

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida
UDK: 547.10.04

ABDULLAYEV NODIRXON JO'RAXONOVICH

“Na-Karboksimetiltellyuloza va xitozan polisaxaridlarining molekulyar-massaviy va konformatsion tavsiflari va ular asosida polikompleks olish”.

5A140501 – Kimyo magistratura mutahassisligi uchun

Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan

D I S S E R T A T S I Y A

**Ilmiy rahbar:
k.f.n.dots. M.Qodirxonov**

NAMANGAN - 2014

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
I. BOB. ADABIYOTLAR SHARHI.....	7
1.1.Polisaxaridlar haqida umumiy tavsiflar	7
1.2 Polisaxaridlarni molekulyar massaviy xossalari.....	11
1.3 3Polisaxarid eritmaları xossalarining tadqiqot xususiyatlari.....	16
1.4 Polielektrolit komplekslar haqida tushuncha.....	23
II. BOB. USLUBIY QISM.....	26
2.1 Qovushqoqlik (Viskozimetriya).....	26
2.2 Polimer eritmalarining reologiyasi.....	34
2.3 Xromatografiya.....	42
III. BOB. AMALIY QISM.....	51
3.1 Na –karbooksimetilsellulozaning eritmaları reologiyasi.....	51
2.3 Xitozan va karbokdsilmetilselyulozaning ikki detektorli eksklyuzion xromatografiyasi.....	57
3.3 Na-KMS va xitozan asosidagi polikompleksni olish.....	64
XULOSA	69
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....	71

KIRISH

Mavzuni dolzarbligi. O'zbekiston Respublikasi Prezidenti I.A.Karimovning «O'zbekiston XXI asr bo'sag'asida; xavfsizlikka taxdid, barqarorlik shartlari va taraqqiyot kafolatlari» asarining «Jo'g'rofiy – strategik imkoniyatlar va tabiiy xom ashyo resurslari» bo'limida Respublikamizning boy tabiiy resurslarga ega ekanligi va ulardan ratsional foydalanish masalalari ilgari surilgan [1].

Respublikamizda yetishtiriladigan g'o'za va uning mahsulotlari muhim strategik xom ashyo bo'lib, uni qayta ishlash iqtisodiy, ijtimoiy va ilmiy yo'nalishlarning ustuvor masalalaridir.

Ma'lumki, polimerli mahsulotlar o'zida ajoyib va juda muhim bo'lgan xossalarni mujassamlashtirgani tufayli qo'llanish sohalari vaqt o'tgan sayin kengaymoqda. Shu bois polimerni davr talabiga hamohang bo'lgan yangi xossalarni yaratish maqsadida ularni keng qamrovli tadqiq etish dolzarbdir.

Ma'lumki polimerlarni muhim fizik, kimyoviy xossalari ularni xususiyatlarini ifodalab beradi. Shuning uchun polimer makromolekulalari tuzilishini o'rganish yuqori molekulyar birikmalarini tadqiq etilishining umumiy kompleksda asosiy o'rin tutadi.

Ma'lumki, xozirgi tabiiy biopolimerlarni, xususan polisaxaridlarni va ularning turli xosilalarini amaliyotda qo'llash borgan sari kengayib bormoqda. Masalan selluloza uning efirlari texnika, tekstil, oziq-ovqat va tibbiyot soxalarida qo'llanilishi barchamizga ayon. Ayniqsa, qo'llanish soxasi bo'yicha sellulozaning karboksimetil efirini natriyli tuzi juda keng qamrovli va shu sababdan ko'plab olimlarni tadqiqot ob'ekti bo'lib xisoblanadi.

Polimerlarni turli maqsadlarda ishlatish uchun xossalarni kengaytirishda, ularni modifikatsiyasini olishni taqozo etadi. Polisaxaridlar xossalarni yaxshilash uchun modifikatsiya qilish usullaridan biri- bu polimerlarning komplekslarini olishdir. Hozirgacha polimerlar komplekslarini olish, ularni chuqur tadqiq etish yo'lga qo'yilgan.

O'zbekistonda hali bu borada ishlar olib borilmoqda."O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi" institutida polisaxaridlar asosidagi komplekslar olinib qishloq xo'jaligida turli xil ekinlarni urug'larini kapsulalashda samarali qo'llanilmoqda.

Na-KMS suvda eruvchan notoksin va muayyan strukturaga ega bo'lgan polikation sifatida, Xitozan suvda erimaydigan biodegradatsiyaga, ya'ni parchalanishga uchramaydigan notaksik-ekologik toza polikation sifatida ularning birgalikda hosil qilgan kompleksi ikkala polimerni xossalari uyg'unlashtiradi.

Na-KMS va Xitozan kompleksi bilan qobiqlantirilgan urug' zararli hashorotlarga chidamli, quruq va namlik balansini saqlaydi va ma'lum vaqtdan keyin degradatsiyaga uchraydi. Barchamizga ma'lumki interpolimer komplekslarining xossalari polimerli komponentlarning o'zaro termodinamik moyilligiga bog'liq. Polimerli komponentlarning termodinamik moyilligini tadqiq etishning bir necha usuli mavjud.

O'zbekistondagi "Polimerlar kimyosi va fizikasi" institutida Metilselluloza-Xitozan, Natriykarboksimetilselluloza-Xitozan, Xitozan-Polivinilkaprolaktam kabi polimer komplekslar kalorimetrik usulda, rengen-mikroskop usullarda o'rganilgan va bu polimer sistemalarning ayrim sharoitlarda o'zaro moyil yoki moyil emasligi haqida xulosa qilingan.

Tadqiqot ob'ekti va predmeti : Respublikamizda yetishtiriladigan g'o'za va uning mahsulotlaridan olingan Na-KMS hamda uning hosilalari va Turli manbalardan, hususan pilla qurti « Bombyx Mori »dan ajratib olingan Hitozan va uning modifikasiyalangan hosilalari tadqiqotning ob'ektlari hisoblanadi. Ushbu obyektlar qovushqoqlik, xromatografiya va reologiya usullarida o'rganilib, ularning hossalari aniqlash tadqiqotning predmetidir.

Ishning maqsadi va vazifasi. Na-KMS va xitozan polisaxaridlarini umumiy o'xshash tomonlari va farqlarini qovushqoqlik, xromatografiya va reologik usul yordamida individual polimerlarni tadqiq etish va pirovard natijada ular asosida polikomplekslar olish mumkinligini ko'rsatish.

Tadqiqotning asosiy masalalari va farazi: Na-KMS va Hitozandan polikomleks olish va olingan polikomleksning qo'llanish sohasini aniqlash va istiqbolini belgilash.

Qo'llanilgan uslublar. Magistrlik dissertatsiya ishini bajarishda quyidagi tadqiqot usullaridan foydalanildi.

- Qovushqoqlik.
- Reologiya
- Xromatografiya

Ishning tuzilishi. Magistrlik dissertatsiya ishi asosan 3 bo'limdan iborat bo'lib, birinchi bo'limda polisaxarid va uning xosilalari haqidagi ma'lumotlar tahlili keltirilgan. Ikkinchi bo'limda polisaxaridlarni tadqiq etishda qo'llaniladigan tadqiqot usullarining bayoni keltirilgan. Ishning tajriba qismida, o'tkazilgan tajribalarning borishi, ular natijasida olingan ma'lumotlar keltiriladi va mavjud nazariy va amaliy ma'lumotlar asosida ushbu natijalar tahlil etilgan. Xulosa qismida barcha bularga tegishli bo'lgan yakuniy fikrlar mujassamlashtirilgandir.

Tadqiqot natijalarining nazariy va amaliy ahamiyati: Na-KMS va Xitozan polisaxaridlari va xosilalarining fizik-kimyoviy xossalari haqidagi nazariy ma'lumotlar, kelajakda ushbu ob'ektlar bilan tadqiqot va tajriba o'tkazishda tayanch ma'lumot sifatida xizmat qilishi bilan ahamiyatli. Tajriba natijasida olingan qiymatlar va uning tahlili Na-KMS va Hitozanni qo'llashda va yoki dissertatsiyada bajarilgandan turdosh usullarda ob'ektlar o'rganilganda tajriba qiymatlari solishtirish uchun ma'lumot bazasi sifatida amaliy ahamiyatga ega.

Ishning ilmiy yangiligi. Polisaxaridlar va xosilalarini ayrim fizik-kimyoviy xossalari aniqlangan. Aniqlangan xossalari nazariy ma'lumotlar bilan taqqoslangan va umumiy usullar ishlab chiqilgan.

O'zbekistonda tabiiy zaxiralardan oqilona foydalanish masalasi davlat siyosatining ustivor masalasidan biridir. Masalaning bunday qo'yilishi ushbu ob'yektga daxildor bo'lgan ko'plab olimlarga vazifalarni yuklaydi. Mamlakatimiz biopolimerlardan tashkil topgan ko'plab zaxiralarga ega, shu o'rinda ulani qo'llash

sohalarini kengaytirish va fundamental jihatdan chuqur o'rganish dolzarb ilmiy va amaliy ahamiyat kasb etadigan ishdir.

I ADABIYOTLAR SHARHI.

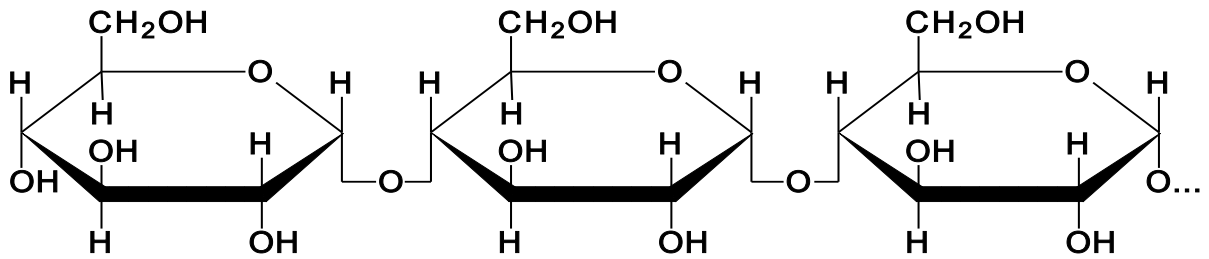
1.1.Polisaxaridlar haqida umumiy tavsiflar.

Monosaxaridlardan tashkil topgan biopolimerlarni polisaxaridlar tashkil qiladi. Polisaxaridlar tarkibida bir xil monosaxarid bo'lsa, ularni gomopolisaxaridlar, ulardagi monomerlar turli xil bo'lsa, geteropolisaxaridlar deb ataladi. Polisaxaridlarning bu ikki katta guruhidan tashqari, asosan ulardan farq qiladigan bakteriya va zamburug'larda uchraydigan polisaxaridlar ham mavjud. Ular geteropolisaxaridlar sinfiga masubdir.[3]

Gomopolisaxaridlarning nomlanishi ularning tarkibidagi redutsiyalovchi monosaxarid nomidagi oza o'rniga -an suffiksi qo'shib aytiladi. Masalan, glyukanlar, mananlar va hokazo. [4]

Geteropolisaxaridlar shoxlangan monosaxarid o'rnida mannoza bo'lsa, mannoglyukanlar deb nomlanadi. Muhim fiziologik gomopolisaxaridlarga kraxmal, glikogen kirsa, geteropolisaxaridlar uchun vakil sifatida gialuron kislota, xondoginsulfat va geparinlarni keltirish mumkin. Gomopolisaxaridlardan kraxmal glyukoza qoldiqlaridan iborat. U fotosintez jarayonida hosil bo'lib, o'simliklar donida, ildizmevalarida va boshqa qismlarida zahira ozuqa sifatida to'planadi. Uning miqdori bug'doyda 75%, kartoshkada 12-24%, barglarda 4% atrofida bo'ladi. Kraxmal kimyoviy tarkibi bo'yicha ikki xil fraktsiyadan iborat: amiloza 15-25% va amilopektin 75-85% .dan tashkil topgan. [5.6]

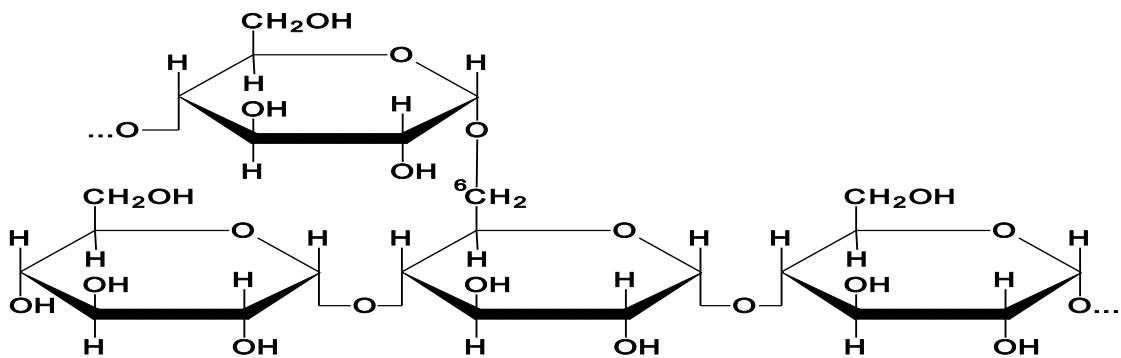
Amilozaning molekulasi uzun zanjirli tuzilishga ega bo'lib, α -D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Undagi glikozid bog'lar α -1-4 dan iborat. [7]



АМИЛОЗА

Amilozada glyukoza qoldiqlari shoxlanmagan bo'lib, molekulyar massasi 16 dan 160 kDa ga boradi. Yod ta'sirida binafsha rang beradi.

Amilopektin molekulasi ham α -D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Lekin undagi zanjir shoxlangan, ya'ni unda α -1 \rightarrow 4 bog'lardan tashqari α -1 \rightarrow 6 bog'lar ham mavjud. Yon shoxlar ko'p bo'lishiga qaramay, ancha qisqa bo'ladi.



АМИЛОПЕКТИН

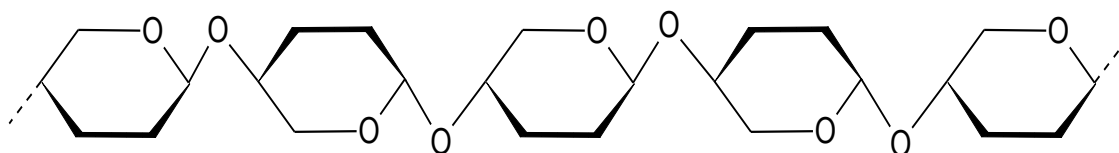
Kraxmal tarkibidagi amiloza 15-25% ni, amilopektin esa 75-85% ni tashkil qiladi. Amilopektin yod ta'sirida qizg'ish rangga kiradi. Kraxmal oziq-ovqat sanoatida spirt, kley ishlab chiqarishda va boshqalarda ko'p ishlatiladi. [8]

Glikogen hayvon kraxmali deb ataladigan polisaxarid bo'lib, odam va hayvonlar organizmida zaxira ozuqa modda sifatida uchraydi. Inson organizmining jigarida (~20%) va mushaklarda (~2%) to'planadi. Issiq suvda kolloid eritma hosil qiladi. Bu polisaxarid D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan bo'lib, ular 1,4-bog'lar orqali, tarmoqlangan joylarda esa 1,6-bog'lar orqali birikadi. [8]

Glikogen tuzilishi va xususiyatlariga ko'ra amilopektinga o'xshaydi. Uning molekulasidagi zanjirlar amilopektinga nisbatan birmuncha qisqa ekanligi va

tarmoqlar ko'pligini ko'rsatadi. Glikogen molekulasini amilopektinga nisbatan zich joylashgan.

Sellyuloza o'simliklar olamida eng ko'p tarqalgan organik moddadir. Uning barglardagi miqdori 15-30%ni, yog'ochda 50-70%, paxta tolasida 90% ni tashkil qiladi. Bu birikmaning nomi ham hujayraning tuzilishida muhim rol o'ynashini bildiradi (sellyula-lotinchacha so'z bo'lib, hujayra demakdir). Sellyuloza tuzilishiga ko'ra amilozaga o'xshash, lekin molekulasini tarkibidagi 1→4 bog' β shaklida bo'ladi. O'simlikda hujayra devorining tarkibida bo'lib, uning strukturasi ushlab turishda asosiy rol o'ynaydi. Sellyuloza glyukoza molekulasini bir-biriga bog'lanayotganda biri ikkinchisiga nisbatan 180°ga o'girilib bog'lanadi. [31]



Sellyuloza molekulasini

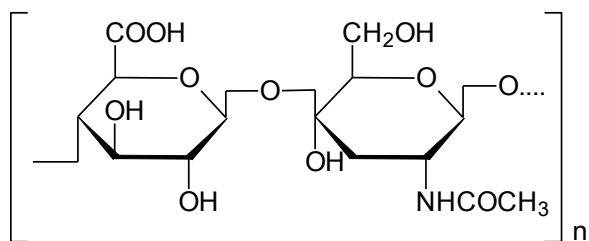
Har yili o'simlik dunyosi 30 milliard tonna uglerodni organik birikmaga aylantirib, shuning 1/3 qismi sellulozaga to'g'ri keladi. Sellyuloza tolalari uzun, taxminan 10000 glyukoza qoldiqlaridan tashkil topib, har bir zanjirning tashqi qavatida OH guruhlarini bo'lib, ular vodorod bog'larini tashkil qiladilar. Ular bir-birlari bilan bog'lanishi natijasida mikrofibrillalarni hosil qiladi. Mikrofibrillarlar o'zaro birlashib, makrofibrillalarni tashkil qiladi. Makrofibrillarlar qavatma-qavat joylashib, "sementlangan" matriks hosil bo'ladi. Bu holatni huddi temir-betondagi temir rolini makrofibrillarlar, beton rolini esa boshqa polisaxarid pektin moddalari bajaradi. Shu yo'l bilan hosil bo'lgan kompleks juda mustahkam qurilma bo'lib, o'zlaridan suv va moddalarni bemalol o'tkazadilar. Bu holat o'simlik hujayrasining faoliyati uchun katta ahamiyat kasb etadi. Sellyuloza shunday katta biologik vazifani bajarishi bilan bir qatorda, ayrim hayvonlar uchun ozuqa sifatida ham xizmat qiladi. [15]

Sellyulozaning tabiatda juda keng tarqalganligi va sekinlik bilan uning parchalanishi ekologik nuqtai nazardan katta ahamiyatga ega, chunki katta miqdordagi uglerod atomlari zahirada (qulflangan) holatda bo'ladi. Uglerod esa

tirik organizm uchun zarur bo'lgan birinchi kimyoviy element hisoblanadi. Sanoatda esa sellulozadan paxta tolasi hamda turli xil materiallar va qog'oz tayyorlanadi. [16]

Gialuron kislota hayvonlar to'qimasining muhim hujayralararo moddasidir. Ayniqsa, u terida, ko'zning shishasimon moddasida, paylarda ko'p uchraydi. Gialuron kislotasi-geteropolisaxarid bo'lib, molekulari chiziqli qaytariladigan disaxarid qoldiqlaridan iborat. Ular D-glyukuron kislotalari va N-atsetil-D-glyukoza ning qoldiqlari o'zaro bir-birlari bilan β -1,3 glikozid bog'lari orqali bog'lanadilar. Qaytariladigan disaxarid bloklari β -1,4 bog'lari orqali kimyoviy birikmalarni hosil qiladi. [17]

Gialuron kislotasining molekulyar massasi $1 \cdot 10^5$ - $4 \cdot 10^6$ atrofida bo'ladi. U gialuronidaza fermenti tahsirida tarkibiy qismlarga parchalanadi. Hujayra membranasida modda va ionlarni o'tishida mazkur moddaning ishtirok etishi aniqlangan.



Gialuron kislota

Geparin-geteropolisaxarid hayvon to'qimalari(jigar, o'pka, taloq va boshqalar) qon ivishining kuchli ingibitori hisoblanadi. Geparin gidrolizlanganda gialuron kislota, glyukozamin, atsetat kislota va sulfat kislota hosil bo'ladi. Uning molekulyar massasi 17000-20000 ga teng. U to'qimalarda oqsil va uglevodlar bilan ham kompleks hosil qiladi. Geparin tibbiyot amaliyotida qonni ivishdan saqlovchi omil sifatida foydalaniladi. [18]

Xondroitin sulfat kislotalar, tog'ay, suyak to'qimalari, ko'zning shox qavati, paylar va yurak qopqoqchalarining tarkibiy qismi hisoblanadi. Xondroitin sulfat molekulari qaytariladigan disaxarid glyukuron kislota bilan N-atsetilgalaktozaminsulfatlarning o'zaro glikozid bog'lari orqali bog'lanuvchi

qismlardan iborat. Ular gidrolizlanganda, keng miqdorda glikuron kislota, galaktozamin sulfat va atsetat kislota hosil qiladi. Xondroitin sulfat kislotasining molekulyar massasi 50-100 kDa atrofida bo'ladi.

