlik va eritma konsentratsiyasi orasidagi munosabatdan $c = 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib xarakteristik qovushqoqlik topiladi.

Polimer molekulyar massasini faqat viskozimetrik o'lchashlar orqali aniqlash mumkin emas, chunki Mark-Kun-Xauvink tenglamasi yordamida hisoblash uchun $[\eta]$ dan tashqari K va a ning ham qiymatlari ma'lum bo'lishi kerak. Bu qiymatlar odatda aniq polimergomologik qator va erituvchi uchun boshqa birorta, masalan, osmometrik usul bilan molekulyar massa topilib aniqlanadi. Agar bunda, yaxshilab fraksiyalarga ajratilgan polimer namunalaridan foydalanilsa viskozimetrik usul bilan aniqlangan molekulyar massa osmometrik usulda aniqlangan bilan bir xil bo'ladi (monodispers polimerlar uchun barcha o'rtacha molekulyar massalar teng). Shtaudingeming umumlashgan tenglamasini logarifmlasak:

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M_1$$

ifodani olamiz, u $\lg[\eta] - \lg[M]$ koordinatlardagi to'g'ri chiziqlarning matematik ifodasidir. K ni $\lg[\eta]$ o'qidagi to'g'ri chiziq ajratgan kesmadan, a ni esa shu to'g'ri chiziqlarning tangens burchagidan topiladi. Shu yo'l bilan topilgan K va a lardan keyinchalik ayni shu sistema uchun molekulyar massani viskozimetrik o'lchashlar yordamida aniqlashda foydalaniladi. Ana shunday tekshirishlar natijasida kauchuksimon bukiluvchan polimerlar uchun $a=0,64-0,67$ qiymatlami,

qattiq sellyuloza molekulalari uchun $a = 0,8$, nitrat sellyuloza molekulalari uchun esa $a=1,0$ topilgan. Molekulyar massa kamayishi bilan makromolekulaning o'ralish qobiliyati va a ning qiymati birga yaqinlashib boradi. K ning qiymati 10^{-4} atrofida bo'ladi. Demak, viskozimetrik o'lchashlar makromolekulaning o'ralish darajasi va konformatsion shakli haqida ma'lumot bera oladi.

Yuqorida ko'rsatilgan qovushqoqlik qonunlari faqat tarmoqlanmagan polimerlar uchun qo'llanilishi mumkin.

III. TAJRIBAVIY QISM

3.1. Mahalliy xom ashyolar asosida KMX olish

Eng ko`p ishlab chiqariladigan xitozan neytral holatda suyultirilgan sirka kislotada eritilib, ammoniy gidroksid yordamida filtrlab va cho`ktirib tozalandi. Tozalangan namuna maydalagichda yanchildi va 125mm dan kichik diametrga ega bo`lgan zarrachalardan tashkil top gan fraksiya keyin karboksimetillash uchun ishlatildi.

Sellulozaning karboksimetillanishini ifodalaydigan jarayonni qo`llab, tozalangan xitozan 65ml izopropanolda dispersiyaga uchratildi. Xona haroratida 20 daqiqa chayqatishdan keyin, 20,4 gr NaOH ning (40%) suvli eritmasi va 14,4gr monoxlorsirka kislotasining izopropanoldagi eritmasi suspenziyaga qo`shildi. Reaksiya xona haroratida ko`zlangan vaqtgacha davom etdi va qattiq mahsulot filtrlandi, metanolning 150 ml eritmasida ushlab turildi va sovuq sirka kislot bilan neytrallandi. Mahsulot 80% li etanol bilan yuvildi va xona haroratida quritildi. Turli xil reaksiya vaqtlardan foydalanib (3, 5, 7 va 10 soatlik) va xitozan monoxlorsirka kislotaning turli xil molyar nisbatlaridan (1:4.3 va 1:8.6) foydalanib, turli xil KMX namunalari tayyorlandi. 1:4.3 molyar nisbatlardan foydalanib va 3, 5, 7 hamda 10 soatli karboksimetillanish reaksiyasini bajarib, QC₃, QC, QC₇ va QC₁₀ namunalari olindi. Karboksimetilxitozanning QC_{7E} va QC_{10E} namunalari 1:8.6 molyar nisbatlardan foydalanib reaksiyalar 7 va 10 soat davom ettirilganda olindi. Bu hosilalarni tozalash uchun, namunaning 1,5 grami 1,5 l li NaCl ning 0,1molyarli li eritmasida eritildi. Hosil bo`lgan eritma filtrlandi va KMX toza etanol qo`shib cho`ktirildi. Keyin KMX etanol suv aralashmasining 75%, 80% va 90% li eritmalarida va oxirida sof etanol bilan yuvildi.