Demak, polisaxaridlar yuqorida ta'kidlangan vazifalaridan tashqari yana tayanch vazifalarini bajarishda ishtirok etadilar. Jumladan, gialuron kislota, xondroitin sulfat, geparinlar hujayralararo moddalarning struktura asoslarini tashkil qiladi.

Gialuron kislotasining yuqori darajada gidrofillik va manfiy zaryadga ega bo'lishi hujayraaro suv, kationlarni o'ziga bog'lab olishi uning hujayraaro osmotik bosimni bir me'yorda saqlanishini va ionlarning membranadan o'tish integratsiyasini ta'minlaydi.

1.2. Polisaxaridlarni molekulyar massaviy xossalari.

Makromolekulalar boshqa polimerlar bilan ba'zi jixatlari bilan umumiylikka ega, lekin adabiyotlar taxlili shuni ko'rsatadiki biopolimerlarning tadqiq etishda e'tiborga olinishi kerak bo'lgan ko'plab hususiyatlari bor, bunday xulosaga sintetik polimerlarni tadqiq etish uchun qo'llanilayotgan uslublar va undan olinadigan natijalarni interpretatsiya jarayoni biologik polimerlar uchun qo'llanmasligi va ushbu biopolimerlar uchun alohida metodologik uslublar zarur bo'layotgani asos bo'lmoqda.

Germaniyaning Fruyberg Universiteti professori biopolimerlar tadqiqotidagi hususiyatlar quyidagilarda e'tirof etiladi.

1. Biologik polimerlar eritmada o'ziga xos tuzilishi bilan harakterlanadi. Harorati yoki erituvchi tarkibini o'zgarishi (tuz konsentratsiyasi. pH) uning tuzilishidagi o'zgarishga olib kelishi mumkin va bu o'z o'rinda tekshirilayotgan xususiyatlarni yo'qolishiga olib keladi, ya'ni denaturatsiyaga uchraydi.

2. Sintetik polimerlarni taxlil etish, ulardan turli zanjir uzunligidagi va tarkib bo'yicha bir xil gomologik makromolekula olish imkoniyati bo'lgani uchun qulaydir. Biopolimerlarda bunday varitsiyalashni doim ham iloji yo'q.

3. Biopolimerlarda ko'plab qutbli guruxlarni mavjud bo'lishi va ular orasida

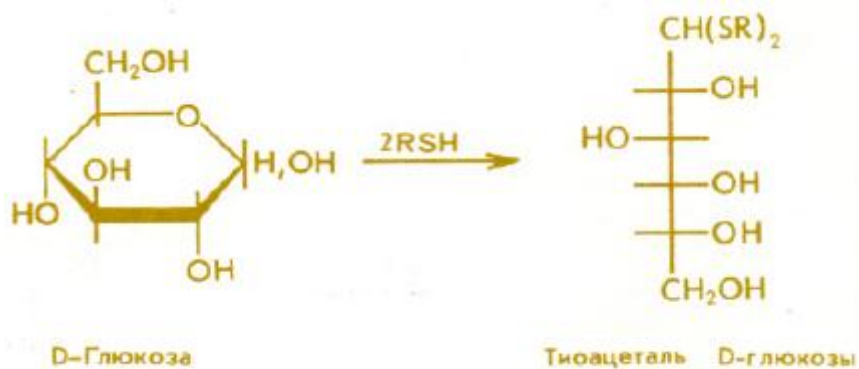
turli ta'sirlashuv borligi makromolekulalarga o'ziga xos tuzilishni belgilab beradi. Bu ta'sirlashuvlar xar-xil assotsiyalarni xam vujudga keltiradigan va yaxshi shakllantiradigan supromolekulyar tuzilishlarga olib keladi. Biopolimerlarni shu kabi o'ziga xos tuzilish hususiyatlari ularni tadqiq qilishda murakkabliklar tug'diradi. [19]

Glikozidazalar muhim xossalardan biri ularni stereospetsifikligi ayniqsa, ta'sir mexanizmidagi; α -glikozidaza, β -glikozid bog'ini parchalamaydi. Bu xossa glikozid bog'i konfiguratsiyasini parchalanayotgan oligosaxaridni aniqlashda yordam beradi. O-glikozid bog'ini keng tarqalgan va u monosaxarid qoldiqlarini bir-biri bilan bog'laydi (oligo va polisaxaridlarda) yoki uglevodmas komponentlar bilan (glikozidlarda va uglevodga ega biopolimerlarda).

Tabiatda N, C va S glikozid bog'iga ega birikmalar mavjud. Glikozid tuzilishini aniqlash uchun uglevod qoldig'i tabiatini va aglikon, shuningdek, glikozid bog'i konfiguratsiyasini topish lozim. Bu masalalarni echish uchun tahlil fizik-kimyoviy usullari xizmat qilishadi: YaMR va mass-spektrlar. Glikozidlar nisbatan oson YaMR spektri glikozid bog'i va oglikonning asosiy tuzilish xislatlarini aniqlash bilan birgalikda glikozid bog'ini konfiguratsiyasini topishga imkon beradi.

Monosaxaridlarga barcha gidroksil guruhga ega bo'lgan moddalar reaksiyalari mos. Bular murakkab va sodda efirlar, atsetatlar va ketonlar hosil qilishadi. O'rin olish va eliminlash reaksiyalarida ishtirok etishadi.

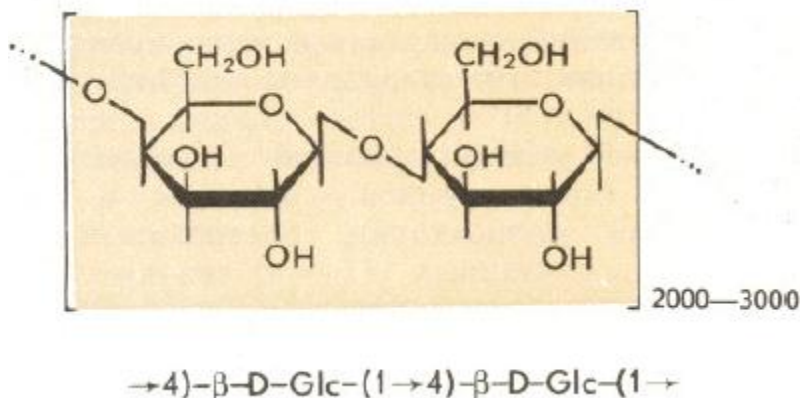
Atsetinlash keng ko'lamga ega. Uni ko'pincha piridindagi uksus anhidridi yordamida amalga oshiriladi. Agar mezinlash barcha gidroksinlar bo'yicha sodir bo'lsa, tozinlash oddiy sharoitda faqat gidroksinni C-6 bo'yicha ketadi.



Uglevodlar kimyosida tritil efirlar keng ishlatiladi. Birlamchi spirt guruhni himoyalash uchun.

O-glikozid kimyoviy xossalari boshqa glikozidlar singari monosaxarid qoldiq tuzilishi va aglikon tabiati bilan belgilanadi. Ularni umumiy xossalari kislotali gidrolizga nisbatan tez ketishi va uni dastlabki monosaxaridga olib kelishi.

Sellyuloza-polimerlanish darajasi 2000-3000 bo'lgan chiziqli β (1-4) gyukan



Uning odatdagi manbasi yog'och 50% gacha sellulozaga ega, paxta esa deyarli toza sellulozadan iborat. Rentgenostruktur ma'lumotlarga asosan selluloza molekullari molekullararo vodorod bog'lari bilan bog'langan parallel janjirlardan tuzilgan to'plamlarga biriktirilgan. Molekulalarning bunday konfiguratsiyasi sellulozaning mexanik, fizik, kimyoviy xossalarini belgilaydi (yuqori mexanik chidamlilik, suvda erimasligi, kimyoviy modifikatsiyaning qiyinligi).

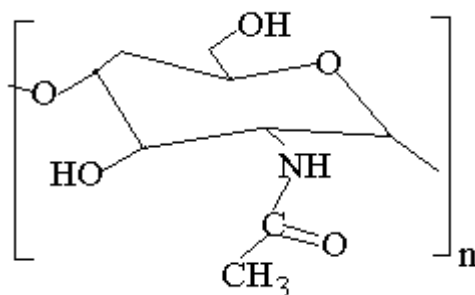
Sellyulozani faqatgina mis amiyakli eritmada yoki natriy gidroksid eritmasida eritish mumkin. Oxirgi jarayon selluloza iplari va sellofan olishda qo'llanadi. Alkokid holidagi selluloza vodorod sulfid ishlanadi, hosil bo'lgan selluloza

ksontogenati eritmasi filtirlar yoki ingichka tirqish orqali kislota eritmasiga quyiladi. Sellyuloza va uning hosilalari katta amaliy ahamiyatga ega, uning asosida plastmassalar, portlovchi uglevodlari orasida struktura polisaxaridlari qatoriga mukopolisaxaridlar, ularning uronat kislotalar va aminoqandlardan iborat vakillari kiradi. [20]

Xitozan ning molekulyar massaviy va fizik-kimyoviy xossalari.

Biopolimerlar hitin va hitozan o'ziga olimlar diqqatini 200 yil oldin qaratgan. 1811 yilda hitin yaratilgan bo'lsa (H.Braconnot, A.Odier), hitozan esa 1859 yilda yaratilgan (C.Rouget), lekin o'zining hozirgi nomini 1894 yilda olgan (F. Hoppe-Seyler). XX asrning birinchi yarmida hitinga bo'lgan qiziqish shu darajada oshdiki, unga 3ta Nobel laureatlari be'vosita aloqador bo'lishdi: F.Fischer (1903) yukozaaminni sintez qilgan; P.Karrer (1929) hitinaz yordamida hitinni degradatsiya qilgan; W.H. Haworth (1939) glyukozaaminning absolyut konfiguratsiyasini o'rnatgan.

Hitin – bu N-atsetil-2-amino-2-dezoksi-D-glikopiranoz qismlardan tashkil topuvchi chiziqli aminopolisahariddir:



Kimyoviy tuzilishi sellyulozaga yaqin va tarqalganligi bilan ham faqat undan ortda turadi. Hitin suvda, kislotalarda, asoslarda, spirt va boshqa organik eritmalarda erimaydi. U tuz, oltingugurt, chumoli kislotalarining konsentratsiyalangan eritmalarida va yondirilganda ba'zi tuzli eritmalarda eruvchandir, lekin eritilganda sezilarli darajada depolimerizatsiyaga uchraydi. Dimetilatsetamid, D-metil-2-pirrolidon va xlorli litiy aralashmalarida hitin, polimer tuzilishini buzmaganda holda eriydi.

Hitin yoyilmagan polisaharid sifatida β -(1-4) – vodorodli bog'lar orqali qotirilgan molekulalarning chiziqli konformatsiyasiga moyil bo'lgan glikozid bog'lar bilan fibrilyar struktura yaratadi.

Shunga o'xshash molekulalar, paralel to'plam ko'rinishida joylashib, kristallarga hos bo'lgan 3 o'lchovli regulyar strukturani tashkil etadi. Rentgenostruktur analiz orqali ko'rilganda shu narsa ma'lum bo'ladiki, hitinning molekulyar qismlari 4C_1 konformatsiyasiga egadir.

Polimer molekularning joylashinuviga bog'liq ravishda hitinning tuzilishining 3 turi mavjud – α , β , γ . α -hitin o'zida zanjirlari antiparalel joylashgan, yuqori stabil holat bilan tafsiflanuvchi zich kristall polimerni namoyish etadi. β -hitinda zanjirlar bir-biriga nisbatan paralel joylashgan bo'ladi, γ -hitinda esa bitta pastga qaratilgan zanjirga nisbatan polimerning ikkita zanjirlari yuqoriga yo'naltirilgan bo'ladi. β , γ - hitinlar α -hitinga aylanishi mumkin.

Qisqichbaqasimonlilar pantsiri va hashoratlar kutikulasi tashqi skelet vazifasini bajaradi va himoya vositasi sifatida hizmat ko'rsatadi. Qisqichbaqasimonlilar tarkibiga kiruvchi hitin tolasimon tuzilishni tashkil etadi va hitin-oqsilli kompleks (HOK) turini e'tiborga olgan holda, diaminomonokarbon aminokislotalarning noaromatik tuzilishi bilan deatsetillangan aminoguruhning peptid bog'lari yordamida oqsillar bilan bog'langan.

Qisqichbaqasimonlilar organizmidagi fermentlar ta'siri ostida hitin noodatliy holda o'zgaradi. Link bog'lanish jarayonida hitin pantsiri sezilarli darajadagi buzilishga va undan keyin esa tiklanishga uchraydi. Bu jarayonda spetsefik fermentlarni qatnashishi hitinning sintezga uchrashishi va degradatsiyasini yuqori tezlik bilan o'tishiga sabab bo'ladi. Qisqichbaqasimonlilarning fiziologik holatiga bog'liq bo'lgan ravishda hitinolitik fermentlar birhil bo'lmagan faollik darajasiga egadir. Krablarda, masalan, hitinazaning sintezlanishi doimiy bo'ladi, hitobiaz sintezi esa link birikish oldidan kuchayib u tugagandan so'ng pasayadi. Qisqichbaqasimonlilarda link bog'dan so'ng yumshoq pantsir, elastik va faqat HOK dan tashkil topganligi, lekin vaqt o'tishi bilan uning HOK tuzilishining

mineralizatsiyasi hisobiga (упрочение) ga uchrashi asosan kaltsiy karbonat sabablidir. Bu mineralizatsiya hayvon turiga bog'liq bo'lgan ravishda o'tadi.

Qisqichbaqasimonlilar pantsiri 3 asosiy elementlardan tashkil topgan – 1) karkas fazifasini bajaruvchi hitin; 2) pantsirga kerakli bo'lgan mustahkamlikni beruvchi mineral qism; 3) trik to'qima sifatida ish yuritish uchun kerakli bo'lgan oqsillar. Pantsir tarkibiga shuningdek lipidlar, melaninlar va boshqa pigmentlar kiradi. Qisqichbaqasimonlilar pantsirining pigmentlari qisman, astaksantin turi karotinoidlar, astatsin va kriptoksantinlar sifatida namoyon bo'lishadi.

Katta hashoratlar kutikulasida hitin, artrapodin va sklerotin turi bo'lgan oqsillar bilan kovalent holda birikgan, hamda kutikulaning 40% massasini tashkil etuvchi melanin bog'lar bilan ham ko'p miqdorda birikgan. Hashoratlar kutikulasi, hitin sababli ham yuqori chidamliligi bilan, ham shu vaqtning o'zida egiluvchanligi bilan ajralib turadi. Hitinning tarkibdagi ko'rsatkichi esa 30-50% ni tashkil etadi.

Qo'ziqorin hitinlari boshqa polisaharidlar bilan assotsiatsiya hosil qiladi, masalan β -1-3-glyukan bilan, (членистоногих) larda u sklerotin va melanin turi oqsillar bilan birikgan.

Hitinning tuzilish komponenti – bakteriyalardagi N-atsetil-D-glyukozamin, N-atsetilmuramli kislota bilan bir qatorda hujayra devorining komponenti hisoblanadi. Hayvonot olamida N-atsetilglyukozamin mukopolisaharidlar (glyukozaminglikan), bog'lovchi to'qima (gialuron kislota, hondroitilsulfat, geparin), qon va boshqa glikoproteinlarning guruhli moddalari tarkibiga kiradi. N-atsetil-D-glyukozamin qoldiqlari hayvon glikoproteinlarining uglevod bog'lari qayta tiklangan tomonida uglevod-oqsil hosil qilib joylashgan bo'ladi. Bu bilan hitin va hitozanning trik to'qimalar bilan moyilligi tushuntirib o'tilmoqda. Hayvon glikoproteinlarida keng tarqalgan bog' turlaridan bu N-atsetilglyukozamin va asparginning β -amid guruhi qoldiqlari hosilasi hisoblangan N-glyukozid bog'dir. [20,21]

1.3Polisaxarid eritmaları xossalari ning tadqiqot xususiyatlari.

Biopolimerlar molekulasi tuzilishining o'ziga xos xususiyatlari molekulalararo turli ta'sirlarini ifodalovchi qonuniyatlarini mukammallashtirishda muhim tizimlashgan manba bo'lib kelmoqda.

Polimerlar fani fizika-kimyo sohasining eng asosiy masalalaridan biri bo'lgan struktura bilan xossa orasidagi korrelyasion bog'liqlikni oydinlashtirish biopolimerlar misolida yaqqol namoyon bo'lmoqda. Bu albatta biopolimerlarning murakkab tuzilishi bilan bog'liq. Biopolimerlarning asosiy vakili bo'lmish polisaxaridlar makromolekulasi $\alpha(1,4)$ yoki $\beta(1,4)$ glyukozid bog'lar bilan birlashgan glyukopiranoz xalqalardan tashkil topgan.

Glyukopiranoz xalqaning ko'p funkcionalligi, optik assimetriyaga ega bo'lishi, turli energetik konfigurasiyaning paydo bo'lishi mumkinligi va uni makromolekula zanjirida bo'lib, polimer ta'sirida mavjud bo'lishi bunday makromolekulaning juda murakkab tizim ekanligidan dalolat beradi.

Polisaxaridlar namoyon etadigan barcha xossalari yuqorida aytib o'tilgan xususiyatlarning majmuasidir. Shuning uchun biopolimerlarning fundamental tadqiqotlaridagi asosiy masalalardan biri ham qayd etilgan xususiyatlar polimer namoyon etadigan xossalarni shakllantirishda qanday o'rin tutishni belgilab berishdir. Bu kabi masalalarni yoritish pirovard natijada biopolimerlarni tabiiy jarayonlardagi va ularning yangi qo'llanilishi sohaslarini kashf etilishiga olib keladi.

O'zbekiston uchun muhim strategik ahamiyat kasb etadigan sellulozani strukturaviy tadqiqotlariga akademik X.U.Usmonov rahbarligida asos solingan. Misol tariqasida lintdan selluloza olish texnologiyasi, turli soxalarda ishlatiladigan selluloza va uning hosilalarini olish kabilardir. Ushbu tadqiqotlardagi yutuqlar albatta mukammal fundamental izlanishlar asosida amalgam oshirilgan. Masalan YaMR spektroskopiya orqali sellulozaning reaksiya qobiliyatini tahlil etilgan, xulosalar qilingan. Biopolimerlarni fundamental tadqiqoti tadqiqoti hozirgi davrda ham ko'plab ilmiy maktablarning diqqat markazida. Ushbu ilmiy markazdagi fundamental tadqiqotlar natijalari asosida biopolimerlarni yangi qo'llanish sohalari kashf etilmoqda.[44]

Biologik makromolekulalar bo'g'ida polimerlar bilan ba'zi jixatlari umumiylikka ega, lekin adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki biopolimerlarning tadqiq etishda e'tiborga olinishi kerak bo'ladigan ko'plab xususiyatlari bor.

Bunday xulosaga sintetik polimerlarni tadqiq etish uchun qo'llanilayotgan uslublar va undan olinadigan natijalarni interpretasiya jarayoni biologik polimerlar uchun qo'llab bo'lmasligi va ushbu biopolimerlar uchun alohida metodologik uslublar zarur bo'layotgani asos bo'lmoqda.

Germaniyaning Freyborg Unversitetidagi professor biopolimerlar tadqiqotidagi xususiyatlarni quyidagilarda e'tirof etgan.

1. Biologik polimerlar eritmada o'ziga xos tuzilishi bilan xarakterlanadi. Xaroratni yoki erituvchi tarkibini o'zgarishi (tuz konsentrasiyasi, pH) uning tuzilishidagi o'zgarishga olib kelishi mumkin va bu o'z o'rnida tekshirilayotgan xususiyatlarni yo'qolishiga olib keladi, ya'ni denaturasiyaga uchraydi.

2. Sintetik polimerlarni tahlil etish, ulardan turli zanjir uzunligidagi va tarkib bo'yicha bir xil gomologik makromolekula olish imkoniyati bo'lgani uchun qulaydir. Bipolimerlarda bunday versiyalashni doim ham iloji yo'q.

3. Biopolimerlarda ko'plab qutbli guruxlarni mavjud bo'lishi va ular orasida turli ta'sirlaShuv borligi makromolekulalarning o'ziga xos tuzilishini belgilab beradi. Bu ta'sirlahuvlar har-xil assosiyalarni ham vujudga keltiradigan va shakllantiradigan supromolekulyar tuzilishlarga olib keladi. Biopolimerlarni shu kabi o'ziga xos hususiyatlari ularni tadqiq qilishda murakkabliklarni ham yuzaga keltiradi. [23]

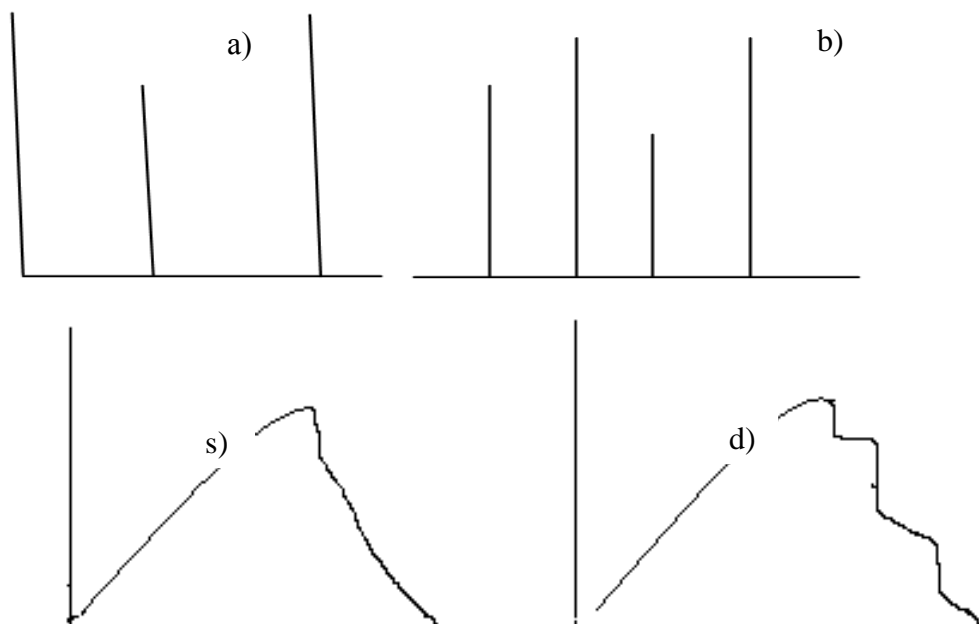
Mazkur ishning asosiy maqsadi shundan iboratki, adabiyotlarning chuqur tahlili natijalari asosida olingan ma'lumotlar O'zbekistonda biopolimerlarning eritmasini tadqiq qilish borasidagi ishlarni rivojlangan davlatlardagi anologik ishlar darajasiga olib chiqishdir. Biopolimerlarni eritmada tadqiq etish soxasini rivojlanish tendensiyasini dooimiy monitoringi uchun boshlang'ich tayanch ma'lumotlar jamlangan yagona manbaani yaratish ushbu ishning asosiy vazifalaridan hisoblanadi.

Polisaxaridlar geterogen moddalardir. Geterogen deyish bilan biz farqlanishi sababidan qat'iy nazar, yangi polisaxarid tayyorlanishining molekulyar massa holatini ham farqlanishini nazarda tutyapmiz. Geterogenlik va polidisperslik terminlari tushunchalari adabiyotlarda turlichadir. Bir qisqa

polidisperslik ya'ni o'zaro turli molekulyar massa tarkibli komponentlar borligi bo'ladi. Bu ikki sababdan vujudga kelishi mumkin.

a) Individual polimerli makromolekulalarni uzunliklari og'irliklardagi davomli o'zgarishlar, bu barcha polimerga ta'sir qiladi.

b) Turli molekulyar og'irliklar tarkibi diskret komponentlarni mavjudligidan. Shularning ikkinchisi tarkibida polimerlar aralashmasi bo'lgan polimer tayyorlashga to'g'ri keladi. Namunaviy geterogenlikka ikki hissa potensial o'z assoslashiyasi xodisasidan kelib chiqishi polimerlarning molekulyar og'irlik geterogenligi o'rtacha molekulyar og'irlikni bir necha to'rlari orqali tasvirlanishi mumkin.



Polidisperslik to'rlari. 1-rasm.

a) *Monodisperlik*

b) *Kvazi-doimiylik*

s) *Diskret*

d) *Polidispers aralashma*

Molekulyar massasi M_i va konsentrasiyasi C_i bo'lgan

makromolekulalarning bir to'plami uchun ortacha soni, o'rtacha vazniyligi,

Z-o'rtachasi quyidagicha ifodalanadi.

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum C_i}{\sum C_i / M_i} \quad (1.1)$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum C_i} \quad (1.2)$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum C_i M_i} \quad (1.3)$$

yoki bularni umumiy formula ko'rinishda ham ifodalash mumkin, bu yerda k qo'shiluvchi.

$$M_n = \frac{\sum c_i M_i^{k+1}}{\sum c_i M_i^k} \quad (1.4)$$

bu $(M_a) = M_n$, M_w va $M_{1,2}$ tenglama o'zlashtirilgan massaning to'rlarini o'z ichiga olishi uchun umumlashtirilishi mumkin.

$$(M_{a,p}) = \left[\frac{\sum C_i M_i^a}{\sum C_i M_i^p} \right]^{1/(a-p)} \quad (1.5)$$

Bu formulada o'rtacha qovushqoqlikni (keyinroq ko'ramiz)

Bu yerda $(M_{a,p})$ Mark-Xauvink-kun-Sako'rayd tenglamasidagi ko'rsatkichdir.

Texnikalarning qanday asosiy o'rtacha MM ta'minlashni ko'rsatamiz. Masalan membrana osmometriyasi kollegativ, ya'ni molekulalar sonlarining funksiyasi qayerdagi, "Muvozanatli sedimentasiya" va yorug'likni sochishi asosan komponentlarning og'irlik konsentrasiyalariga bog'liqlik bilan o'rtacha vazniy molekulyar massasini beradi. Nisbiy usullar polimerni suyuqlikda erishilgan muvofiqligini bog'liq bo'lmagan molekulyar og'irlik o'rtachasining bir to'rini aniqlaydi.

Potensial molekulyar og'irlikni echimi muvofiqligi tanlangan ma'lum texnikaga bog'liq. Tekshirilayotgan xossani molekulyar og'irlikga bog'liqligi qanchali kuchli bo'lsa, sezgirlik ham Shuncha yaxshi bo'ladi. Bu holat molekulyar og'irlikni aniqlash uchun xos usulni tanlayotganda hisoblashga olinishi kerak.

Polisaxaridlar makromolekulalarini proteinlar bilan solishtirganda farq qiluvchi hususiyati Shuki, ular termodinamik jixatdan juda noideal, sababi ularni katta ta'sirlanuvchi xajmi va ko'p hollarda yuqori zaryadga ega

ekanligidir. Polisaxaridlar ustidagi fizik o'lchovlar suyultirilgan konsentrasiyada bajarilishi kerakligi tufayli, bu omillardan bir hissa bo'ladi. Misol uchun eritmaning osmotik bosimini ifodalash quyidagichadir.

$$P/C = \left[\frac{RT}{M_n} \right] (1 + BM_{nc}) \quad (1.6)$$

bu yerda: B - ikkinchi virial koeffisient, odatda (1.65) tenglama konsentrasiyasi 10gr/ml dan oz bo'lgan polimer eritmalar uchun hos. Garchi bu formula hususan osmotik boimga to'g'ri kelsada, boshqa eritma fizik o'lchovlari uchun, boshqa o'xshash munosabat ham mavjud. Bularga yorug'lik nurining sochishi va sedimentasion muvozanat misol bo'la oladi. [25]

Turli polisaxarid – erituvchi sistemalari uchun termodinamik ikkinchi virial koeffisienti qiymatlari 1 – jadvalda berilgan. 2 – jadvalda bir necha polisaxaridlar uchun B va BM parametrlarni solishtirdik, hamda protein (gemogloblin) va gipotetik suvsizlashtirilgan sferik zarra uchun qiymatlarni ham kiritdik. Shu bilan birga 0,4 mg/ml og'irlikdagi konsentrasiya (C) uchun $1+BMC$ – ideal qiymatga nisbatan mavjud molekulyar massasining kamayishiga olib keluvchi ta'sirni bildiradi. Makromolekulaning molekulyar massasi va shakli bilan ikkinchi virial koeffisientning o'zgarishi haqida batafsilroq muhokamasi uchun Tanfard ishiga diqqat bilan e'tibor berish kerak.

1 – jadval. Turli polisaxarid – erituvchi sistemalar uchun B ning qiymatlari.

$B(\text{il.mol/g}^2)$	Molekulyar to'rlari
0 ga yaqin	Har qanday polisaxarid yomon erituvchisa: polisaxarid assosialangan.
-0	Ideal erituvchi
10^{-5} yoki 10^{-4}	Kompakt sfera
-10^{-3}	Yahshi erituvchida: polielektrolit

2 –jadval. Polisaxaridlarning solishtirma noidealligi.

Poliaxaridlar	$10^{-6} \cdot M$ (g/mal)	$10^4 \cdot B^2$ (ml.mal/g ²)	BM (ml/g)	1Q AMC ^B	Adabiyot
Qattiq sfera	0,50	0,06	3	1,001	9
Gemoglobin	0,064	0,07	4,8	1,002	10
Po'lo'len P5	0,0053	10,3	5,5	1,002	11
Po'lo'len P50	0,047	5,5	25,9	1,010	11
Po'lo'len P1200	0,76	2,3	175	1,070	11
Ksantan	1,24	2,2	273	1,109	11
B-glyukan	0,36	2,4	86	1,035	11
Dekstran T-500	0,17	6,1	104	1,042	12
Xitozan	0,42	3,4	143	1,057	13
Bakterial	0,44	5,1	224	1,090	14
Gualuponat	2,0	1,3	260	1,104	15
Limon pektini	0,045	50,0	450	1,180	16
Sklirogyukan	5,7	0,50	570	1,228	17;18
Alginat	0,35	29,0	1015	1,406	19

Polisaxaridlar uchun eritma – konsentrasiyasini aniqlash oson emas. MM ma'lumotlardagi xatoliklar konsentrasiya o'lchovlaridagi xatoliklardir. Xatoliklar tezlik sedimentatsiyasi va diffuziya koeffitsientlarini aniqlashda “serial suyultirish” yoki ekstrapolyasiyalar orqali nolinch konsentrsiyalariga kamaytirishi mumkin, lekin qisman solishtirma xajmlarni aniqlashda sindirish ko'rsatkichi inkrementlarini statik nur sochuvchi maydonlariga va xarakteristik qovushqoqlikka, baholashga ta'sir qiladi.

Ko'pgina polisaxaridlar UB da yutilmasligi tufayli, konsentratlar ko'pgina refraktrometrik yo'l bilan aniqlanadi. Ammo bu usullarning barchasi ayrim quruq og'irlikni to'rida foydalaniladigan kalibratsiyalashni talab qiladi. Polisaxarid namunalarida namlik miqdorini to'g'rilash, ko'pincha namunani doimiy og'irlikka erishilgunga qadar eksikatorida quritish orqali amalga

oshiriladi. Lekin muammo shundaki, bunday namunalar kuchli gikroskopik bo'lishi mumkin.

Muqobil uslub element tahlili orqali namunada uglerod miqdorini aniqlash va bu ma'lumotni polisaxarid konsentrasiyasiga ko'chirishdir. Bizning fikrimizga qaysi usul qo'llanishdan qat'iy nazar konsentrasionalarni 3 – 5 % dan past aniqlikda o'lchab bo'lmaydi. Shuning uchun polisaxarid eritmasini tayyorlash uchun molekulyar massasi berilganday aniqlash, ko'pgina texnikalar uchun konsentrasionalarni aniqlash noma'lumligi tufayli unga bog'liq bo'lgan xatoliklar yuzaga keladi. Buni doimiy molekulyar massasini baholayotilganda e'tiborga olish kerak. [26]

1.4 Polielektrolit komplekslar xaqida tushuncha.

Zamonaviy tekshirishlar ko'rsatishicha, polikomplekslarning eritmaları, umuman barcha liozollar kabi, haqiqi mikroeterogen sistemalar bilan haqiqiy eritmalar o'rtasidagi oraliq xolatni egallaydi. eritmada erigan moda molekulalarining bir biri bilan bevosita o'zaro ta'sirda bo'lgan eritmaları kontsentrlangan eritmalar deyiladi.

Polikomplekslarning qo'yi eritmalarida molekulyar tugunchalarining bir-biri bilan bunday o'zaro ta'sirlashuvi natijasida toza erituvchiga nisbatan eritma qovushqoqligining ortishiga sabab bo'ladi. Ba'zi olimlarning fikricha, eritmaning nisbiy qovushqoqligi taxminan 100 atrofida bo'lgan sistemalar to'yingan, ya'ni kontsentrlangan eritmalar misol bo'ladi, deb uqtiradi.

Bunday eritmalarda erigan polikompleksning eng kichik erish chegarasi miqdorining qattiq zanjirli molekulyar tugunchalar uchun foizning misoli kabi bo'lsa, molekulyar massasi uncha katta bo'lmagan qayishqoq zanjirli polikomplekslar uchun 10 % gacha bo'ladi. eng yuqori erish chegarasi polikompleksning suyultirilgan eritmasidir. Polikomplekslarning eritmasi asosan shartli ravishda ikkiga: to'yingan va o'ta to'yingan eritmalar bo'linadi. O'ta to'yingan eritmalarda polikomplekslarning hajmi taxminan 0,3 va undan yuqori miqdorni tashkil qiladi

Ma'lumki, bir qator polikomplekslarni qayta ishlash jarayonida asosan ularning kantsentrlangan eritmaları ishlatiladi. Shu sababdan polikomplekslarning to'yingan eritmalarini asosiy fizik-kimyoviy xamda reologik xossalarini chuqur o'rganish bilan polikomplekslarni qayta ishlash texnologik jarayonining muhim muammolarini echish mumkin.

Shuningdek, polikomplekslar o'ta to'yingan eritmalarini qovushkoq elastik xossalarini o'rganish asosida ularning tuzilishini, makromolekula assotsiatlarining tabiati va xossalarini fazoviy fluktatsion turlarining xosil bo'lish imkoniyatlari to'g'risida g'oyat muhim ma'lumotlar olish mumkin.

Eritmalarning deformatsiyalanishi natijasida ikki xil jarayonni kuzatish mumkin: agregatlar va fluktatsion turlarining buzilish jarayoni hamda makromolekulyar tushunchalarning aylanma xarakati tufayli yuqori elastik deformatsiyalanish jarayoni kuzatiladi. eritma ichida sodir bo'ladigan jarayonlar ta'sirida uning molekulyar tuzilishi juda kam miqdorda o'zgaradigan bo'lsa, eritma ma'lum miqdorda tashqi kuch ta'siriga ham barqoror bo'ladi.

Shu sababdan to'yingan eritmaning ichki tuzilishining barkororligini N'yuton qovushqoqligi miqdori n_n orqali ifodaladi. To'yingan eritmaning N'yuton qovushqoqligi n_n eritmaning kantsentratsiyasi (polikompleksning hajmiy molyar qismi)ga, polimening molekulyar massasiga, erituvchining sifatiga, xarorat ta'siriga bog'liq bo'ladi. Keltirilgan o'zgaruvchi parametrlarda kerakli chegarada foydalanib, bir xil qiymatga ega qovushqoqlikni oloshimiz mumkin. Amalda polikomplekslardan tola olishda manna shu usuldan keng foydalanilmokda.

Ko'pincha iviq xosil bo'lishida bir-birining ta'sirida bo'lgan molekulalarning kayishqoqlik darajasi esa yuqori molekulyar birikmalarning tabiati bilan iviq hosil bo'lish sharoitiga bog'liq.

Xarorat, polikompleks eritmasining kantsentratsiyasi, elektralitlarning va boshqa qator faktorlar eritmadagi molekulyar zanjirning tuzilish tartibining darajasiga katta ta'sir ko'rsatadi.

Elektralit polikomplekslarining eritmalarida muxit Ph «tuzlanishga» katta ta'sir ko'rsatadi. Masalan, ishqoriy muhitda oqsillarning «tuzlanishi» yuqoridagi

liotrop qatorlarga muvofiq keladi; kislotali muhitda oksillarning «tuzlanishi» yuqoridagi qatorlarning teskar tarkibiga muvofiq keladi. Kuchli kislotali muhitda oqsillar elektrolitlar ta'sirida qaytmas tarzda «tuzlanadi»; bu sharoitda oqsilda denaturatsiya ro'y beradi. [28]

«Tuzlanish» ko'pgina texnologik protsesslarda katta ahamiyatga ega. Masalan, elim xoliga keltirilgan sovun eritmasiga ko'p miqdorda osh tuzi qo'shib, qattiq sovun xosil qilinadi.

Xalq xo'jaligida texnika taraqqiyotining asosiy yo'nalishlardan biri polikomplekslar ximiyasi va ximiyaviy texnologiyasini jadal rivojlantirishdir.

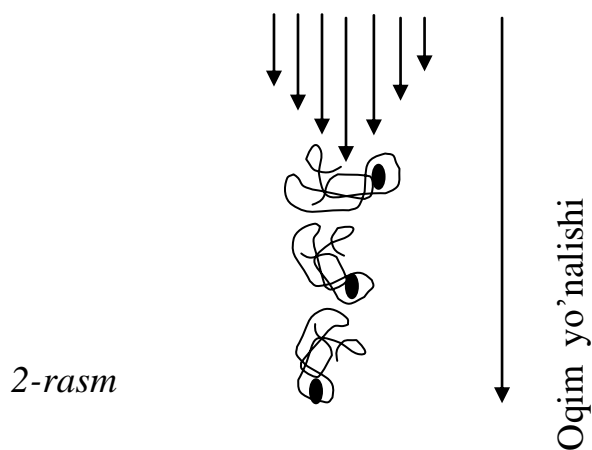
Polikompleks materiallarini ishlab chiqarish uch yo'nalishda rivojlanadi: Plastik massalar, kimyoviy tolalar, elastokomplekslar (kauchuklar). Bularni bir - biridan ajratish qiyin. Uchoviga ba'zida bir xil xom ashyo ishlatiladi. Polikomplekslarni hosil qiladigan quyi molekulyar moddalarni monomerlar deyiladi. Agar polikompleks hosil bo'lishida monokompleks molekulasi to'liq o'zgarmagan holda makromolekula tarkibiga o'tsa, takrorlanuvchan zvenoni monomer bo'g'in deb ataladi.

II BOB. USLUBIY QISM.

2.1 Qovushqoqlik (*Viskozimetriya*)

Polimerlarni suyultirilgan eritmalarda qovushqoqlikni o'lchash ularning molekulyar massasi va o'lchamlarini aniqlashga imkon beradi. Yuqori molekulyar moddaning xarakteristik qovushqoqligi molekulalarning oqish paytida aylanma harakat qilishi uchun sarf bo'ladigan qo'shimcha energiyaning o'lchamidir. Haqiqatdan ham polimer eritmalarining vizkozimetr kapilyar orqali oqishda ham ilgari lanma, ham aylanma harakat qiladi.

Buni quyidagi misoldan tushunish mumkin ;



Eritma kapillyar orqali harakat qilganda oqimning yo'nalishiga perpendikulyar ravishda oqish tezligining ingradienti hosil bo'ladi, natijada oqimning turli nuqtalarida makromolekulaga tahsir qiluvchi kuchning kattaligi har xil bo'ladi va makromolekula ilgari lanma va aylanma harakat qiladi. Suyuqlikning ichki ishqalanishi qancha katta bo'lsa, oqishning tezligini doimiy saqlash uchun shuncha katta kuch bilan tahsir qilish kerak. Buni quyidagi Nyuton formulasi bilan ifodalash mumkin ;

$$r = \eta g \quad (2.1)$$

g - tezlikning gradienti

Proportsionallik koeffitsienti η (etta) qovushqoqlik koeffitsienti yoki qovushqoqlik deyiladi .

η qiymati g ga bog'liq bo'lmagan suyuqliklar Nyuton suyuqliklari deyiladi .

Suyuqlikning oqish tezligini doimiy saqlash uchun energiya sarf qilish kerak

$$E = \eta g^2 \quad (2.2)$$

Agar suyuqlikning ichida biror modda bo'lsa, u suyuqlikning oqish tezligini o'zgartiradi va uni doimiy saqlash uchun qo'shimcha energiya sarflash kerak bo'ladi

$$\Delta E = E - E_0 = \eta g^2 - \eta_0 g^2 = (\eta - \eta_0) g^2 \quad (2.3)$$

Bu yerda η va η_0 lar eritmaning va erituvchining qovushqoqligi

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{yg} = \eta_{60\%} - \text{solishtirma qovushqoqlik} \quad (2.4)$$

$$\frac{\eta_{yg}}{c} = \eta_{kp} - \text{keltirilgan qovushqoqlik} \quad (2.5)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{kel}}{c} \right) \quad (2.6)$$

Keltirilgan qovushqoqlik koeffitsientini konsentratsiya bo'yicha nolga intiltirilgan qiymati xarakteristik qovushqoqlik deyiladi va $[\eta]$ simvol bilan belgilanadi.

3-jadval.

Yozilish va ayti-lishi	Belgisi	Aniqlovchi teglama
Nisbiy qovushqoqlik	η_{nis}	$\eta_{mic} \mathbf{q} \frac{t}{t_0}$ t -eritmani oqish vaqti t ₀ -erituvchining
Solishtirma qovushqoqlik	η_{col}	$\eta_{mic} - 1$
Keltirilgan qovushqoqlik	$\frac{\eta_{col}}{c}$	$\frac{\eta_{mic}-1}{c}$
Xarakteristik qovushqoqlik	$[\eta]$	$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{kel}}{c} \right)$

Logarifmik keltirilgan qovushqoqlik	$\frac{\ln \eta_{om}}{c}$	
--	---------------------------	--

Xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ ning o'lchov birligi; $dl/g, sm^3/g, m^3/kg, l/g, mg/ml$

Ko'proq birinchi uchtasi ishlatiladi va ular bir-bir bilan quyidagicha bog'langan

$$1^{dl/g} = 100^{sm^3/g} = 0,1^{m^3/kg}$$

Suyultirilgan eritmalarda polimerlarning qovushqoqligini tajribada aniklash uchun viskozimetrlar qo'llaniladi. Ular xar xil ko'rinishlarda bo'lish mumkin, lekin ko'proq **Ostvald** va **Ubbelode** vizkozimetrlari qo'llaniladi.