3.2. KMX ni konduktometrik titrlash asosida almashinish darajasini aniqlash

Xitozan va KMXni suvli eritmalarining 0,1M li NaOH bilan titrlanishi ularning atsetillanish va almashinish o`rtacha darajalarini aniqlashga imkon berdi. Bu titrlanishlar azot ko`pigi ostida, shisha qobiq ichida $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ li haroratda olib borildi. 0,05 ml aniqlikdagi avtomatik titratordan foydalanildi va NaOH ning eritmasi qo`shib, eritmaning o`tkazuvchanligi va pH qiymatining hisob kioblari, o`lchovlari bajarildi. Bu tajribalarda *Handilab LF1* konuktometri va *CC843P pH* metrlaridan foydalanildi. Atsetillashning o`rtacha darajasi quyidagi formulalar orqali hisoblanadi.

$$\% \text{ DD} = (M \times [v_3 - v_2] \times [\text{NaOH}]/m) \times 100$$

$$\% \text{ DA} = 100 - \% \text{ DD}$$

DD – deatsetillashning o`rtacha darajasi

DA – atsetillashning o`rtacha darajasi

M – takrorlanuvchi birliklarning o`rtacha molekulyar massasi

$V_2 - 2$ – o`zgarish nuqtasigacha yetish uchun qo`shilgan asos hajmi

$V_3 - 3$ – o`zgarish nuqtasigacha yetish uchun qo`shilgan asos hajmi

[NaOH] – NaOH ning konsentratsiyasi

m – 100 ml alikvotning ichidagi namunaning massasi.

KMXning alamashinish darajasi quyidagi formula yordamida hisoblab topiladi.

$$\text{DS} = M \times ([\text{NaOH}] \times [v_2 - v_1])/m - (80 \times [\text{NaOH}] \times [v_2 - v_1])$$

Bu yerda

DS – almashinish darajasi

M – xitozanning takrorlanuvchi birligining o`rtacha molekulyar massasi

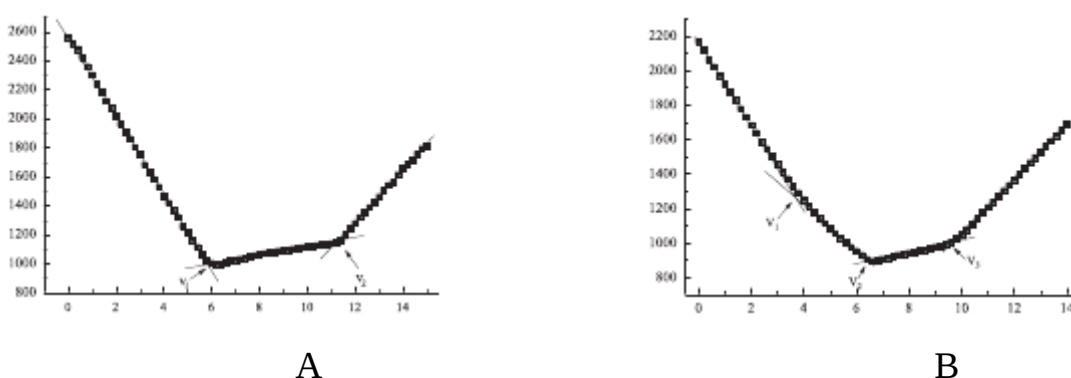
[NaOH] – NaOH ning konsentratsiyasi

$V_1 - 1$ – o`zgarish nuqtasiga yetishi uchun qo`shilgan asos hajmi

$V_2 - 2$ – o`zgarish nuqtasiga yetishi uchun qo`shilgan asos hajmi

m – 100 ml alikvotning ichidagi KMX ning massasi.

Xitozan va KMX ning titrlash egri chiziqlaridan (namuna QC₇,chizma) almashinish darajalarinig o`rtacha qiymatlarini aniqlashda ishlatildi. KMX ning konduktometrik egri chizig`I (QC₇, chizma)ning shakli xitozan egri chizig`ining shaklidan farqli ekanligini ko`rsatadi, asosan ekvivalent nuqtasi atrofida KMX ning titrlanishiga o`xshash kislotalilik konstanttalariga ega bo`lgan turli kislota guruhlarining ishtiroki tufayli murakkabroq xususiyatlarni namoyon qiladi. Shuning uchun karboksimetillangan namunaning konduktometrik titrlash egri chizig`i 3.7–6.4 ml oralig`ida chizilib, bu uning ekvivalent nuqtasini aniqlashni qiyinlashtiradi.