Mahlum bir erituvchida qovushqoqlikni o'lchash uchun shu erituvchi uchun viskozimetr va uni kapillyarini o'lchamlari tanlab olinadi. Buning uchun **Puazeylg'** teglamasidan foydalanish kerak.

$$\eta_0 = \left(\frac{hg\pi r^4}{8ve} \right) p_0 \quad (2.7)$$

v - kapillyar soqasining hajmi.

e - kapillyar uzunligi.

η_0 - erituvchining qovushqoqligi.

h - soqaning balandligi.

g - erituvchining zichligi.

t - Oqish vaqti.

Misol suv uchun: $l=6sm, V=0,5ml, h=1sm$.

Xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ ning qiymatini topish uchun, tajribada topilgan kattaliklarni kontsentratsiya bo'yicha nolga intiltirish kerak. SHu maqsadlar uchun malum bo'lgan quyidagi emperik tenglamalarni ishlatish mumkin. Bu tenglamalarni kontsentratsiya bilan bog'lovchi tenglamalardir.

Umumiy xolda xarakteristik qovushqoqligini kontsentratsiya bilan bog'lovchi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{\eta_{col}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} = [\eta] + k_1[\eta]^2 c + k_2[\eta]^3 c^2 + \dots \quad (2.8)$$

Bu yerda ikkinchi, uchinchi va hakazo xadlar molekulararo tahsirlashuvni xisobga oladi .

k_1 – bir–biriga qo’shni molekular orasidagi aloqani hisobga oladi ,

k_2 – ikkinchi va uchinchi molekula va xakozo .

Muayyan holatlar uchun polimerlarning qovushqoqligini aniqlash uchun bir nechta avtorlar tomonidan turli tenglamalar taklif qilingan, amalda quyidagi tenglamalar ko’proq ishlatiladi:

$$\eta_{yg} / c = [\eta] + k_x [\eta]^2 c \quad (2.9) \text{ Xagginsa}$$

$$\eta_{yg} / c = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{con} \quad (2.10) \text{ SHulhts-Blashke}$$

$$\frac{\ln \eta_{om}}{c} = [\eta] - k_k [\eta]^2 c \quad (2.11) \text{ Kremer}$$

$$\ln \left(\frac{\ln \eta_{om}}{c} \right) = \ln [\eta] + [\eta] k_m c \quad (2.12) \text{ Martina}$$

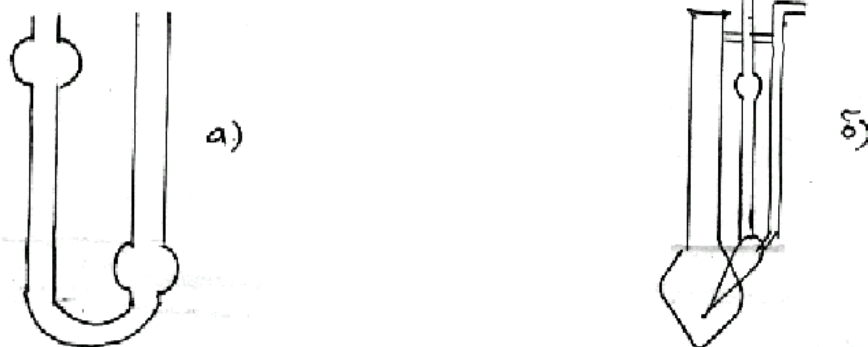
Bu tenglamalardagi k_x - Xaggins , k_{SB} -hults –Blashke , k_k -Kremer va k_m -Martin doimiyliklari deb yuritiladi

Bu doimiyliklar makromolikular bilan erituvchi molikulari o’zaro aloqasini xarakterlaydi va eritmaning konsentratsiyasiga bog’liq . [30]

Xaggins va SHulg’ts –Blashke tenglamalari eritma konsentraiyesi uncha katta bo’lmaganda, ($[\eta]^*c=1,5$), yahni $\eta_{nis}=2:1,1$ qiymatlari oraligida ishlatiladi. Eritma konsentratsiyasida keng oraligida Martin tenglamasini ishlatish mahqul. Bu tenglamalardagi doimiyliklarni soniy qiymatlari erituvchining termodinamik xususiyati va polimerlarning strukturasi bog’liq. Termodinamik «yaxshi» erituvchilarda odatda Xaggins doimiylgi $K_x=0,3 -0,5$ va O-erituvchida esa $K_x=0,5$ qiymatlariga ega. Undan tashqari ko’pincha $K_x \approx 0,5$ qiymatiga ega bo’ladi.

Xarakteristik qovushqoqlikni tajribada o'lchash .

Yuqorida aytilganidek, bu maqsadlar uchun **Ostvalg'd** yoki **Ubbelode** viskozimetlari ishlatiladi.



rasm-3.

a) ostvalg'd viskozometri

b) Ubbeloue viskozometriya

Ostvalg'd viskozimetri ishlatilganda, har xil konsentratsiyadagi eritmalar kolbada tayyorlanadi va har safar viskozimetrga qo'yilishi kerak. Bundan farqli o'laroq Ubbelode viskozimetri boshlang'ich konsentratsiyali eritmani viskozimetrning o'zida subltirish imkonini beradi.

Xarakteristik qovushqoqligini o'lchanganda qayta cho'ktirilgan, yaxshi quritilgan polimerlar va haydab tozalangan erituvchilar ishlatilishi kerak. Tajriba paytida ishlatilishi kerak bo'lgan asbob va idishlar (viskozimetr, kolba, pipetka, shprits, rezina naylar) yaxshilab yuvilgan va quritilgan bo'lishi kerak. Tayyorlangan viskozimetr termostatga tik xolatida o'rnatiladi .Termostatda tanlab olingan harorat $\pm 0,5^0$ S aniqlikda o'lchab turilishi kerak .

Birinchi navbatida viskozimetrda ikki belgi orasida erituvchining oqish vaqti sekundomer yordamida aniqlanadi. SHundan keyin viskozimetr termostattan olinib undagi erituvchi to'kiladi va viskozimetr quritiladi . Xarakteristik qovushqoqlikni aniqlash uchun viskozimetrga ma'lum konsentratsiyali eritmalarining oqish vaqti aniqlanadi.

Boshqa konsentratsiyali eritmalarning oqish vaqtini aniqlash uchun viskozimetrdagi s konsentratsiyali eritmaga pipetka orqali ma'lum miqdorda erituvchi solinib, S_2, S_3, S_4 , konsentratsiyali eritmalarning mos ravishda t_2, t_3, t_4 oqish vaqtlari o'lchanadi.

Suyultirilgan eritmalarning konsentratsiyasi quyidagi tenglama orqali hisoblanadi:

$$c_2 = \frac{c_1 v_1}{v_1 + v_2} \quad (2.13)$$

S_1 – viskozimetrdagi eritma konsentratsiyasi, g/ dl.

S_2 –viskozimetrdagi s konsentratsiyali eritmaga ma'lum

Miqdorda erituvchi qo'shilgandan keyingi konsentratsiya, g/dl.

V_1 - viskozimetrdagi s konsentratsiyali eritmaning miqdori, ml.

V_2 - qo'shilgan erituvchining miqdori, ml.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Jadval 3

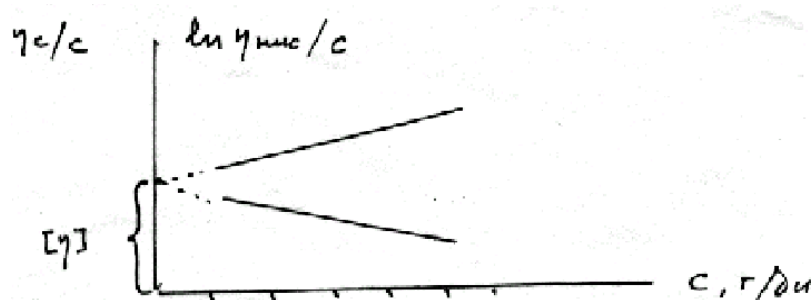
Erituvchi ning oqish vaqti. t_0 , sek	Eritmaning oqish vaqti, sek				
	$V_1=5\text{ml}$	$V_2=v_1+1$ m	$V_3=v_2+2\text{m}$ l	$V_4=v_3+3\text{m}$ l	$V_5=v_4+5\text{ml}$
1					
2					
.					
O'rtacha					

Xarakteristik qovushqoqlikni hisoblash natijalari quyidagi jadvalga yoziladi:

T/r	V _{ml}	S _i ,/dl	t,sek	$\eta_{nisq}t/t_0$	$\eta_{solishq}$ η_{nis-1}	$\frac{\eta_{conuu}}{c}$	$\frac{\ln y_{mic6}}{c}$
1							
2							
·							
5							

Shundan keyin konsentratsiya S_1 bilan $\eta_{con/s}$ yoki $\ln \eta_n/s$ orasidagi bog'lanish grafiqi chiziladi va natijalarni konsentratsiya buyicha nolga intiltirib, xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ ning qiymati topiladi.

Bu grafikning ko'rinishi quyidagicha bo'ladi:



rasm-4.

Polimerlarning xarakteristik qovushqoqligiga erituvchi tabiatining tahsiri.

Bir xil kimyoviy va geometrik tuzilishga ega bo'lgan polimerlar uchun erituvchining tahsiriga qarab ularning xarakteristik qovushqoqligi har xil bo'ladi.

Hamma erituvchilarni polimer bilan tahsirchanligining xarakteriga qarab uch turga bo'lish mumkin: «ideal» (θ – erituvchi), «yaxshi», va «yomon» (termodinamik tahsirchanlik mahnosi).

Ideal erituvchi deb, polimer erituvchi kimyoviy tahsirlashuv potentsiali bilan polimer segmentlarining o'zaro tahsirlashuv erkin energiyasi muvozanatlashgan, ya'ni polimer- polimer, polimer-erituvchi va erituvchi-erituvchi termodinamik tahsirlashuv muvozanatlashgan erituvchiga aytiladi.

Bunday erituvchida polimer molekularining xolati (konformatsiyasi) faqat uning kimyoviy strukturasi bog'liq bo'ladi.

«Yaxshi» erituvchilarda polimer-erituvchi tahsirchanlik energiyasi boshqa energiyalardan ustunroq bo'ladi va natijada chulg'amlari kengaygan xolda bo'lishga intiladi. Demak «yaxshi» erituvchilarda ichki va molekulararo tahsirlashuv makromolekulalarning o'lchamlarini o'zgartiradi. Boshqacha aytilganda, «yaxshi» erituvchida makromolekulalar bo'kadi.

Makromolekulalar xarakteristik qovushqoqligi va massasi orasidagi bog'lanish.

Polimer eritmalarning gidrodinamik xossalarini o'rganish, ularning xarakteristik qovushqoqligi bilan molekulyar massasi orasidagi bog'lanish quyidagicha ifodalanishini ko'rsatadi:

$$[\eta] = K_r M^a \quad (2.14)$$

Bu tenglama Mark-Kun-Xauvink tenglamasi deb yuritiladi.

Engil egiluvchan makromolekulalar xarakteristik qovushqoqligi nazariyalari (98) tenglamadagi $[\eta]$ bilan M orasidagi bog'lanish daraja ko'rsatgichi a ning $0,5 \leq a \leq 1$ oraliqdagi bo'lishini ko'rsatadi.

Erkin chiziqli modelg' polimer zanjirlari uchun $[\eta] \sim M$, yahni aq1. Erituvchi molekulari uchun nochiziqli polimer chulg'amlarida erituvchi molekulari chulg'amligida makromolekula bilan birga harakat qiladi) $[\eta] \sim M^{0,5}$ yahni aq0,5.

Bu nazariyalarga qarama-qarshi o'laroq Flori-Foks nazariyasi esa a daraja ko'rsatgichining 0,5 dan katta qiymatlarini chulg'amning nochiziqli bilan emas, balki shu chulg'amlarning termodinamik «yaxshi» erituvchilarda bo'kishi bilan bog'laydi (hajmiy effekt)

Haqiqatdan ham, ko'pchilik tajribalarda ko'rsatilgandek termodinamika «ideal» erituvchilarda yengil egiluvchan polimerlarning qovushqoqligi $[\eta] \sim M^{0,5}$ bo'ladi. Termodinamik «yaxshi» erituvchilarda esa 0,5 va 0,8 qiymatlarga ega bo'ladi.

Shunday qilib, yengil egiluvchan makromolekulalar uchun Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi daraja ko'rsatgichi a , birinchidan, erituvchining termodinamik xususiyati bog'liq ravishda o'zgaradi va ikkinchidan makromolekulalarning chiziqlilik darajasiga qarab 0,5 dan 1 gacha o'zgarishi mumkin. [31]

2.2 Polimer eritmalarining reologiyasi.

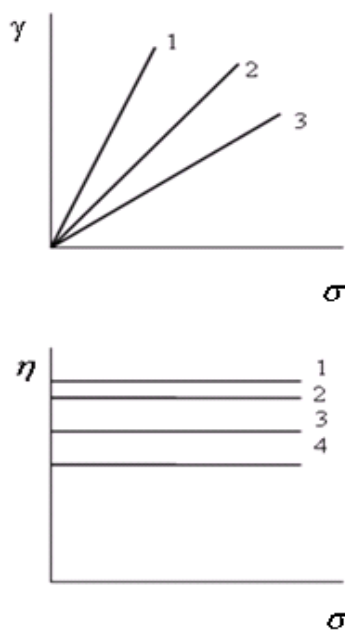
Polimerlar reologiyasi, ya'ni suyuq fazali tizimlarining oqish jarayonlari molekulyar zanjirlarning o'zaro tartiblanishi va ta'sirlanishi asosida amalga oshadi. Polimerlar reologiyasida *elastiklik*, *qovushoqlik* va *plastiklik* xossalari alohida e'tirof etiladi. Bunda qovushoqlik ichki ishqalanishni ifodalovchi muhim parametr bo'lib, unda ishqalanish suyuqlikni harakatlanishida qatlamlari orasida vujudga keladi. Suyuqlikning bunday fizik harakati *siljish* yoki *siljitma oqim* deyiladi.

a) Asosiy prinsiplar. Polimerlarda quyi molekulyar birikmalarnikidan farqli, makromolekulyar zanjirlarining hajmini deformatsion o'zgarishi tufayli ichki ishqalanishni, ya'ni qovushoqlikni o'zgarishi kuzatiladi. Ko'pchilik tizimlar qovushoqligi oqim rejimiga bog'liq bo'ladi. Odatda suyuqliklarning reologik jarayonlari oqimni vujudga keltiradigan kuchlanish (σ) va tezlik gradientiga (γ) asosida qovushoqlik $\eta = \sigma/\gamma$ aniqlanadi va bog'lanish grafiklari $\gamma - \sigma$, $\eta - \sigma$, $\eta - \gamma$ koordinatalarda ifodalanadi. Bunda σ va γ parametrlar miqdorlarini aniqlash uchun uch xil tipdagi viskozimetriya usullari qo'llaniladi: *kapillyar viskozimetr*; *rotatsion viskozimetr*; *sharikli (Xappler) viskozimetri*. Oqim kuchlanishiga proporsional miqdor sifatida kapillyarli viskozimetrda bosimlar farqi, potatsion viskozimetrda potorni aylanish momenti, Xappler viskozimetrda dumalayotgan sharchaning o'qirligi inobatga olinadi. Shuningdek, tezlik gradientiga proporsional miqdor sifatida kapillyarli viskozimetrda suyuqlikning hajmiy tezligi, potatsion viskozimetrda esa potorning burchakli tezligi va Xappler viskozimetrda dumalayotgan sharchaning tezligi asosiy ko'rsatgich sifatida olinadi.

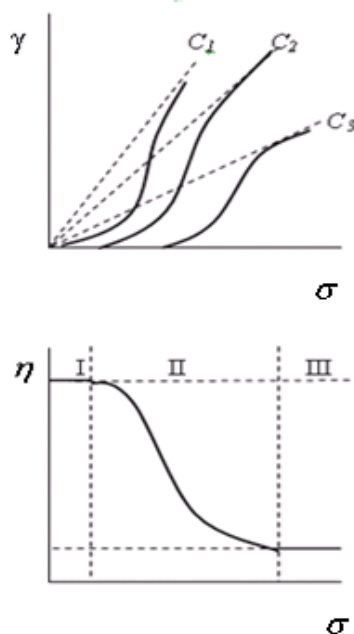
Yuqorida ifodalangan koordinatalarda suv, noorganik tuzlar, kislotalar, asoslar, glyukoza, saxarozalarni suvli eritmaları va organik erituvchilar (benzol,

benzin, spirtlar va sh.k.) kabi q uyi molekulyar birikmalar asosidagi suyuqliklarga xos bo'lgan grafiklar 1.1,a - rasmda keltirilgan. Ular oqimida tezlik gradienti kuchlanishga to'g'ri proporsional bo'lib, tangensial to'g'ri chiziq kabi ifodalanadi. Chunki qovushoqligi doimiy bo'lib, kuchlanish ifodalangan absitsiya o'qiga parallel bo'ladi. Bog'lanish to'g'ri chiziqlaridagi raqamlar qovushoqlik miqdorini oshib borish tartibida berilgan. Bunday tizimlar *nyuton suyuqliklar* yoki *nyuton oqim* hosil qiluvchi ideal qovushoqli tizimlar deyiladi. Buning aksi, ya'ni qovushoqligi oqim kuchlanishiga yoki tezlik gradientiga egri chiziqli bog'langan tizimlar *nonyuton suyuqliklar* yoki *nonyuton oqimlar* deb yuritiladi (1.1,b-rasm).

a) Nyuton suyuqliklar



b) Nonyuton suyuqliklar



5-rasm. Reologik grafiklar (reogrammalar)

Bunda $C_1 < C_2 < C_3$ polimerning eritmadagi konsentratsiyasi bo'lib, uning oshib borishi bilan ichki ishqalanish ortishiga sabab bo'ladi. Natijada tezlik gradienti noteks tarzda pasayadi va $\gamma - \sigma$ bog'lanish egri chiziqli ko'rinishga ega bo'ladi. Grafiklarni boshlang'ich (I soha) va oxirgi (III soha) qismlari to'g'ri chiziqli hamda o'rtasini egri chiziqli (II soha) bo'lishi nonyuton oqim ekanligidan dalolat beradi. Bu ko'rinish $\eta - \sigma$ bog'lanish grafiguda yaqqol ifodalanadi.

Bu kabi xususiyatlar *yuqori molekulyar birikmalarga* hamda *anizodimetrik zarrachalari bo'lgan dispers tizimlarga* xosdir. Nonyuton suyuqliklar namoyon qiladigan o'zgaruvchan qovushoqlik *effektiv qovushoqlik* ($\eta_{\phi\phi}$) deyiladi. Oqim kuchlanishi yoki tezlik gradienti miqdori nolga intilganda effektiv qovushoqlik dinamik qovushoqlikka tenglashadi, ya'ni $\gamma \rightarrow 0$ (yoki $\sigma \rightarrow 0$) bo'lsa, $\eta_{\phi\phi} \approx \eta$.

Eritmada zarrachalarni, jumladan, polimerlarning konsentratsiyasi oshishi ular orasidagi bog'lar soni ham ko'payadi (1.1,b-rasm, yuqori chizma). Bu holat reologik bog'lanish grafiklarining boshlang'ich qismlarida yorqin ta'sir etadi. Ularni katta kuchlanish ta'sirida parchalanishiga va oqishiga erishishiga imkon beradi hamda *chegaraviy oqish (siljish) kuchlanishi* deyiladi. Oqim kuchlanishi chegaraviy kuchlanishdan kichik bo'lsa, tizim egiluvchan deformatsiya namoyon qiladi. Bunday sharoitda tizim tuzilishini shakllanishini qattiq jismlarga o'xshab amalga oshiradi. Shu bois P.A. Rebinder *chegaraviy oqim* namoyon qilib tuzilishini shakllantiradigan tizimlarni *qattiqsimon* va *chegaraviy oqim* kuzatilmaydigan tizimlarni *suyuqsimon* deb yuritishni tavsiya etgan.

Chegaraviy kuchlanishni namoyon bo'lishi dispers faza zarrachalarini o'zaro ta'sirlashishi hisobiga, shuningdek eritmani gel holatiga o'tishi tufayli ro'y beradi. Ushbu tizimlarni sezilarli kuchlanish ta'siri ostida qaytmas deformatsiyalanishi va kichik kuchlanishlarda o'z shaklini saqlab qolishi *plastiklik* deyiladi. Yuqori molekulyar birikmalarning konsentirlangan eritmaları va gellari murakkab reologik jarayonlarini dastlabki tahlili Shvedov va Bingham tomonidan amalga oshirilgan hamda reologik grafiklarni boshlang'ich qismi uchun tenglamani tavsiya etgan:

$$\sigma - \sigma_{ch} = \eta_p \gamma \quad (2.15)$$

bu yerda σ_{ch} – chegaraviy kuchlanish; η_p – qovushoqlikka ko'rsatgichi bo'lib, oqimda tizimni qattiqligini ifodalaydigan koeffisient hisoblanadi va uning miqdori reologik grafikning boshlang'ich to'g'ri chiziqli qismidan kotangens burchak og'ishiga teng ko'rsatgich sifatida topiladi.

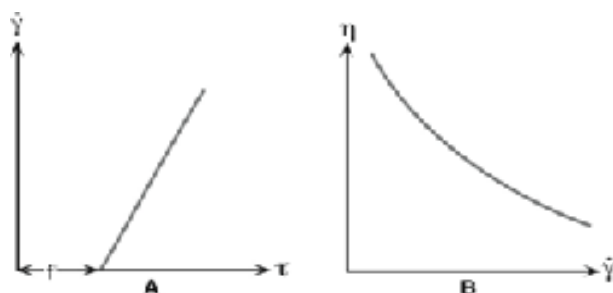
(2.15) tenglamaga o'rinli bo'lgan tizimlar Bingham *plastiklari* deb nomlangan. Chegaraviy kuchlanishga ega bo'lmagan nonyuton suyuqliklar Bingham e'tirofi

bo'yicha *pseudoplastiklar* deb atalgan. Bunga binoan nonyuton suyuqliklarning o'zgaruvchan qovushoqligini ifodalash uchun Ostvald va De-Vil ko'rsatgichli qonuni deb yuritiladigan empirik tenglama tavsiya etilgan

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \quad (2.16)$$

bu yerda k va n - tizim parametrlari.

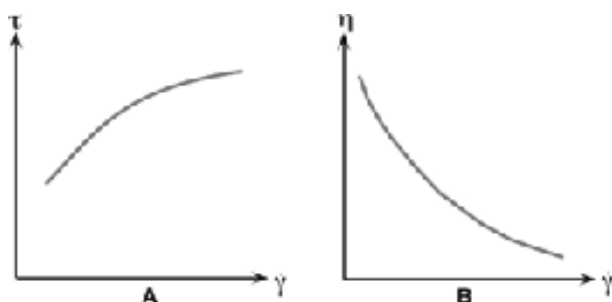
Bulardan tashqari suyuqliklarning *dilatant* degan turi ham mavjud. Ushbu suyuqliklarni o'ziga xos jihatlari grafiklar orqali 6-7 - rasmlarda ifodalangan.



Plastik suyuqliklar turg'in holatda o'zini qattiq materiallardik tutadi, ammo, ularga tashqi kuchlar ta'sir etsa oqa boshlashadi. Oqish holatiga o'tishi uchun zarur bo'ladigan minimal kuchlanish *chegaraviy*

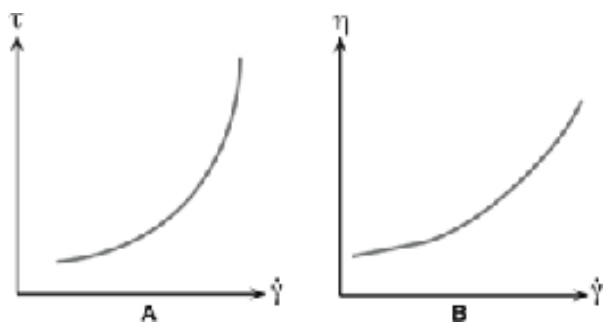
siljish kuchlanishi deyiladi. Plastik suyuqliklar kritik kuchlanishdan σ song o'zini nyuton, pseudoplastik yoki dilatant suyuqliklar kabi namoyon qilishi mumkin.

6-rasm. Plastik suyuqlik reogrammalari



Pseudoplastik suyuqliklarda tezlik gradienti oshishi bilan qovushoqlik pasayadi. Bunday suyuqliklar guruhiga polimer emulsiyalar, suspensiya kabi tizimlar kiradi.

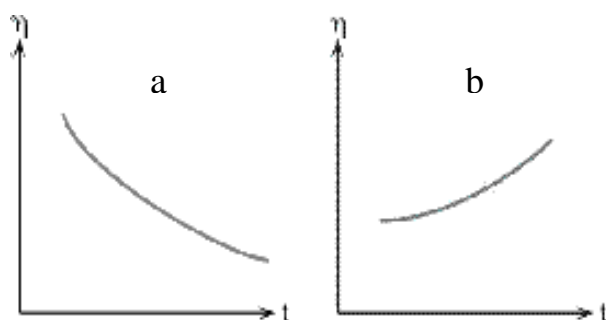
7-rasm. Pseudoplastik suyuqlik reogrammalari



8-rasm. Dilatant suyuqlik reogrammalari

Dilatant suyuqliklarda, aksincha, tezlik gradienti oshishi bilan qovushoqligi oshib boradi. Bunga kraxmalni suvli, qumni syvli eritmaları misol bo'ladi.

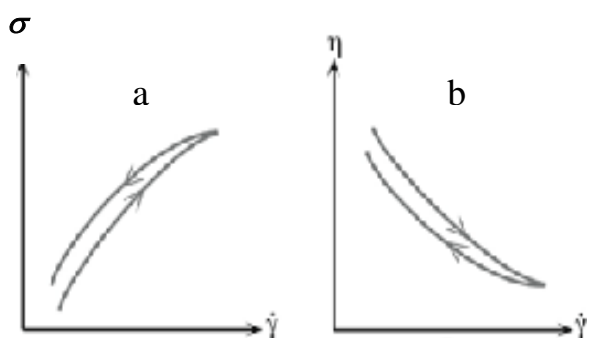
Suyuqliklar qovushoqligi vaqt davomida pasayib borsa, bunday suyuqlik *tiksotrop*, agar, aksinsa, oshib borsa *reopeks* suyuqlik deyiladi (1.5-rasm). Ushbu



effektlar ma'lum tezlik gradienti sohasida amalga oshadi. Vaqt bo'yicha juda katta intervalda hatto sekundlardan to sutkalargacha davom etishi mumkin.

9-rasm. Tiksotropiya (a) va reopeks (b) reogrammalari

Makromolekulalar orasidagi o'zaro ta'sirlashish kuchlarini tizim tuzilishi parchalangandan so'ng qayta tiklanishiga sabab bo'lishi tiksotropiya deyiladi va bu jarayonni amalga oshishi ma'lum vaqt talab etadi. Bu tashqi kuch ta'siriga bog'liq tarzda turlicha amalga oshishi mumkin hamda shakllanish tavsifiga qarab *tiksotrop* yoki *antitiksotrop* deb farqlanadi. Ularning grafiklarining oqim kuchlanishi yoki tezlik gradienti oshib borishida ifodalanishi oqim kuchlanishi yoki tezlik gradienti kamayib borishida ifodalanishi o'rtasida farq kuzatilishi mumkin va bu *gisterezis effekti* hamda grafiklar orasidagi yuza *gisterezis halqasi* deyiladi (1.6-rasm).



Tarkibida kampoq miqdorda dispers faza bo'lgan polimer gellar ma'lum muddat saqlansa, ularni hajmi zichlashish natijasida kichrayadi va

oqibatda erituvchi siqib chiqiriladi. Bunday effekt *sinerezis* deyiladi.

10-rasm. Tikotropiya (a) va reopeks (b)
effektlar asosidagi gisterezis reogrammalari

Shunday qilib, suyuqliklar tabiatiga ko'ra *nyuton* va *nonyuton* suyuqliklarga bo'linadi, polimerlar asosan nonyuton suyuqlik hisoblanadi va vaqt davomida noyob, ya'ni *tikotropiya* va *peopeks* xususiyatlarni namoyon qiladi.

Polimer molekulalarining tuzilishi va fizik xususiyatlari, molekulyar massaviy va konformatsion tavsiflari, alohida olingan molekulyar zanjirlarning tashqi kuchlar ta'sirida harakatlanishi, deformatsiyalanishi, tartiblanishlari, o'zaro ta'sirlashishlari natijasida ustmolekulyar strukturalar hosil qilinishi bevosita eritmalarda o'rganiladi. Bu xususiyatlar va jarayonlar polimer eritmalar uchun yaratilgan gidrodinamik va reologik qonuniyatlar asosida tadqiqot qilinadi va aniqlanadi [35,36].

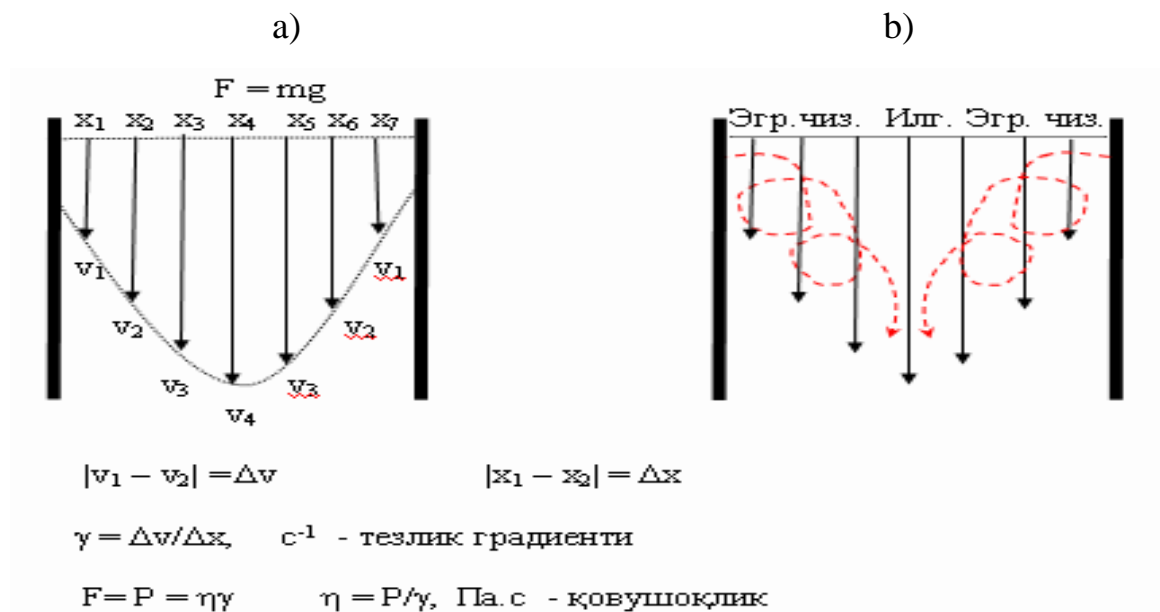
Polimer eritmasi – bu polimer molekulalarini erituvchi hajmida to'liq taqsimlanishi bo'lib, uning asosiy ko'rsatgichi kontsentratsiya hisoblanadi va %, g/ml, g/dl, g/sm³, kg/m³ kabi birliklarda ifodalanadi. Polimerning miqdoriga bog'liq tarzda suyultirilgan, yarim suyultirilgan (kontsentrlangan), kontsentrlangan eritmalariga ajratiladi.

Reologiya – bu tizimlarni oquvchanligi haqidagi bo'lim bo'lib, u polimerlarni yarim kontsentrlangan va kontsentrlangan eritmalarida makromolekulalarni deformatsiyalanishi, relaksatsion xossalari, strukturaviy shakllanishlari va fazaviy o'tishlarini o'rganadi.

Har qanday suyuqlikni asosiy fizik ko'rsatgichlaridan biri uning oquvchanligi hisoblanadi. Polimer eritmalarini oqish jarayonida makromolekulalarni erituvchi molekulalari bilan yoki makromolekulalararo ta'sirlashishlar, ishqalanish vujudga keladi. Buning natijasida idish devoridan uzoqlashgan sari suyuqlikning tezligi oshib boradi (7-rasm). Maksimal oqim tezligi idish devorlaridan eng uzoq masofada kuzatiladi. Bu hol tezlik profili sifatida namoyon bo'ladi.

Suyuqlikni paralel sirtlar orasida oqishida tezlik profili (a) va egri chiziqli ilgariylanma oqimni (b) vujudga kelish chizmasi.

Tezliklar oʻrtasidagi farq ichki ishqalanishni turlicha boʻlishiga olib keladi va natijada egri chiziqli – ilgarilanma harakat namoyon boʻladi. Parallel sirtlar orasidagi masofaning teng oʻrtasida ilgarilanma harakat kuzatiladi. Bu hol mos tarzda siljish va boʻylama gidrodinamik maydonlarni vujudga keltiradi.



11-rasm

Bunda tezliklar oʻrtasidagi farq (Δv) ni, ularga tegishli masofalar oʻrtasigi farq (Δx) ga nisbati tezlik gradienti (γ) deyiladi, yaʼni

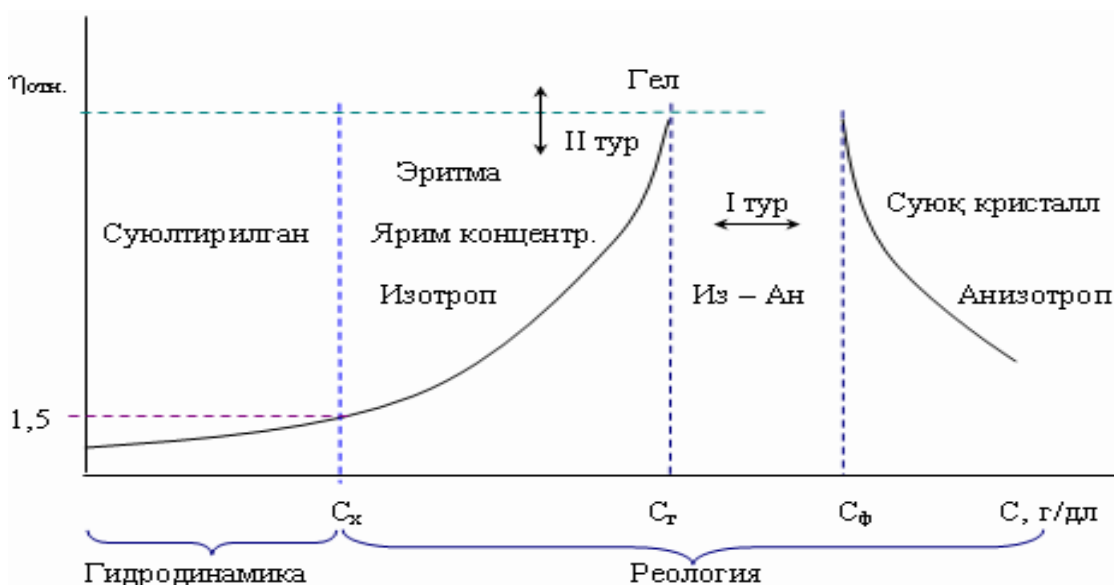
$|v_1 - v_2| = \Delta v$ va $|x_1 - x_2| = \Delta x$ undan $\gamma = \Delta v / \Delta x$, - tezlik gradienti, oʻlchov birligi s^{-1} . Oqimni vujudga keltiruvchi kuch (F) ni (R -bosimni) tezlik gradientiga bogʻlovchi proporsionallik koeffitsienti qovushoqlik (η).

$F = P = \eta \gamma$ yaʼni $\eta = P / \gamma$ - qovushoqlik, oʻlchov birligi Pa.s.

Qovushoqlik oquvchanlik (δ) ga nisbatan teskari parametr $\eta = 1/\delta$ boʻlib, odatda polimer eritmaları oquvchanligi (τ_{eritma}) ni uchun erituvchi oquvchanligi ($\tau_{erituvchi}$) ga nisbatan baholanadi va nisbiy qovushoqlik ($\eta_{nis.}$) deb yuritiladi (rus tilidagi adabiyotlarda η_{otn} kabi belgilanadi):

$$\eta_{nis.} = \tau_{eritma} / \tau_{erituvchi}$$

Nisbiy qovushoqlik ($\eta_{\text{nis.}}$) ni eritma konsentratsiyasi (S) ga nisbatan quyidagicha o'zgaradi (8-rasm). Qovushoqlikni o'zgarishiga qarab, odatda uchta tavsifli konsentratsiya sohasi kuzatilishi mumkin.



12-rasm

Gidrodinamika va reologiyani uzviy bog'liqligini polimer eritmasi nisbiy qovushoqligi (η_{nis}) ni konsentratsiyasi (S) ga bog'liqlik grafigi orqali ifodalanishi.

S_x – sohada, ya'ni suyultirilgan eritma sohasida makromolekulalar bir biridan izolyatsiyalangan va izotrop – tartibsiz holatda bo'ladi. Bu sohada alohida olingan makromolekula gidrodinamik tadqiqotlar va qonuniyatlar asosida o'rganiladi. Bu sohaning nisbiy qovushoqlik bo'yicha yuqori chegarasi $\eta_{\text{otn.}} = 1,5$ deb Xaggins tomonidan belgilangan. [37]

Konsentratsiyani S_x dan katta sohalarida polimer va uning eritmasi xususiyatlarini reologik qonuniyatlar asosida o'rganiladi. $S_x - S_g$ – sohada, konsentratsiyani oshib borishi nisbiy qovushoqlikni jadal o'sishi bilan boradi. Bu hol egiluvchan zanjirlarda nisbatan ko'proq kuzatiladi va S_g –konsentratsiyada eritma gel (fizik) holatiga o'tadi, ya'ni izotrop makromolekulalar tutash nuqtalarida gel tugunlari hosil bo'ladi. Bu tugunlar kuchsiz bog'lar, ya'ni vodorod, ion, dipol-orientatsion, vander-vaals bog'lari kabi bog'lar bilan shakllanadi. eritmani gelga aylanishi fazaviy o'tish hisoblanadi va bu o'tish 2-tur faza o'tish mexanizmlari bo'yicha amalga oshadi.

Agar eritmani tarkibini yarim qattiq yoki qattiq zanjirli makromolekulalar tashkil etgan bo`lsa, ya`ni zanjirdagi segmentlar soni 13 tadan kam bo`lsa, eritma gel holatiga emas, balki suyuq kristall holatga o`tishi ham mumkin. Bu hol izotropik molekulalarni keskin tarzda anizotropik holatga o`tishi bilan ruy beradi. Bunday fazaviy o`tish 1-tur fazaviy o`tishlar mexanizmi bo`yicha amalga oshadi. Bunday o`tishga to`g`ri keladigan kontsentratsiya S_f – deb belgilanadi va Flori formulasi bo`yicha hisoblanadi.

$$S_f = \varphi_2 = (8/p)[1 - (2/p)] \quad (2.45)$$

bu erda φ_2 - polimer kontsentratsiyasi (hajmiy ulushi), $p = L/d$ – polimer molekulasining o`qlari bo`yicha nisbati, ya`ni zanjir kontur uzunligi (L) ni uning diametri (d) ga nisbati.

Shunday qilib reologik tadqiqotlar polimer molekulalarini strukturaviy tashkillanishi va fazaviy o`tishlarini o`rganishga imkon beradi.

2.3. Xromatografiya

Kimyoviy birikmalarni ajratish, analiz qilish va xossalarini tekshirishning kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy usullari orasida xromatografik analiz usullari muhim o`rinni egallaydi. Xromatografik analiz usullari soddaligi, samaradorligi, tanlovchanligi, tezkorligi, shuningdek, uni boshqa fizik-kimyoviy usullar bilan birgalikda avtomatlashtirish mumkinligi tufayli keng tarqalgan.

Xromatografiya usullarining o`ziga xos xususiyatlari ularning universalligida bo`lib, turli konsentratsiyalarda olingan anorganik va organik qattiq, suyuq hamda gazsimon moddalarni ajratish va aniqlashga imkon yaratadi. Bu usullarning yana bir muhim tomoni shundaki, ular yordamida xossalari bir-biriga yaqin bo`lgan birikmalarni to`la va oson ajratish mumkin.

Xromatografiya tekshiriluvchi ob`yektlarni sifat va miqdoriy analiz qilishga, moddalarning fizik-kimyoviy xossalarini o`rganishga, texnologik jarayonlarni nazorat qilish va avtomatik boshqarishga imkon beradi. Keyingi

vaqtlarda xromatografiya atrof muhitni nazorat qilishning asosiy usullaridan biri bo`lib qoldi.

Xromatografiyaga rus botanic olimi M.S.Svetning tadqiqotlari va uning 1903 yilda bosib chiqarilgan «Adsorbsion hodisalarning yangi kategoriyasi va ularning biokimyoviy analizda qo`llanilishi» nomli maqolasi asos soldi.

O`zi taklif etgan usulning asoslarini Svet quyidagicha ta`riflaydi: «Aralash eritma adsorbent ustuni orqali filtrlanganda pigmentlar turli rangdagi alohida zonalarga ajraladi. Murakkab pigmentning turli tarkibiy qismlari spektrdagi yorug`lik nurlari singari adsorbent ustunida ma`lum qonuniyat asosida bir-biridan har xil rangli qavatma-qavat bo`lib ajatiladi va ularni sifat jihatdan aniqlash imkoni tug`iladi. Bunday rang-barang preparatni men xromatigrama deb, tegishli usulni esa xromatografik usul deb atadim».