3.1-rasm. NaOH eritmasi bilan titrlash

Egri chizig`ning birinchi shoxchasi eritmada mavjud bo`lgan kuchli kislota (H_3O^+) ning neytrallanishi uchun qo`shilgan asos hajmini ko`rsatadi. Ikkinchi neytrallanish nuqtasiga $v = v_2$ bo`lganda erishiladi va  $v_2 - v_1$  farqi karboksimetil guruhlarini neytrallash uchun zarur bo`lgan asos hajmi hisoblanadi. 3- ekvivalent nuqtaga $v = v_3$ bo`lganda erishiladi va  $v_3 - v_2$  esa amoniy guruhlarini neytrallash uchun kerak bo`lgan asos hajmi amoniy guruhi ($-NH_3^+$, $-NH_2R^+$, $-NHR_2^+$ bu yerda $R = -CH_2COOH$). Egri chizig`ning 4 -shoxchasi kuchli elektrolit (NaOH) ning ortiqcha miqdorini ko`rsatadi. Titrlash egri chiziqlaridan olingan ekvivalent hajmlarning qiymatlaridan almashinishning (DS) o`rtacha darajasini hisoblashda foydalanildi.

Namunaning karboksimetillanish darajasi reaksiyon aralashmadagi NaOH konsentratsiyasiga bog`liqligi boshqa tajribalarda aniqlangan bo`lib xitozan NaOH

bilan ishlov berilganda qattiq zanjirli xitozan shishadi va bu makromolekuladagi gidroksil gruppalarining vodorod bog'larini bo'shashiga olib keladi, buning natijasida funksional gruppalar molekulalar orasidagi tortishishni pasaytiradi. Shu sababli ishqor eritmasi konsentratsiyasini ortishi namunani eruvchanligini oshiradi, lekin NaOH ni konsentratsiyasining me'yoridan ortiqcha oshirilishi almashinish darajasini pasaytirishi tajribalarda aniqlangan. NaOH ni 50% li eritmasi almashinish darajasini oshirishni optimal darajasi ekanligi aniqlangan ekan.

Tajribamizda xitozan : monoxlorsirka kislota 1:4.3 nisbatda olinganda 3, 5, 7, 10 soatdan keyin olingan namunalarni olish uchun konsentratsiyasi bir xil bo'lgan NaOH eritmasidan foydalanilgan. Bunda KMX ning 3, 5, 7 soatdan keyin olingan namunalarda vaqtga bog'lq holda almashinish darajasi ortgani ma'lum bo'ldi, ammo 10 soatdan keyin olingan namunaning almashinish darajasi birdaniga pasayib ketganligi ma'lum bo'ldi. Almashinish darajasining bunday pasayib ketishiga sabab reaksiya uzoq vaqt davom etganda makromolekulyar bog'larning kimyoviy destruksiya oqibatida KMX ning molekulyar massasi kamayadi va shunga mos ravishda almashinish darajasi ham pasayadi. Almashinish darajasini pasayish sababini tushunish maqsadida xitozan : monoxlorsirka kislota 1:8.6 nisbatdagi reaksiya 7, 10 soat davom etgandagi namunalarni almashinish darajalarining qiymatlari yuqorida olingan natijalar bilan taqqoslandi. Bunda xitozan : monoxlorsirka kislota 1:8.6 nisbatda 7 soatdan keyin olingan namunaning almashinish darajasi xitozan : monoxlorsirka kislota 1:4.3 nisbatda 7 soatdan keyin olingan namunaning almashinish darajasidan balandligi aniqlandi.

Xitozan : monoxlorsirka kislota 1:8.6 nisbatda 10 soatdan keyin olingan namunaning almashinish darajasi xitozan : monoxlorsirka kislota 1:4.3 nisbatda 10 soatdan keyin olingan namunaning almashinish darajasidan balandligi aniqlandi.

Bu natijalardan monoxlorsirka kislota konsentratsiyasining oshishi destruksiyanish tezligini pasayishiga va almashinish darajasini oshishiga sabab bo'lishini bilish mumkin.

N,O – karboksimetilxitozanning turli reaksiya vaqtlardagi almashinish darajalari.

3.1-jadval

№	Namunalar	Almashinish darajasi (DS)
1	QC ₃	0.69
2	QC ₅	0.74
3	QC ₇	0.77
4	QC ₁₀	0.52
5	QC _{E7}	0.9
6	QC _{E10}	1.36

3.3. KMX ni molekulyar massasini viskozimetrik usulda aniqlash

Tabiiy hitozanning molekulyar massasi odatda bir million dal tondan yuqori bo'ladi, sotuvdagi hitozan produktini molekulyar og'irligi esa 100,000 ~ 1, 200, 000 dal tonda bo'lib, jarayonga va maxsulot sifatiga bog'liq bo'ladi. (Li va boshq, 1992).

Hitozan molekulyar massasi Hitozanni antimikrob faoliyatiga ta'sir etuvchi eng muhim faktorlarni biri hisoblanadi. (Jeon va boshq, 2001; No va boshq, 2002).

Hitozan molekulyar massasida xom – ashyoviy kelib chiqishdan va tayyorlov usullari bilan farqlanadilar. Galed va boshqalar (2005) ishlariga ko'ra, Hitozan bir qator parchalash mexanizmlarga moyildir, bularga mustaqil rodikalli depolimerizatsiya va kislotali, spirtli va fermentativ – katalizatorli gidroliz jarayonlaridir.

Hitozanni tayyorlash jarayoni davomida, Hitozan polimerini parchalanishi konsentrlangan kislota va spirtlar yordamida amalga oshadi. Hitozanni molekulyar massasiga deproteinlash sharoiti ham ta'sir etadi, deprotenlash orqali hitinli substratni chiqarib tashlash uchun ishlatiladi. (Synoweicki va Al- Khateeb, 2003).

Molekulyar massani aniqlash

Hitozanni 5 hil konsentratsiyali (0,001 ~ 0,2 gr/mol) eritmaları 0.2 M NaCl/ 0.1 M CH₃COOH ertiuvchida tyorlab olindi.

Erimagan qo'shimchalardan xalos bo'lish maqsadida eritma filtdan o'tkazildi.

Ubbelode – turidagi kapilyar viznozimetr (Canon – Feuske, No. OB) eritmani kapillyardan doimiy xarortani 25⁰C suv xammomi orqali saqlagan xolda o'tish vaqtini o'lchash uchun qo'llanildi. Har bitta namuna uchun 3 marotaba o'lchov amalga oshirildi.

Eritma va erituvchini oqib o'tish vaqti sekundlarda o'lchanib harakteristik qovushqoqlikni hisoblab topish uchun qo'llanildi.

$$\eta_{nis}(\text{nisbiy qovushqoqlik}) = \frac{t_{eritma}(\text{eritmani oqibo'tish vaqti})}{erituvchi(\text{eritmanioqibo'tish vaqti})}$$

$$\eta_{xarak}(\text{xarakteristik qovushqoqlik}) = \eta_{nis} - 1$$

$$\eta_{xos}(\text{xos bo'lgan qovushqoqlik}) = \frac{(\ln \eta_{nis})}{C}$$

$$\eta_{kam}(\text{kamaytirilgan qovushqoqlik}) = \frac{\eta_{xar}}{C}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{xor}}{C} \equiv \lim_{c \rightarrow 0} e^{-1} \ln \eta_{nis}$$

Bu yerda, C: Hitozan erimasining konsentratsiyasi (g/dl, %) η_{xos} va η_{kam} ham bitta grafikda chizildi.

Ikkita chiziqlarni C = 0 ordinatada chatishishi asl qovushqoqlikni $[\eta](dl/g)$ keltirib chiqaradi.

Asl qovushqoqlik kamaytirilgan qovushqoqlikni kontsentratsiyasini qiymatini nol ga kontsentratsiyaga ekstropolyatsiya qilib aniqlandi.

Hitozan eritmasining qovushqoqlik o'rtacha molekulyar massasi Mark Xauvink tenglamasini qo'llagan xolda bunda asl qovushqoqlik va molekulyar massa o'rtasidagi bog'liq orqali xisoblandi.

$$[\eta] = K(M)^{\alpha} \text{ (Mark-Xauvink tenglamasi)}$$

Bu yerda K va α berilgan erituvchi va erigan modda sistemasi va xororat uchun doimiy kattalik hisoblanadi.

K va α qiymatlari bunda $1,81 \times 10^{-5}$ va $0,93$ teng bo'ldi. (No va boshq., 2003).

Qovushqoqlik: Xitozan eritmasining qovushqoqligi bir qator ko'p orantorga bog'liq bo'ladi, deatsetillanish darajasi, molekulyar massasi, kontratsiya, ion kuchi OH, va temperatura.

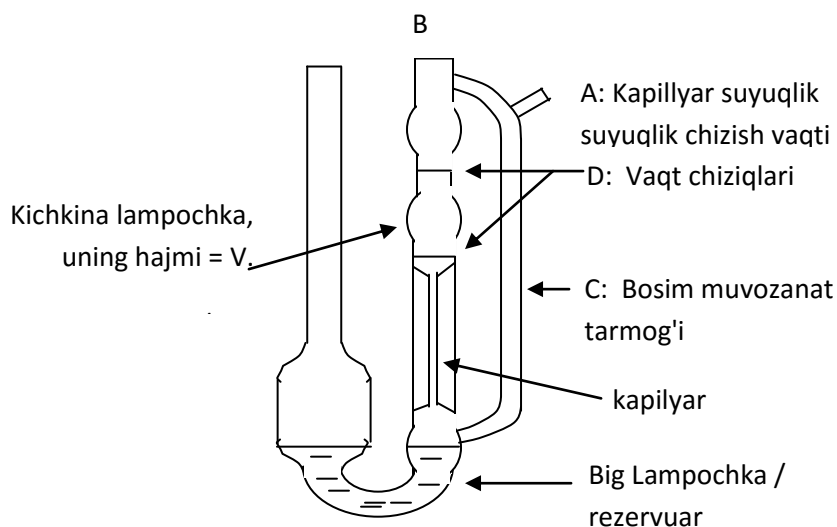
Xitozanni kommersial qo'llanilishini belgilovchi muhim faktori bu qovushqoqlikdir. Bundan tashqari, bir necha o'zgarishlar shuni ko'rsatadiki, qovushqoqlik antimikrob faolligiga ham ta'sir etadi.