Moddalarni xromatografik ajratish usullari sorbsiya jarayonlariga asoslangan. Bu yerda sorbsiya deganda gaz, bug` yoki erigan moddalarning qattiq yoki suyuq yutuvchilo`lib, u adsorbsiya va absorbsiyaarga yutilishi tushuniladi. Teskari jarayon desorbsiya deyiladi. Sorbsiya tushunchasi umumiy bo`lib, u adsorbsiya va absorbsiyadan iborat.

Sorbsiyani ikki yo`l bilan :static va dinamik sharoitda amalga oshirish mumkin. Statik sorbsiya – ikkala fazaning nisbiy harakatsiz holatida ro`y beruvchi sorbsion jarayon bo`lib, moddaning fazalar orasida taqsimlanish muvozanati qaror topishi bilan yakunlanadi. Dinamik sorbsiya harakatchan faza harakatsiz faga nisbatan bir yo`nalishda siljiydigan sorbsion jarayondir. Moddalar aralashmasini xromatografik analiz qilish usuli dinamik sorbsiya jarayoniga asoslangan. Barcha xromatografik usullarning mohiyati shundaki, tarkibiy qismlarga ajratiladigan modda harakatchan faza bilan birgalikda harakatsiz sorbent qatlami orqali o`tadi, yutilishi turlicha bo`lgani uchun sorbent orqali turlicha tezlikda o`tadi. Aralashmalarni ajratishning ba`zi turlaridan farqli ravishda xromatografik usullarning o`ziga xos xususiyati sorbsiya va desorbsiya jarayonlarning sorbentning yangi qatlamlarida ko`p marta takrorlanishidir. Bu esa ajratishning juda samarali bo`kishini ta`minlaydi. Demak, xromatografiya aralashmalarni

ajratishning dinamik, sorbsion usuli bo`lib, u moddalarni ikki faza orasida taqsimlanishiga asoslangan va sorbsiya hamda desorbsiya jarayonlarining ko`p marta takrorlanishi bilan bog`liq.

Xromatografik usullarni klassifikatsiyalashning turli yo`llari bor. 1. Qo`zg`almas va harakatchan fazalarning fizik tabiatiga qarab suyuqlik xromatografiyasi va gaz xromatografiyasi. Suyuqlik xromatografiyasini o`z navbatida qo`zg`almas fazaning agregat holatiga qarab qattiq-suyuq fazali xromatografiyaga va suyuq-suyuq fazali xromatografiyaga ajratish mumkin.

Gaz xromatografiyasi qo`zg`almas fazaning agregat holatiga qarab gaz-adsorbtsion va gaz-suyuqlik xromatografiyaga bo`linadi.

2. Sorbsiya mexanizmiga qarab xromatografiya molekulyar va xemosorbtsion xromatografiyaga bo`linadi.

3. Xromatografiyalash usullari bo`yicha frontal, ochiltirish va siqib chiqarish xromatografiyalariga bo`linadi.

4. Bajarish texnikasi bo`yicha kolonkali xromatografiya va yuza qog`oz xromatografiyasi hamda yupqa qatlamli xromatografiyalarga ajratiladi.

Xromatografik analizning mohiyati quyidagilardan iborat. Kolonkaga ajratiladigan aralashmadan ozgina solinadi. Aralashmaning tarkibiy qismlari sorbentning yuqori qatlamlarida yutila boshlaydi. Bunda yaxshi yutilmaydigan komponent kolonka bo`ylab keying qatlamlarga yaxshi yutiladiganlariga nisbatan kattaroq tezlik bilan o`tadi. Dastlabki xromatogramma hosil bo`ladi, unda aralashma tarkibiy qismlarga hali to`liq ajralmagan bo`ladi. Aralashmani tarkibiy qismlarga to`liq ajratish uchun dastlabki xromatogrammani ochiltirish kerak. Buning uchun xromatografik kolonka biror erituvchi bilan yuviladi. Xromatogramma ochiltirilganda aralash zonalar alohida modda bo`ladi, keyin bu zonalar kolonka bo`ylab aralashib ketadi. Bunda qo`zg`almas va harakatchan fazalar orasida taqsimlanish koeffisienti katta bo`lgan moddalar kolonka harakatchan faza bilan yetarli darajada yuvilganda kolonkadan birinchi bo`lib chiqadi. Kolonkadan chiqayotgan elyuat filtrat tarkibida aralashmaning alohida komponentlari bo`ladi, ularni biror idishga yig`ish va mos keluvchi usullar bilan tekshirish mumkin.

Suyuqlik – adsorbsion xromatografiya

1950 – yillarning oxirida detektorlashning juda sezgir usullari paydo bo`lishi va polimerlar asosida yangi selektiv adsorbentlar yaratilishi natijasida suyuqlik-adsorbsion xromatografiya eritmalardagi ko`p komponentli aralashmalarni ajratish va tekshirishning juda sezgir, ancha tanlovchan va tezkor usuli bo`lib qoldi. Yuqori bosimlarni qo`llash joriy etilishi bilan usulning amaliy ahamiyati yanada oshdi.

Suyuqlik-adsorbsion xromatografiya ishlatiluvchi asboblari bo`yicha ikki variantda: kolonkali va yupqa qatlamli variantlarda bajarilishi mumkin. Ular bir qator muhim xususiyatlari bo`yicha bir-biridan keskin farqlanadi.

Suyuqlik xromatografiyasi gaz xromatografiyasi rabi prinsiplarga asoslangan bo`lib, bunda tashuvchi gaz o`rniga kolonkadagi qo`zg`almas faza bilan aralashmaydigan suyuqlik oqimidan foydalaniladi. Xromatografik kolonkadagi suyuqlik tashuvchi oqimga tekshiriluvchi material namunasi kiritilganda moddalarning qo`zg`almas va harakatchan fazalar orasida qayta taqsimlanishi sodir bo`ladi va aralashma alohida birikmalarga ajraladi. Detektorda alohida moddalarga tegishli cho`qqilar qayd etiladi. Suyuqlik xromatografiyasi amalda moddalarning biror erituvchida eriydigan har qanday aralashmalarini analiz qilishga imkon beradi.

Suyuqlik xromatografiyasiga xos xususiyat kolonkadan oqib chiquvchi eritmani kimyoviy, fizik-kimyoviy yoki fizik usullar bilan analiz qilishdan iborat. Bunda kolonkadan oqib chiquvchi eritma alohida fraksiyalar tarzida yig`iladi. Odatda fraksiyalarni yig`ish uchun avtomatik ravishda ishlovchi maxsus kollektorlar qo`llaniladi.

Suyuqlik xromatografiyasi ko`pincha organik kimyo texnologiyasi va anlizida qo`llaniladi. Masalan, bu usul bilan neft, kerosin, uglevodorodlarning tarkibi aniqlanadi, sis- va trans- izomerlar, alkaloidlar va boshqalar yaxshi ajratiladi. Suyuqlik xromatografiyasi bug`lanmaydigan va beqaror birikmalarni ajratish, analiz qilish va tekshirish usullarini ishlab chiqishda ayniqsa juda katta amliy ahamiyat kasb etadi.

Yupqa qatlamdagi xromatografiya (YuQX)

Yupqa qatlamdagi xromatografiya usuli rus olimlari N.A.Izmaylov va M.S.Shrayberlar tomonidan 1938 yilda ishlab chiqilgan bo`lib, hozirgi zamonda organik kimyoda qo`llaniluvchi analiz usullarining eng muhimlaridan biri hisoblanadi va anorganik birikmalar analizida ham tobora jadal qo`llana boshlamoqda .

Agarda sorbent kolonkada emas, plastinkada yupqa qatlam holida joylashtirilgan bo`lsa, xromatografiya turlaridan biri bo`lgan yupqa qatlamdagi xromatografiya vujudga keladi.

Shisha, metal yoki plastmassadan tayyorlangan plastinka yuzasiga sorbent yupqa qatlam holida joylashtiriladi. So`ngra plastinka chetidan 2-3 sm qoldirib, tarkibida analiz qilinadigan modda bor suyuqlik tomiziladi, suyuqlik tomizilgan joy start chizig`I deyiladi. Plastinkaning start chizig`idan pastki cheti harakatchan faza vazifasini bajaruvchi erituvchiga botiriladi. Kapillyar kuchlar ta`sirida erituchi sorbentning yupqa qatlami bo`ylab siljiydi va tekshiriluvchi aralashmaning komponentlarini sorbent –sorbit sistemasining xossalarga mos ravishda turli tezlikda siljitadi. Buning natijasida moddalar aralashmasi tarkibiy qismlarga ajraladi.

Sorbentning yupqa qatlamidagi xromatografik ko`chirish kolonkadagi singari harakatchan suyuq fazaning qo`zg`almas tashuvchi qatlami bo`ylab o`tishi va ajratilayotgan aralashma komponentlarining qatlam bo`ylab turli tezlikda ko`chishi tufayli sodir bo`ladi. Ammo yupqa qatlamda ajratilayotgan aralashma moddalari kolonkadagi singari faqat bo`ylama yo`nalishda emas, balki ko`ndalang yo`nalishda ham diffuziyalanadi. Bundan tashqari, harakatchan faza yupqa qatlamda kapillyar kuchlar tufayli siljiydi. Yupqa qatlamdagi jarayonni ikki o`lchamli deb hisoblash kerak. Bunda ko`ndalang yo`nalishdagi diffuzion massa uzatish bo`ylama diffuziya bilan deyarli bir xil bo`ladi.

Yupqa qatlamdagixromatografiyaning asosiy xususiyatlari. Yupqa qatlamdagi sorbent-sorbit sistemasining sorbsion xossalarini tavsiflash uchun

harakatchanlik R_f tushunchasi kiritiladi. Harakatchanlik qatlamdagi modda zonasi markazining harakatlanish tezligi u_k ni erituvchining harakatlanish tezligi a_f ga nisbati bilan aniqlanadi :

Bu kattaliklarni bevosita o`lchash qiyin bo`lgani sababli modda zonasining start chizig`idan to zona markazigacha o`tgan masofa x_1 ga nisbati R_f deb olinadi. x_f start chizig`idan boshlab tajriba oxirida erituvchi yetgan chegaragacha bo`lgan masofaga teng :

$$R_f = x_1 / x_f$$

Ravshanki, x_1 x_f dan katta bo`lishi mumkin emas. Shu sababli qiymatlari nol bilan bir orasida bo`ladi. Agar turli moddalar uchun x_f ning qiymatlari bir xil bo`lmasa, unda R_f ning qiymatlari ham turlicha bo`ladi. Demak, R_f sorbat-sorbent sistemasi uchun sorbsion xarakteristika vazifasini o`tashi mumkin va tajriba sharoitida ayni sorbent hamda erituvchi uchun o`zgarmas kattalikdir.

Yupqa qatlamdagi xromatografiyani boshqa usullar bilan birg qo`shib olib borish yaxshi natijalar beradi. Yupqa qatlamdagi xromatografiya gaz xromatografiyasi bilan qo`shib olib borilganda plastinka o`ziga xos detektor vazifasini bajaradi. Bunda kolonkadan chiquvchi gaz plastinkaning start chizig`iga yo`naltiriladi va tanlangan erituvchi vositasida yupqa qatlamdagi xromatografiya usuli bilan xromatografiyalanadi. Yupqa qatlamdagi xromatogrammalarni analiz qilish aralashma komponentlarini mustaqil usulda taqqoslashga imkon beradi va analizning ishonchliligini orttiradi. Yupqa qatlamdagi xromatografiyani elektroforez bilan qo`shib olib borish, xususan anorganik ionlar aralashmasini tarkibiy qismlarga ajratish imkonini oshiradi va ajratish jarayonini ancha tezlashtiradi. Yupqa qatlamdagi xromatografiya xromatografiyani ekstraksiya va boshqa kimyoviy hamda fizik-kimyoviy analiz usullari bilan bilan ham birga olib borish mumkin.

Qog`ozda taqsimlanish xromatografiyasi

Qog`ozda xromatografiyalashda qog`ozg`almas suyuq faza tashuvchisi sifatida o`zining g`ovaklarida anchagina miqdorda suyuqlikni tutib tura oluvchi qog`ozning maxsus navlari ishlatiladi. Kolonkali variantdagi kabi bunda ham ikki

turdagi qog`ozdan: g`ovaklarida suvni tutib turadigan gidrofil va maxsus yo`l bilan tayyorlangan hamda qutbsiz organik suyuqliklarni tutib turadigan gidrofob qog`ozdan foydalaniladi.

Qog`ozda taqsimlanish xromatografiyasining muhim xarakteristikasi yupqa qatlamli xromatografiyadagi singari $R_f = x/x_f$ hisoblanadi, bu yerda x -komponent zonasining aralashishi. Qog`ozdagi xromatografiyada R_f ni aniqlash uslubi yupqa qatlamdagi xromatografiyaning o`lchashlariga asoslangan usullaridan farq qilmaydi.

Qog`ozdagi xromatografiyaning muvaffaqiyatli qo`llanilishi taqsimlanish koeffisienti turlicha bo`lgan suyuq fazalar xilining ko`pligi va ba`zi boshqa afzalliklaridan tashqari ajratiluvchi aralashmaga bir vaqtning o`zida yoki ketma-ket elektr maydonini ta`sir ettirish mumkinligi tufaylidir. Bu usul elektroforetik xromatografiya deb ataladi. Xromatografiyalash elektroforez bilan birga olib borilganda tekshiriluvchi aralashma tomchisi tomizilgan qog`oz tasmasiga elektrolit eritmasi shimdiriladi va doimiy tok manbaiga ulanadigan elektrodlar orasiga joylashtiriladi. Bir vaqtning o`zida harakatchan faza ham siljiy boshlaydi. Elektroforez tugagach, qog`ozni asbobdan chiqarib quritiladi va ko`tarilib boruvchi yoki pasayuvchi xromatografiya usulida xromatografiyalash kamerasiga o`tkaziladi. Xromatografiyalash tugagandan so`ng qog`oz ochiltiriladi va miqdoriy hamda sifat analizi o`tkaziladi. Bunday usul analiz vaqtini ancha qisqartiradi va aralashmani tarkibiy qismlarga yaxshiroq ajratilishini ta`minlaydi.

Gel xromatografiyasi

Bu xromatografiyaning o`ziga xos turi bo`lib, molekulalarning o`lchamlari orasidagi farqdan foydalanishga asoslangan. U gel xromatografiyasi yoki elak xromatografiyasi deyiladi.

Gel xromatografiyada taqsimlanish xromatografiyasidan farqli ravishda qog`z g`almas va harakatchan faza sifatida bitta suyuqlik –erituvchining o`zi xizmat qiladi. Bunda qattiq tashuvchi qatlamli-gel donachalarini yuvib o`tadigan suyuqlik harakatchan faza vazifasini o`tab, ajratiluvchi aralashma komponentlarini kolonka

bo`ylab siljitadi. Shu suyuqlikning boshqa qismi gel donachalarining g`ovaklariga joylashib, qo`zg`almas faza vazifasini bajaradi.

Aralashma tarkibidagi molekular o`lchamlari jihatdan turlicha, gel g`ovaklarining diametri esa o`zgaras moddalar aralashmasi tarkibiy qismlarga ajraladi. Bunda o`lchamlari gel g`ovaklarining diametridan kichikroq bo`lgan molekular gelda tutilib qoladi. Tekshiriluvchi aralashma filtrlanganda maydaroq molekular gel g`ovaklariga kirib, shu g`ovaklardagi erituvchida tutilib qoladi va gel qatlami bo`ylab g`ovaklarga kirolmagan yirikroq moltkulalarga nisbatan sekinroq harakatlanadi. Gel xromatografiyasi moddalar aralashmasini shu moddalar molekularining o`lchamlari va massalariga bog`liq ravishda ajratish imkonini beradi. Aralashmalarni ajratishning bu usuli ancha oddiy, tezkor va eng muhimi boshqa xromatografik usullardan osonroq sharoitlarda amalga oshirilish imkoni bilan farqlanadi. Gel xromatografiyasida tabiati va xossalari jihatdan turli xil bo`lgan gellardan foydalaniladi. Ular yumshoq, yarim qattiq va qattiq gellarga bo`linadi. Bularning har biri gidrofil yoki gidrofob bo`lishi mumkin.

Gel xromatografiyasida ishlatiladigan erituvchilar aralashmaning barcha komponentlarini erita olishi, gel sirtini ho`llaydigan bo`lishi va gelda adsorbilanmasligi kerak. Gel g`ovaklarini va gel donachalari orasidagi bo`shliqni to`ldiruvchi erituvchilar xromatografiyalanuvchi xromatografiyalanuvchi moddalarning molekulari bilan bir xilda o`zaro ta`sir etishi kerak. Shunda erigan moddalarning g`ovaklarga kirishi faqat diffuziyalanish tufayli bo`ladi.

Gel xromatografiyasi amalda yuqori molekulyar birikmalar aralashmalarini tarkibiy qismlarga ajratishda qo`llaniladi. Lekin undan quyi molekulyar birikmalar aralashmalarini tarkibiy qismlarga ajratishda ham foydalaniladi, chunki bu usulda aralashmalarni xona temperaturasida ham ajratish mumkin.

Ion almashinish xromatografiyasi

Ion almashinish xromatografiyasi suyuq harakatchan faza ionlarini qo`zg`almas fazadagi qattiq yoki suyuq moddalarning ionlari bilan qaytar stexiometrik almashinishiga asoslangan. Almashina oladigan harakatchan ionlari

bor bunday moddalar –ionitlar yoki ion almashinuvchi smolalar deb ataladi.Ular qattiq va suyuq moddalar bo`lishi mumkin.Ion almashinish xromatografiyasida ko`pchilik hollarda qattiq ionitlar ishlatiladi.Almashinuvchi ionlarning zaryadiga qarab ionitlar kationitlar va anionitlarga ajratiladi.Amfoter ionitlar ham mavjud bo`lib,ular bir vaqtning o`zida ham kationlarini,ham anionlarini almashtira oladi.

Ion almashinish xromatografiyasi kolonkalarda o`tkaziladi,ularga oldindan bo`ktirilgan ion almashinuvchi smolalar to`ldiriladi.Kolonkalarning bir me`yorda to`lishi uchun smolalarning osmalari ishlatiladi.Kolonkadagi smola qatlami yuzasiga yuqoridan ozgina namuna eritmasi tushiriladi,so`ngra elyuent oqimi yuboriladi.Agar kolonkaning tagiga idishlar qo`yib turilsa tarkibida alohida-alohida moddalar bo`ladigan fraksiyalarni yig`ib olish mumkin.Aralashma tarkibiy qismlarga ajratilgandan so`ng komponentlarning miqdorini har qanday mos keluvchi usul bilan aniqlasa bo`ladi.

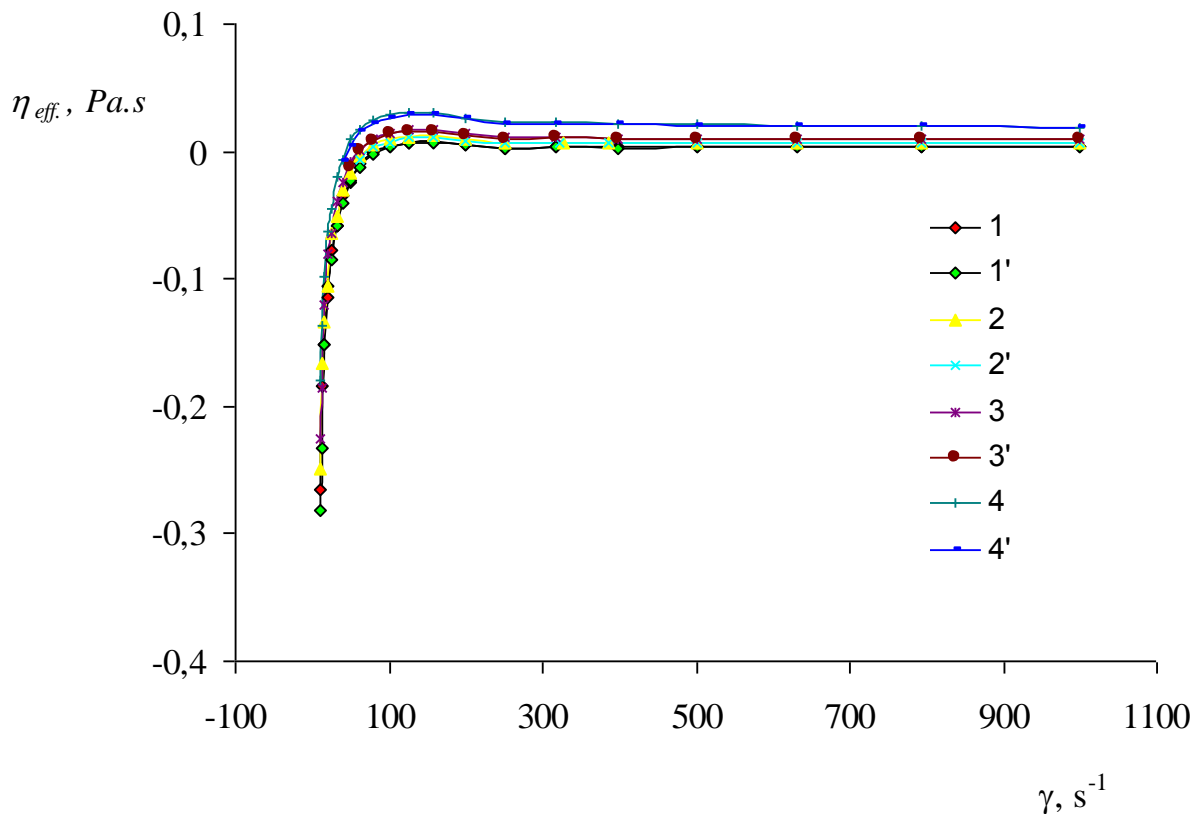
Aralashmalarni ion almashinish usulida tarkibiy qismlarga ajratishning eng oddiy usuli aralashma tarkibidagi ionlarni smolaga yuttirish va so`ngra har bir alohida komponentni o`ziga xos erituvchida eritib ajratib olishdan iborat.Masalan,ishqoriy metallarning metallarning kationlarini suyultirilgan xlorid kislotasi (0,1 M HCl) ta`sirida ajratib olish mumkin.