Xitozan qovushqoqligini massa bilan bir – biriga molekulyar yaqin bog'liklikda bo'ladi.

Yuqori molekulyar massali xitozan quyimolekulyar nisbatan yuqori qovushqoqlikka ega bo'ladi.

Ko'p izlanishlar shuni ko'rsatadiki fizik va kimyoviy ta'sirlar xitozan qovushqoqligiga ta'sir etadi.

Xitozan eritmasini qovushqoqligini o'lchashda Ubbelode tipidagi kapilyar viskozimetrdan keng foydalaniladi



3-rasm. Ubelode viskozimetri

Xitozan qovushqoqligi (isitish) qizdirish, avtoklavlash, ultrazonlash va ozonlash kabi jarayonlarni ta'sirlashuv vaqtini oshirish xitozan qovushqoqligi pasaytiradi .

Xitozan polisaharidini qovushqoqligini aniqlab molekulyar massani va tashqi parametrlar ta'sirida o'zgarib turgan konformatsiyani topib o'rganishimiz mumkin.molekulyar massani topish uchun polielektrolitning suvli eritmalariga pastmolekulali elektrolit qo'shilgan aralashmalarni olish mumkin. Bunda zanjirdagi elektrostatik birikishlar ekranlashib turiladi. Ion kuchi bu erda Mark-Xuvink-Sakurada tenglamasida $[\eta] = KM^a$ ko'effitsient kattaligini belgilaydi, ko'effitsientlar har xil K_{n2} va a_{n2} bo'ladi. Ion kuch kattalashgani sari K_{n2} va a_{n2} belgilari zaryadlanmagan zanjirdagi boshlang'ich ko'rsatkichlariga tenglashib boradi.

Makromolekulyar zanjirning turli konformatsiyaga bir uzaytirilgan silindr bir gaus g'ujjanagiga aylanishi mumkinligini xisobga olsak xarakteristik qovushqoqliklar nisbati quyidagicha teng:

$$[\eta]_{\text{u}} / [\eta]_{\text{Kl}} \approx (0,4L / A)(d / A)^{1,5} \quad 1.2.3$$

Bu erda d – zanjir ko'ndalang to'sig'i.

A – tugun konformatsiyasidagi zanjirning Kun segmenti.

PAK makromolekulalari uchun bu nisbat quyidagicha formulada bo'ladi:

$$[\eta]_{\text{u}} / [\eta]_{\text{Kl}} \approx 0,02M / M_0$$

M_0 – monomer xalqaning MM-si

$M \approx 10^4$ bo'lsa $[\eta]_{\text{ts}} \approx [\eta]_{\text{kl}}$ bo'ladi va elektrostatik ionlarning birikishi ro'y bermaydi.

$M \approx 10^6$ bo'lsa $[\eta]_{\text{ts}} \approx 200 [\eta]_{\text{kl}}$ bo'ladi va polielektrolit bo'lish mavjud bo'ladi.

Ionlanmagan xolatdan ionlangan xolatga o'tganda qovushqoqlik 10 barobar oshadi. Demak gidrolizlangan poliakrilamid zanjir konformatsiyasi g'ujjanak shaklda bo'ladi va nazorat qilinayotgan anamal bog'liqliklar eritmaning ion kuchlarining o'zgarishlaridagi xajmlar o'zgarishlariga bog'liq.

$[\eta]$ belgisi bir valentli tashqi elektrolitning konsentratsiyasiga bog'liq ekanligini ko'p marotaba tekshirishlar natijasida quyidagicha topilgan

$$[\eta] = A + B / \sqrt{\rho}$$

A va B – konstantalar

$$(\eta - \eta_s) / (\eta_s C) = [\eta] + K_x C [\eta]^2 + \dots$$

Bu tenglamada Xaggin konstantasi nopolielektrolitlarga mos oddiy belgisini ifoda etadi:

$Kx \approx 0,1 \div 0,3$ tenglamaga mos keladigan $[\eta]$ -ning belgilari, barcha qattiq zanjirli (gibkotsepnix) hodisalar uchun, quydagi fo`rmuladan tushunish mumkun

$$[\eta] = K_{\Theta} M^{0.5} (1 + B^1 Z)$$

V^1 - konstanta qachonki $Z = Z_0 + Z_e$ bo`lsa.