Xromatografiya ko`p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish va moddalarning fizik-kimyoviy xossalarni o`rganish usuli tarzida juda keng qo`llaniladi.Bu usul murakkab tarkibli suyuq va gazsimon aralashmalarni analiz qilishning samarali usulidir.Bu usulda qattiq moddalar suyuq yoki gazsimon holatga o`tkazilgandan keyin analiz qilinadi.Xromatografiya usuli faqat kimyoda va biologiyadagina emas,balki fan va texnikaning boshqa ko`pchilik sohalarida ham muvaffaqiyat bilan qo`llanilmoqda.Gaz xromatograflari Venera atmosferasiga tushirilgan asboblarda yaxshi ishladi.Analizning xromatografiya usuli ajratish va tekshirish usulibo`libgina qolmay,u,shuningdek,ilmiy tadqiqot usuli hamdir. [37,38]

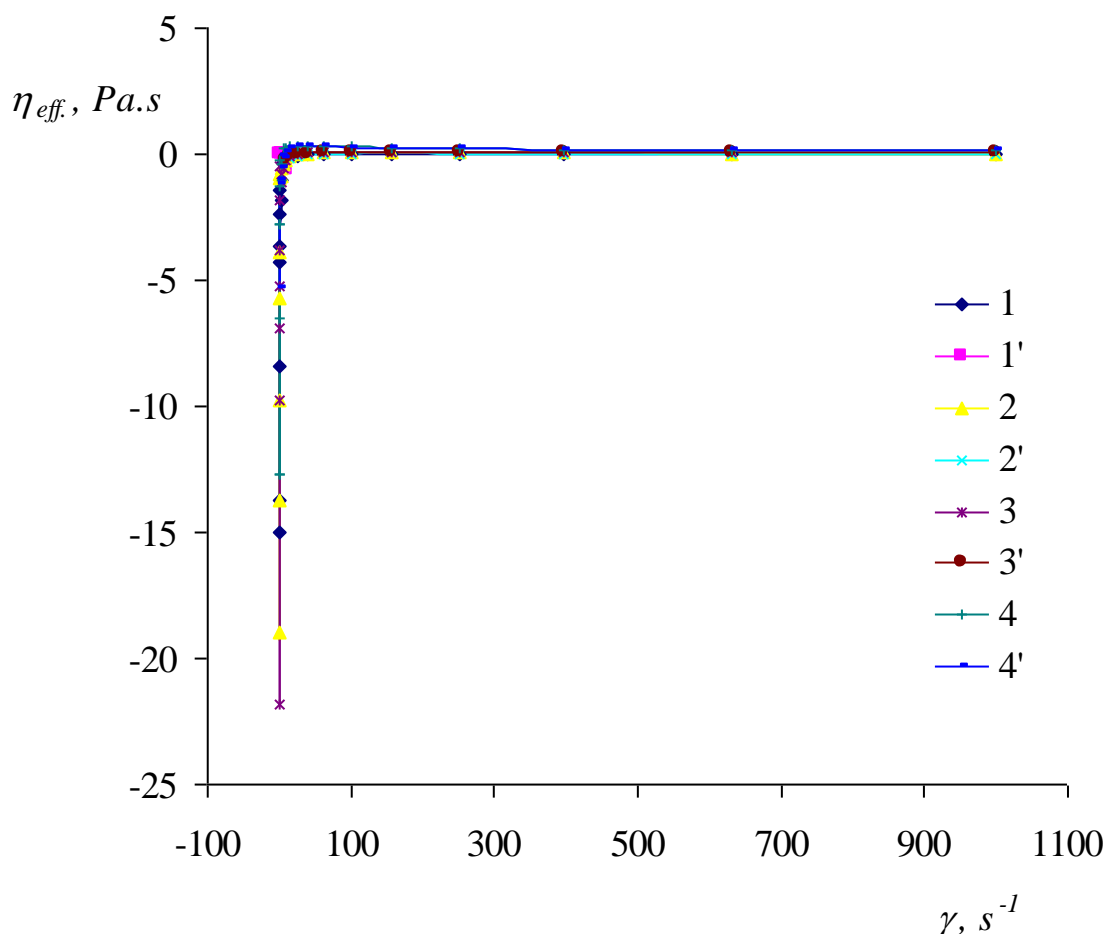
III. BOB. AMALIY QISM

3.1. Na –karboosimetilsellulozaning eritmaları reologiyasi.

Tadqiqotlar uchun suvda eruvchan polisaxaridlar tipik vakili bo'lgan, texnik maqsadlarga mo'ljallangan Na-KMS_{tex} va tozalangan tibbiy biologiya hamda farmatsevtika sohada qo'llanishga mo'ljallangan Na-KMS_{pure} namunalari tanlandi. Namunalarning reologik tadqiqotlari turli konsentratsiyalarda ($C = 0,4 \div 2 \%$) va haroratlarda ($T = 25 \div 80 \text{ }^\circ\text{C}$) MCR300 SN501453 qurilmasida olib borildi. Natijalar asosida turli konsentratsiyali eritmalarining effektiv qovushorligini (η_{eff}) tezlik gradientiga (γ) bog'lanish grafiklari tuzildi (2.1-2.2-rasm). Bunda tezlik gradientini oshib borishi va pasyib borishida effektiv qovushoqlik miqdorini nazorat qilindi. Grafiklardan ko'rinib turibdiki, tezlik gradientini kichik sohalarida $\gamma < 100 \text{ s}^{-1}$ effektiv qovushoqlikni barcha tanlangan konsentratsiyalar uchun keskin



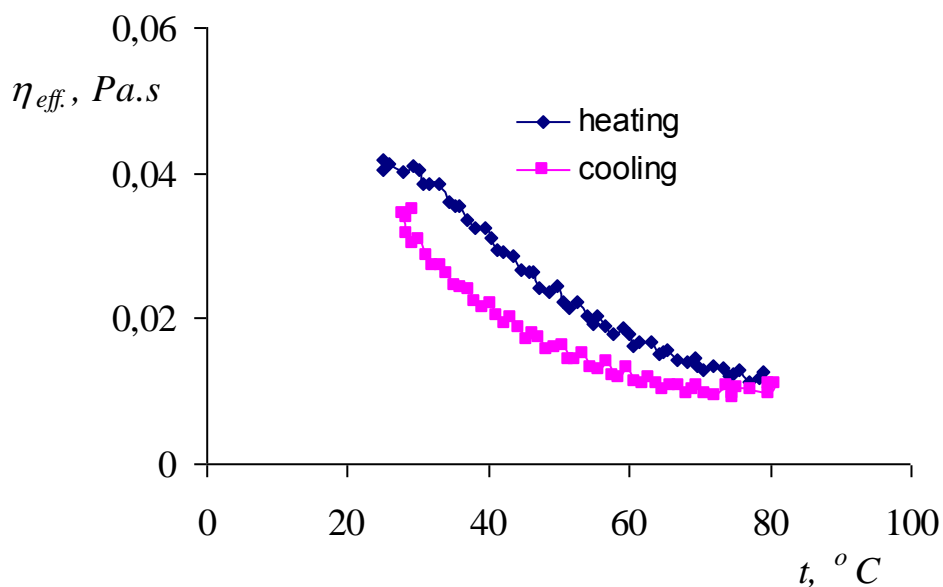
13-rasm. Turli konsentratsiyali Na-KMS_{tex} eritmasi uchun effektiv qovushoqlikni (η_{eff}) tezlik gradientiga (γ) bog'liqlik grafiklari: 1, 1' - $C = 0,5 \%$; 2, 2' - $C = 0,77 \%$; 3, 3' - $C = 1,01 \%$; 4, 4' - $C = 1,49 \%$.



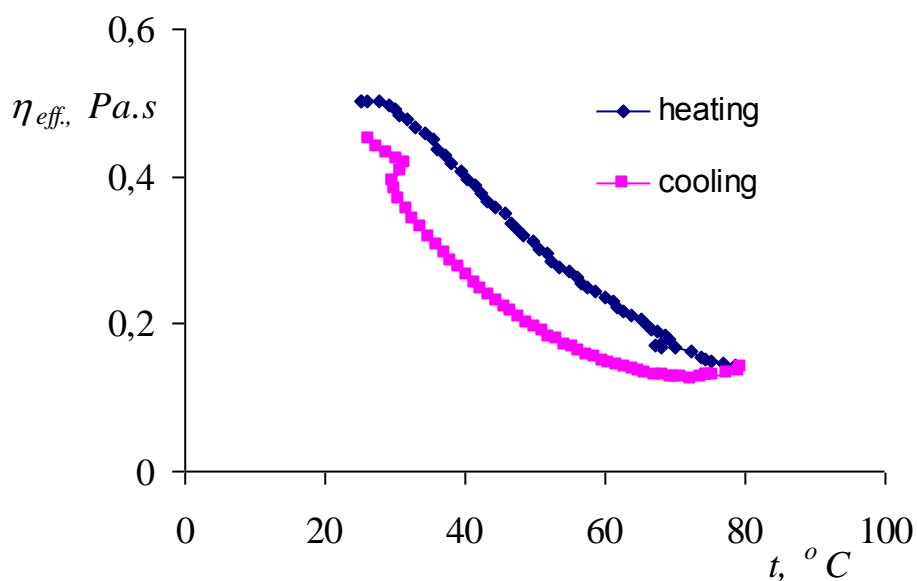
14rasm. Turli konsentratsiyali Na-KMS_{pure} eritmasi uchun effektiv qovushoqlikni (η_{eff}) tezlik gradientiga (γ) bog'liqlik grafiklari: 1, 1' – $C=0$, %; 2, 2' – $C=0,67$ %; 3, 3' – $C=0,94$ %; 4, 4' – $C=1,4$ %.

oshishi (pasayishi) hamda tezlik gradientini katta sohasida $\gamma > 100 \text{ s}^{-1}$ effektiv qovushoqlik deyarli o'zgarmasligi ($\eta_{eff} \approx \pm 0,2 \text{ Pa.s}$) kuzatildi. Bunda Na-KMS_{tex} nisbatan Na-KMS_{pure} uchun $\gamma < 100 \text{ s}^{-1}$ sohada effektiv qovushoqlik bir tartib katta miqdorlarda ($\eta_{eff} \approx 0$ dan -22 Pa.s gacha) pasayishi aniqlandi. Bunga sabab, tozalangan Na-KMS_{pure} namuna tarkibida erimaydigan gelsimon fazalar hosil qiladigan fraksiyalar mavjud emasligi bo'lib, ushu fraksiyalar odatda qovushoqlik oshiradi, ya'ni oquvshanlik susaytiradi. Umuman $\gamma > 100 \text{ s}^{-1}$ sohada η_{eff} oshishi siljish maydonida makromolekulyarning deformatsion tartiblanishi tufayli “dilatant” suyuqliklarga xos “reopeks” effektini namoyon qilishidir. Bunda effektlar polisaxaridlarda, masalan, kraxmalni suvli eritmasida kuzatiladi.

Namumalar reologik xossalariga, ya'ni effektiv qovushligiga haroratni ta'sirini quyidagi 2.3-2.4-rasmlarda ifodalangan. Bunda eritmalarni sovutish (cooling) va isitish (heating) jarayonlarida effektiv qovushoqlikni o'zgarishlari nazorat qilindi.



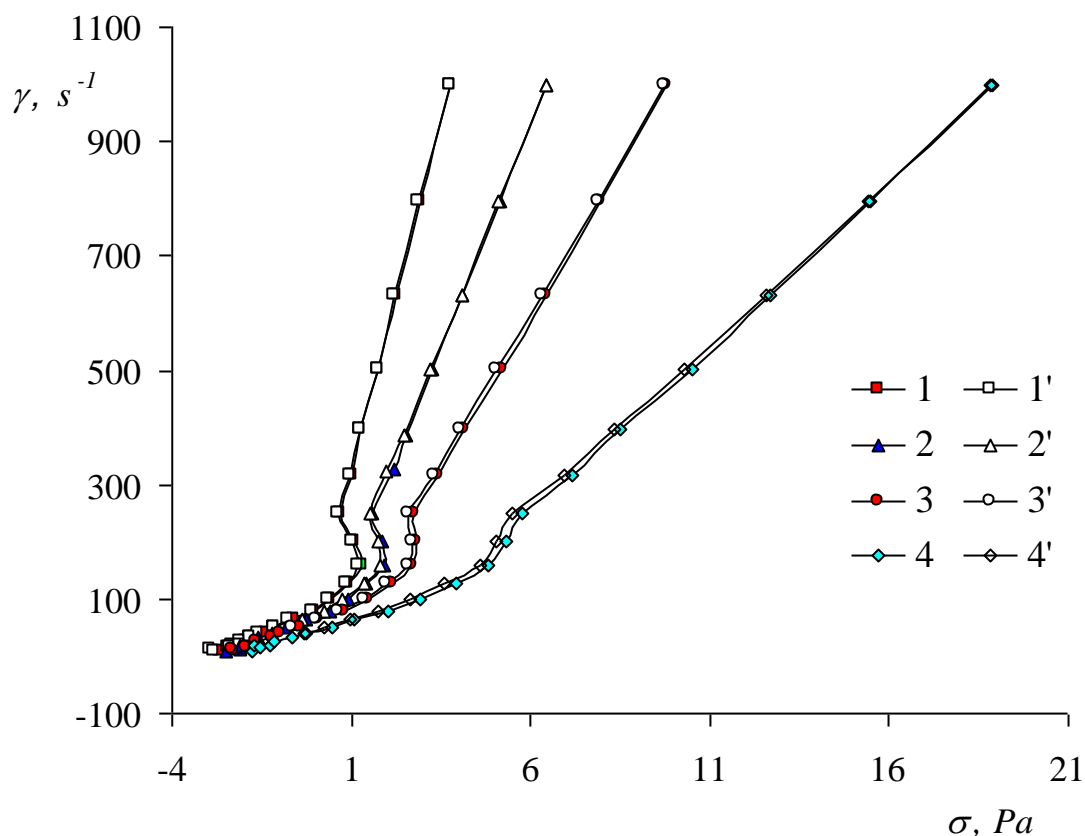
15-rasm. Na-KMS_{tex} eritmasi uchun effektiv qovushoqlikni (η_{eff}) haroratga (T) bog'liqlik grafigi: $\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$; $C = 1,9 \%$.



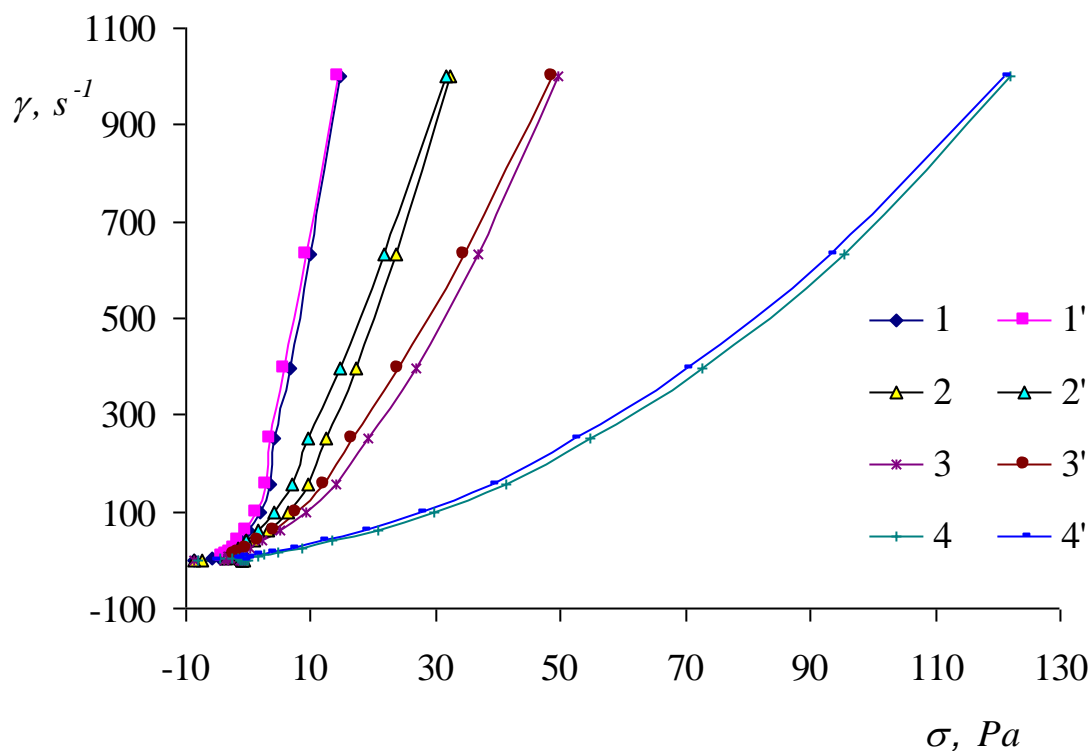
16-rasm. Na-KMS_{pure} eritmasi uchun effektiv qovushoqlikni (η_{eff}) haroratga (T) bog'liqlik grafigi: $\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$; $C = 2,0 \%$.

Har ikkala eritma namunalari uchun sovutish va isitish jarayonlarida effektiv qovushoqlikni o'zgarishlari orasida farqlar mavjud bo'lib, ular gisterezis halqasi ko'rishida namoyon bo'ldi. Bunday gisterezis halqasi Na-KMS_{pure} namunasi uchun nisbatan kattaroq bo'lib, bu holat ushbu namunani siljish maydonida strukturaviy o'zgarishlari nisbatan samaraliroq amalga olganligidan dalolat beradi. [40]

Strukturaviy o'zgarishlarni siljish maydoni oqimida amalga oshishi tezlik gradientini (γ) siljish kuchlanishiga (σ) bog'lanish grafiklarida orqali ifodalishi ularda ro'y beradigan jaryonlarni yaqqolroq kuzatish imkonini beradi. Shu bois 2.5-2.6-rasmlarda bunday ko'rinishdagi bog'lanish grafiklari keltirilgan. Siljish kuchlanishining $\sigma = 1 \div 6 \text{ Pa}$ sohasida anomal o'zgarish kuzatildi va bunday o'zgarish Na-KMS kabi polisaxaridlar uchun xos reologik effekt hisoblanadi.



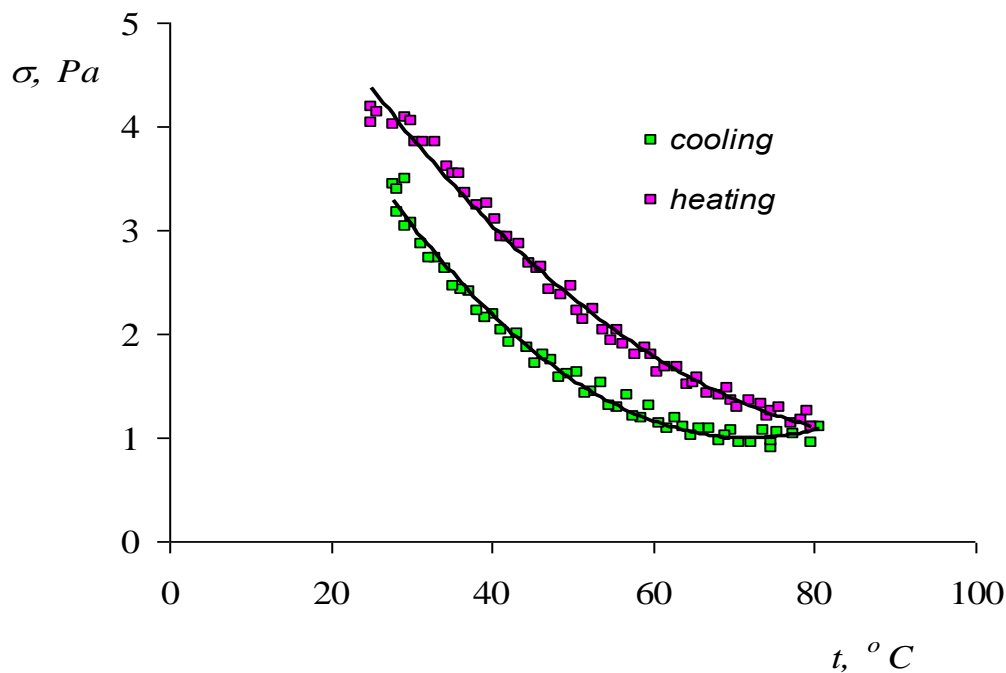
17rasm. Turli konsentratsiyali Na-KMS_{tex} eritmasi uchun tezlik gradientini (γ) siljish kuchlanishiga (σ) bog'liqlik grafiklari: 1, 1' - $C = 0,5 \%$; 2, 2' - $C = 0,77 \%$; 3, 3' - $C = 1,01 \%$; 4, 4' - $C = 1,49 \%$.