$Z_e \approx \rho^{-0.5}$ ga teng bo`lgani uchun formulasidan formulasini qaytib olish mumkin. Birinchidan  $[\eta]$  va  $Z$  o`rtasida bog`liqlik mavjudligi

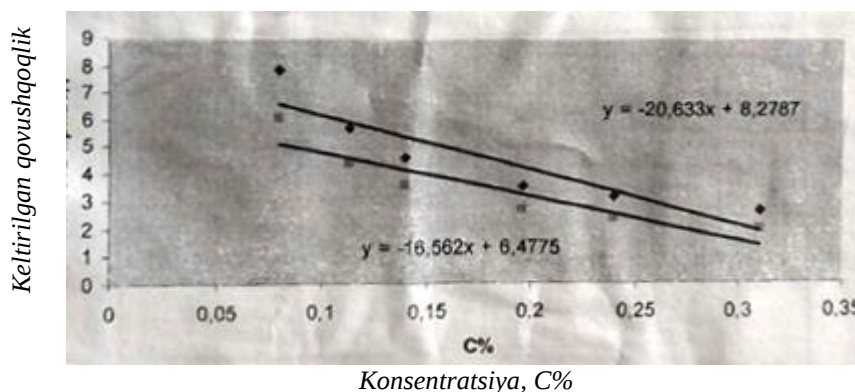
1-tajriba N,O-KMXZ ning 31% eritmasining nisbiy qovushqoqligi orqali malekulyar massasini o`lchash(3.1-jadval)

3.1-jadval

Eriuvchinni g oqish tezligi, soniya	Eritmanni g oqish tezligi, soniya	Nisbiy qovushqoqli k	Keltirilgan qovushqoqli k	Solishtirma qovushqoqli k	C, konsentratsiy aga bog`liqligi	$Ln_{o'n}$	Suyultiris h
113.6	136.5	1.82	0.82	2.64	0.31	0.60	7 ml
	131.1	1.748	0.748	3.4	0.24	0.56	+2ml
	127.1	1.69	0.69	3.52	0.196	0.520	+2ml
	124.2	1.656	0.656	4.6	0.14	0.504	+4ml
	123.16	1.641	0.641	5.67	0.113	0.495	+7ml
	122.2	1.63	0.63	7.87	0.08	0.488	+6ml

Ush bu jadvaldan olingan natijalarni agarda exel dasturida xisob olib borsak quydagi ko`rinishdagi jadval olinadi buning uchun maxsus algaritim asosidaxam xisob kitoplar olib borilsa bo`ladi. KMX ning malekulyar massasi uning konsentratsiyasiga bog`liq holda chiqqanini ko`rishimiz mumkun

3.1-diogramma



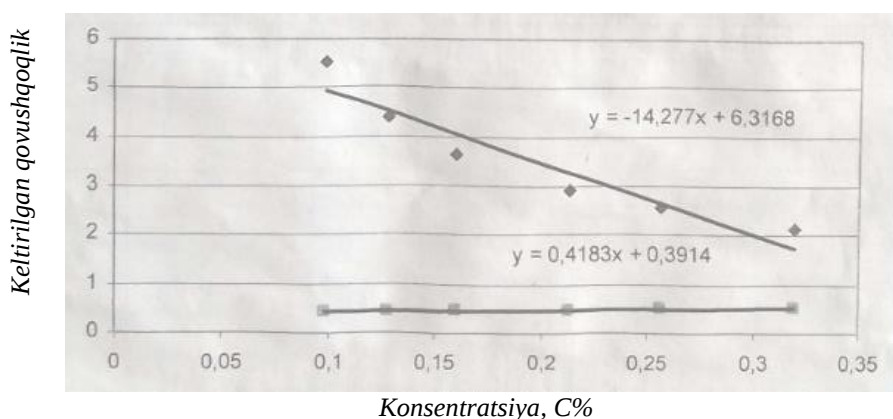
$[\eta]=kM^2$ $M_v= 8.2787/(7.92 \cdot 10^{-5}) = 107529$ demak 1-natija malekulyar massasi 107529 ekan. Olingan natijadan ko`rishimiz mumkinki KMX ning malekulyar massasi selulozadan kichikroq ekanligini ko`rishimiz mumkun

2-tajriba N,O-KMXZ ning 0,32% eritmasining nisbiy qovushqoqligi orqali malekulyar massasini o`lchash(3.2-jadval) N,O KMX ning metod o`zgarganda olingan natijasi quydagicha

3.2-jadval

Eriuvchinni g oqish tezligi, soniya	Eritmanni g oqish tezligi, soniya	Nisbiy qovushqoqli k	Keltirilgan qovushqoqli k	Solishtirma qovushqoqli k	C, konsentratsi yaga bog`liqligi	$Ln_{o'n}$	Suyultiris h
113.6	126	1.68	0.68	2.125	0.32	0.52	8
	124.3	1.66	0.66	2.59	0.256	0.507	+2ml
	121.3	1.62	0.62	2.91	0.231	0.48	+2ml
	118.5	1.58	0.58	3.625	0.16	0.457	+4ml
	117.5	1.56	0.56	4.375	0.128	0.444	+4ml
	115.9	1.54	0.54	5.57	0.098	0.432	+6ml

2- natijani eksel dasturi orqali xisob kitob olib borilganida quydagicha grafik xosil bo`ladi



$[\eta]=kM^2$ $M_v= 6.317/(7.92 \cdot 10^{-5}) = 79760$

2- tajribamizdan malekulyar massaning kamayganligi shuni ko`rsatadiki namumanimzni ishlov jarayoni o`zgarganini bildiradi

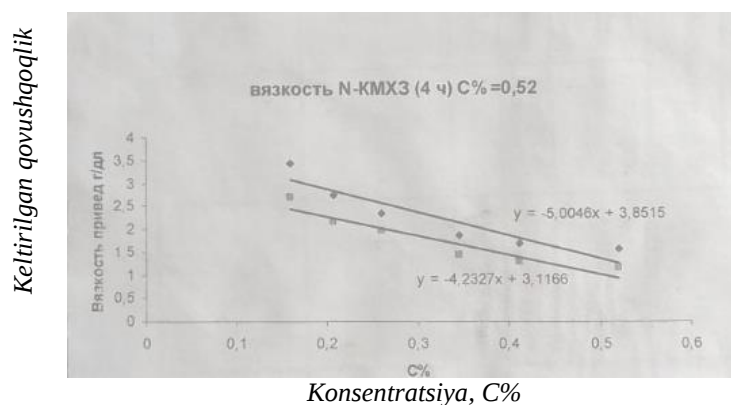
3-tajriba N,O-KMXZ ning 0,52% eritmasining nisbiy qovushqoqligi orqali malekulyar massasini o`lchash(3.3-jadval)

Jadval-3.3

<i>Eriuvchinni g oqish tezligi, soniya</i>	<i>Eritmanni g oqish tezligi, soniya</i>	<i>Nisbiy qovushqoq.</i>	<i>Solishtirma qovushqoq.</i>	<i>Keltirilgan qovushqoq.</i>	<i>C, konsentrats iyaga bog'liqligi</i>	<i>Ln_{nisbiy qov}</i>	<i>suyultiris h</i>
113.6	135.2	1.808	0.6	1.54	0.52	0.59	8ml
	126.7	1.69	0.69	1.67	0.412	0.525	+2ml
	123	1.64	0.64	1.85	0.85	0.49	+2ml
	120.6	1.608	0.68	2.34	0.34	0.51	+4ml
	118.6	1.57	0.57	2.74	0.74	0.45	+4ml
	116.2	1.55	0.55	3.43	0.43	0.43	+6ml

Jadval-3.3 dan korinadiki konsentratsiya qanchalik kamaygan sari oquchchanlik va qovushqoqlik kamayib borgan.

Ush bu jadval natijalarini excel jadvaliga xisoblasak quydagicha ko`rinishlik grafik xosil bo`ladi



Namunamizning malekulyar masasini xisoblaydigan bo`lsak

$$[\eta] = kM^2 \quad M_v = 3.8108 / (7.92 \cdot 10^{-5}) = 48106$$

Demak oxirgi oqartirish ishlari olib borilgan namunamizning malekulyar massasi 48106 ekanligini ko`ramiz va shuning uchun ham bu malekulyar massasag tasir etadi.

XULOSALAR

Xulosa qilib shuni ayta olamanki KMX ning malekulyar massasini taxlil qilish jarayonida polimer moddalar va ularga tegishli kimyoviy fizikoviy xossalari bilan yaqindan tanishjdim.

1. Foydalanilgan adabiyotlardan yig`ilgan ma`lumotlardan foydalanib shuni xulosa qilish mumkin KMX ning almashinish darajasini o`zgarishiga reaksion vaqt va reaksiya uchun olingan NaOH konsentratsiyasi ta`sir qilar ekan va uning almashinish darajasi 0,6 ga teng ekan.

2. Tajribamizda olingan N,O – KMX ning almashinish darajasi 3, 5, 7 soatdan keyin olingan namunalarda oshib 10 soatdan keyin olingan namunada pasayishining sababi reaksiya uzoq vaqt davom etganligi uchun hosil bo`lgan KMX ning destruksiyasi natijasidir deyish mumkin.

3. Ipak qurti g`umbagidan olinadigan xitinni deatsetillash orqali olingan xitozanni monoxlorsirka kislota bilan ishlov berish asosida olingan karboksimetilxitozan turli pH muhitlarda erish xususiyatiga ega bo`lganligi uchun juda katta amaliy ahamiyatga ega: Karboksimetilxitozanning bu xususiyatidan foydalanib tayyorlangan eritmasini mevalar ustiga sepish yo`li bilan ularni sifatini saqlagan holda to`qqiz oygacha saqlash mumkin.

4. KMX ning umumiy malekulyar massasi uning almashinish darajasiga bog`liq bo`lib uning Malekulyar massasi 147000 dalton atrofida bo`ladi

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. О.Б. Кличева*, Х.У.Алиев**, А.А. Батырбеков**, С.Ш. Рашидова* Синтез N- Карбоксиметилхитозана *Bombyx Mori* и его роль в оценке гематологических показателей. Химия природных соединений тошкентю. 2012 №4. 87-91с
2. Реакции карбоксиметилирования хитозана *Bombyx mori* О.Б. Кличева, С.Ш. Рашидова Научноисследовательский Центр химии и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана; г.Ташкент46-51с
3. Н.М.Shohidoyatov, Н.О‘.Хо‘janiyozov, Н.С.Tojimuhamedov. Organik kimyo. -Т.: «Fan va texnologiya». 2014 – yil. 800 bet.
4. Carboxymethyl chitosan and its applications V.K Mourya , Nazma N.Inamdar and Ashutosh Tiwari. Adv. Mat. Lett. 2010, 1(1), 11-33
5. Bernkop-Schnürch, A.; Hornof, M.; Guggi, D. Eur. J. Pharm. Biopharm. 2004. 5. 7. 9.p
6. Ng, L. T.; Swami, S. Carbohydr. Polym. 2005, 60, 523 .p
7. Berger, J.; Reist, M.; Mayer, J. M.; Felt, O.; Peppas, N. A.; Gurny, R. Eur. J. Pharm. Biopharm. 2004. 57. 19.p
8. Northcott, K. A.; Snape, I.; Scales, P. J.; Stevens, G. W. Chem. Eng. Sci. 2005. 60. 68.35.p
9. Berger, J.; Reist, M.; Mayer, J. M.; Felt, O.; Gurny, R. Eur. J. Pharm. Biopharm. 2004. 57. 35.p
10. Berger, J.; Reist, M.; Mayer, J. M.; Felt, O.; Gurny, R. Eur. J. Pharm. Biopharm. 2004. 57. 35.p
11. Chung, Y.C.; Wang, H. L.; Chen, Y. M.; Li, S. L. Bioresource Technol. 2003. 88. 179.p
12. Beysseriat, M.; Decker, E. A.; McClements, D.J. Food Hydrocolloid

2006. 20. 80.p
- 13 Muzzarelli, R. A. A. Carbohydr. Polym. 1988, 8, 1.p
 - 14 Muzzarelli, R. A. A.; Tanfani, F. Pure Appl. Chem. 1982 . 54 . 21.41.p
 - 15 Delben, F; Muzzarelli R. A. A. Carbohydr. Polym. 1 989.11.22.p
 - 16 Muzzarelli, R. A. A.; Tanfani, F.; Emanuelli, M.; Mariotti, S.
Carbohydr. Res. 1982. 107. 199.p
 - 17 Zhu, A.; Chen, T . Colloids Surf. B: Biointerfaces 2006, 50, 120.
 - 18 Denuziere, A.; Ferrier, D.; Domard, A. Carbohydr. Polym. 1996. 29.
317p
 - 19 Muzzarelli, R. A. A.; Ilari, P.; Petrarulo, M. Int. J. Biol. Macromol.
199 4.16. 177.p
 - 20 Chen, L.; Tian, Z.; Du, Y. Biomaterials 2004, 25, 37. p
 - 21 Muzzarelli, R. A. A. Carbohydr. Polym. 1988. 8. 1.p
 - 22 Kubota, N.; Eguchi, Y. Polymer J. 1 997. 29.123.p
 - 23 Hjerde, R. J. N.; Verum, K.M.; Grasdalen, H.; Tokura, S.; Smidsrud,
O. Carbohydr. Polym. 1997. 34. 131.p
 - 24 Matsumura, S.; Cheng, H. C.; Minami, M.; Yoshikawa, S.; Kariyone,
T. Oil Chem. 1 989. 38.492.
 - 25 T. M. Babayev. Yuqori molekulyar birikmalar. – T. : “Fan va texnologiya”,
2015 – yil. 528 b.
 - 26 Dung, P. L.; Rinaudo, M.; Milas, M.; Desbrieres, J. Carbohydr. Polym.
199 4.2 4.2 09.p
 - 27 An, N. T.; Du ng, P. L.; Thien, D. T.; Dong, N. T.; Nhi, T . T. Y.
Carbohydr. Polym. 2 008. 73.261.p
 - 28 Chen, X. G.; Park, H. J. Carbohydr. Polym. 2003. 53. 355.p
 - 29 Carolan, C. A.; Blair, H. S.; Allen, S. J.; Mckay, G. Trans Ichem E
Part A 19 91.69. 195.p
 - 30 Britto, D. D.; Campana-Filho, S. P. Polym. Degrad. Stab. 2004, 84,

353.p

31 Kim, C. H.; Cho, C. S. J. Ind. Eng. Chem. 1998 .4.9.p

32 T.K. Yunusov, U.N. Zaynutdinov, K.U. Uteniyazov, Sh.I. Salxov. “Kimyoda fizikaviy usullar”. Toshkent 2007 – yil.b.198

33 O. Fayzullayen. Analitik kimyo. Toshkent. “Yangi asr avlodi” 2006 – yil.b.480