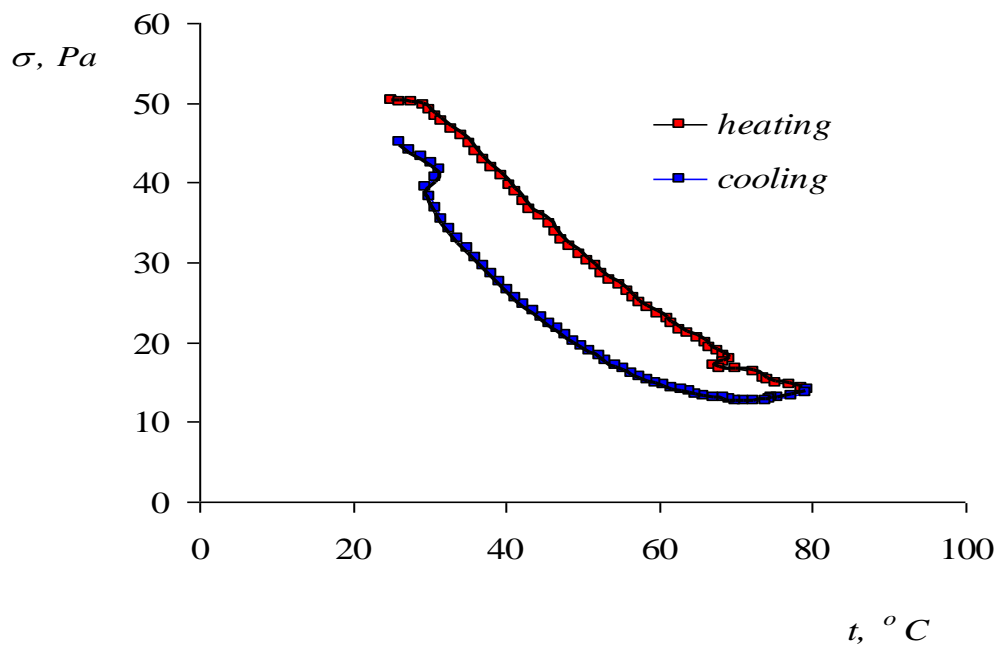
18-rasm. Turli konsentratsiyali Na-KMS_{pure} eritmasi uchun tezlik gradientini (γ) siljish kuchlanishiga (σ) bog'liqlik grafiklari: 1, 1' - $C = 0,4\%$; 2, 2' - $C = 0,67\%$; 3, 3' - $C = 0,94\%$; 4, 4' - $C = 1,4\%$.

Tadqiqotlar Na-KMS_{tex} namunasi Na-KMS_{pure} nisbatan yaqqol anomal effekt namoyon qilishi ko'rsatdi. Uning namoyon bo'lishi molekulyar zanjirlarni deformatsion tartiblanishi va ular orasida o'zaro ta'sirlanish tufayli strukturaviy tashkillanishidir. Tajribalarda anomal effektning konsentratsiyani oshishi bilan bartaraf etib borilishi kuzatildi. Demak, konsentratsiya oshishining molekulalararo ta'sirlashishlarni kuchaytrishi siljish maydoni oqimida anomal effektlarni namoyon bo'lishiga imkon bermas ekan.

Reologik tadqiqotlarda haroratning siljish kuchlanishiga ta'siri ham tavsifli hisoblanadi. Quyidagi 2.7-2.8-rasmlarda bunday bog'lanish grafiklari tadqiq etilayotgan namunalar uchun keltirilgan. Bu grafiklarda ham haroratni oshib va pasayib borishida kuchlanishining o'zgarishlari g'arigi o'rtasida farqlar kuzatilgan.



19-rasm. Na-KMS_{tex} eritmasi uchun sijish kuchlanishini (σ) haroratga (T) bog'liqlik grafigi: $\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$; $C = 1,9 \%$.



20-rasm. Na-KMS_{pure} eritmasi uchun sijish kuchlanishini (σ) haroratga (T) bog'liqlik grafigi: $\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$; $C = 2,0 \%$.

Bu holat ham gisterezis effekti bo'lib, siljish maydonida tartiblanish orqali strukturaviy shakllanishlarni haroratga bog'liq tarzda turlicha bo'lishini ko'rsatgan.

2.3. Xitozan va karbokdsilmetilselyulozaning ikki detektorli eksklyuzion xromotografiyasi

XTZ va NaKMSning sanoat namunalarining xromotografik xossalari va elyutsion xossasi ikkidetektorli eksklyuzion suyuqlik xromotografiya usuli orqali tadqiq etib chiqiladi. Lazer nurining ko'p burchakli tarqalish detektoridan va refraktometrik detekorning ishlatilishi tekshirilayotgan polimerning nafaqat molikulyar massasi qiymatining aniqligini, balki suv-tuzli erituvchilarga molikulalararo o'zaro ta'siri paydo bo'lish darajasiga sifatli baho berishni ta'minlanishi ko'rsatiladi. Oxirgi o'n yillikda eksklyuzion suyuqlik xromotografiya yuqori effektli sorbentlardan kompleks foydalanish va xromotografik tahlilga berilgan ro'yhatga oladigan qurilmalar tufayli polisaxaridlarning molikulyar massasi va lazer nurinig kop'burchakli, refraktometrik va vizkazometrik detektorlar.

Ma'lumki eksklyuzion suyuqlik xromotografiyaga ikkidetektor yordami bilan lazer nurining ko'p burchakli tarqalishi va refraktometrlar o'rtacha molikulyar masalarining absolyut ifodasi (M_w, M_n, M_z) va makromolikular inertsiyal radiusi (R_g) shuningdek makromolikularning agregat holati (qattiq, suyuq, gaz) va assotsiatsiyasining sifatli namoyon bo'lishini, yopishqoqligi birga detekorning qo'shilishi va xromotografik tahlilga bir vaqtning o'zida uch detektdordan foydalanish shunday muhim Mark-Kun- Xaunig tenglamasidagi kabi polimer molikulalarining fizik-kimyoviy ko'satkichlarini (parametrlarini) va polimerning o'ziga xos yopishqoqligini tadqiq etilayitgan tizimda polimer- erituvchi (1,2,4,6,7.) imkon beradi. Ilgari biz (10)⁶ o'rtacha molikulyar massani selluloza sulfatining va Na-KMSni aniqlashda eksklyuzion suyuqlik xromotografiya usuli polimerli sorbentdan PSS suprema (FRG) suv tuzli eluyentga universal kolibrolda ishlatish tasvirlab o'ta oladi.

Haqiqiy ishning ajralib turadigan ustunligi Na KMS va XTZ sanoat namunalarini tahlil qilishda ikki detektor ishlatilishidir, bunda bir detektor lazer nurining ko'p burchakli tarqalishidir. [41]

Tajribani bajarish.

Eksklyuzion suyuqlik xromotografiyani Merk- Hitachi L – 6000A plunterli nasosdan, shodeks Pl -101 refraktometrik detektor, DAWN HSP lazer nurini ko'pburchakli tarqatuvchi detektor, Watt Technolgiy (SSHA) Rheodine 2104 probali qo'l intektori, elyuent depozatori va 25⁰li PL Aquagel – OHMixed xromotografik karnaylar ketma-ket ulangan. Har karnaylarning ichki diametri va uzunligi 300 va 7.5mm. elyuent sifatida suvli eritma NaCl 0.1mol/l li qilishi kiritilayotgan sinovning hajmi 100mkl. Elyuent uzatishning hajmiy tezligi 60ml/soat.

Polimer eritmalarning xromotografik karnayga yuborishdan avval oralig'i 0.22mkm bo'lgan filtirdan o'tkaziladi. Namunalarni Lazer nurining ko'p burchakli tarqalish yordamida 632.8nm uzunlikdagi to'lqinda amalga oshiriladi.

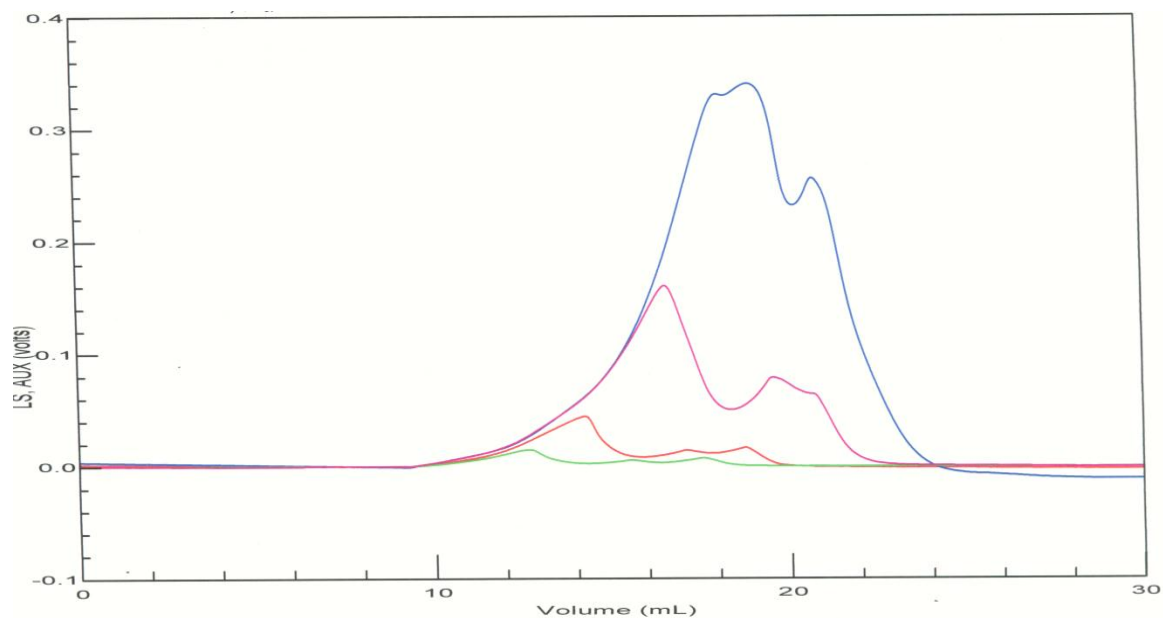
NaKMS eksperimenti suvli 0.1M NaCl eritmasidagi sinish ko'satkichi 0.147ga teng (9.11). Na KMS namunalari taxlil uchun „Karbonam“ 000dan yetkazilgan

Namunalarni bo'yicha natijalarni muhokama qilish.

Ma'lumki, sellulozanong suvda eruvchi polioefirlari, Na KMS kabilar suvli eritmalarda polielektrolit xossalarini namoyon qiladi. Eksklyuzion suyuqlik xromotografiyada polielektrolit effektlar (V_R) hajmda to'plangan konsentratsion bog'liqlik ko'rinishida va xromotogrammalar assometriyasi ko'rinishida, yani gausi taqsimotining xromotografik forma cho'qqisidan qochishi 1-rasmda 0.1; 0.5; 2,5; 5mg/ml suvda sinash uchun topilgan konsentratsiya orqali olingan NaKMS ning o'rindosh gel – xromotogramma va $M_m=4.8 \cdot 10^4$ ko'rsatilgan.

Rasmdan gel- xromotogramaning assimetrik profile va multimodal taqsimoti ko'rinib turibdi.

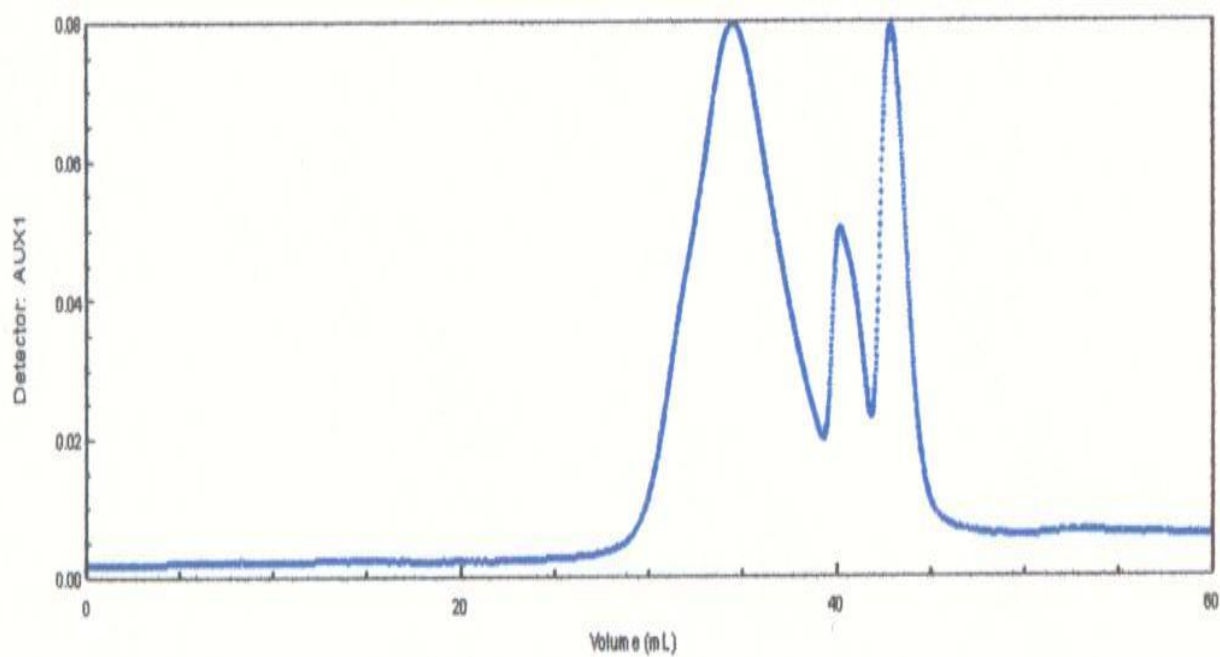
Birinchi cho'qqidagi V_R =kamayishi yuborilayotgan konsentratsiya kamaytirilishi berilgan xromotografik sistemada polielektrolit bo'rtish effekti borligi sezish mumkin.



21-rasm: tekshirishga yuborilgan turli konsentratsiyasida (aralashmasida) olingan Na-KMS ning o'rindosh gel – xromotogrammasi: Elyuent: H₂O.

PL Aqvagel – OH Mixed – ikki xromotografik karnayli tizim elyuent sifatida

0.1mol/l konsentratsiyaga ega NaCl suv – tuzli eritmasini ishlatish ko'rsatilgan effektни butnlay yo'qotadi (bo'g'adi) va oqibatda namunaning gel-xromotogrammasi gaus formasini oladi. (21-rasm)



22-rasm. Polieliktrolitik bo'rtish effekti bo'lmaganda olingan Na KMS ning gel – xromotogrammasi : suvli eritma 0.1M NaCl.

Na-KMS ning eluytsion harakatiga erituvchi tabiatining ta'sirini aniqlash maqsadida elyuent sifatida NaN_3 , NaCl , NaNO_3 lari bo'lgan suvda 1mol/l konsentratsiyasida o'tkaziladi.

(8)da aniqlanganday 0.1M NaNO_3 da eksklyuzion suyuqlik xromotografiya yordamida NaKMS tahlili yuborilayotgan eritma molikulalararo o'zaro harakatini natijasida paydo bo'lgan assotsiatlarning kam miqdoridagi ishtiroki bilan murakkablashtirilgan.

Bunday makromolikula agaregat holatini yo'qotish uchun bu ishning avtorlari dastlab suvda Na-KMS eritmasini tayyorlashni, so'ngra esa polimer eritmasiga talab etilayotgan miqdorda NaNO_3 qo'shishni taklif etadilar.

Biz ish bilan birga NaNO_3 VA NaN_3 elyutsitli NaKMS eklyuzion suyuqlik xromotografiyasida o'lshash ma'lumotlar oldik.

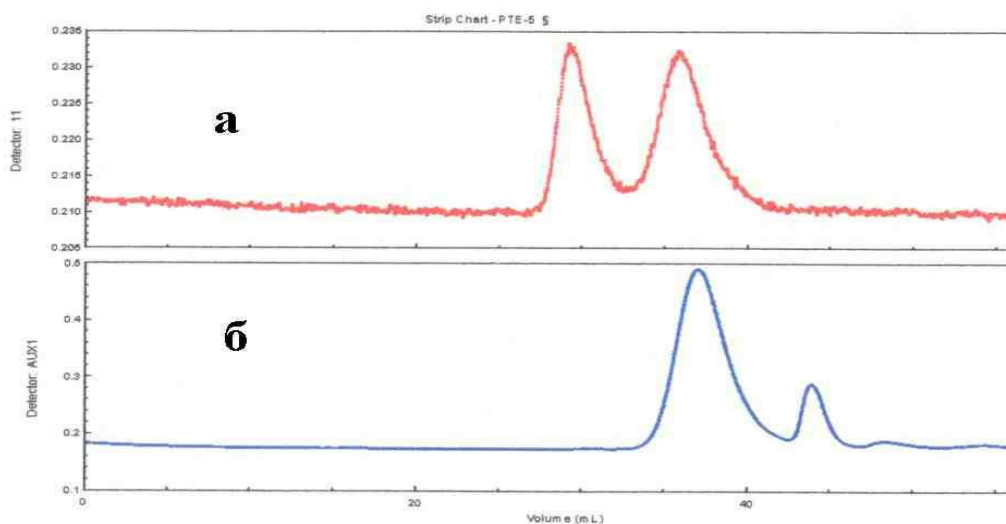
Lazer nurining ko'p burchakli tarqalishi detektori

22-rasmda lazer nurining ko'p burchakli tarqalishi (a) va refraktometrdan foydalanib hosil qilingan Na KMS $M_w=2,18 \cdot 10^4$ gel-xromotogrammasi ko'rsatilgan. [37]

Lazer nurining ko'p burchakli tarqalishi (a) va refraktometr (b) yordamida olingan.

Elyuent : suvli eritma 0.1M NaNO₃.

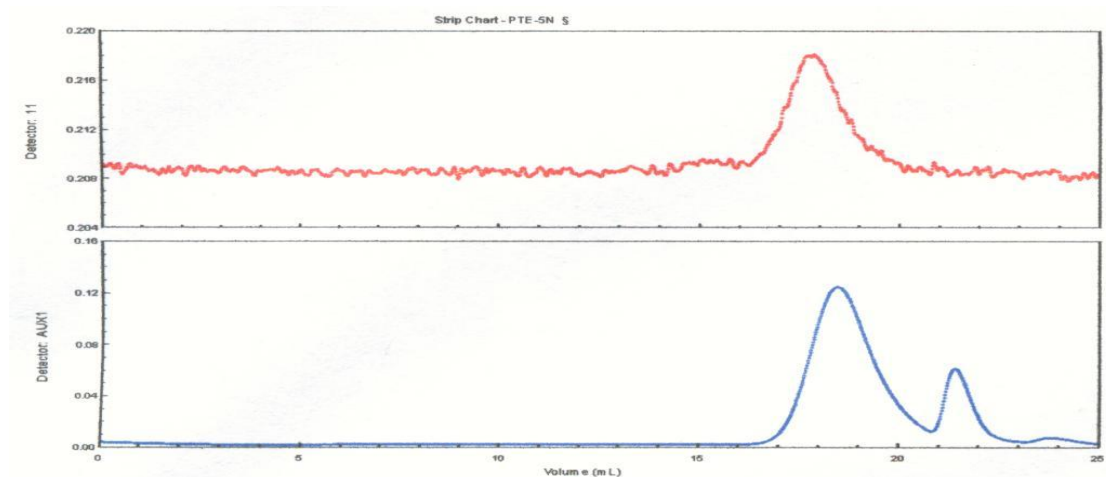
Rasmdan ko'rinib turibdiki, lazer nurining ko'p burchakli tarqalish detektori 2ta xromotografik cho'qqini ro'yhatga olayapti .



(23-rasm a) ulardan birinchisi asosiy cho'qqidan ajralib turadi , bu esa eritmada Na KMS ning kam miqdordagi assotsiatlari borligi haqida dalolat beradi. Lazer nurining ko'p burchakli tarqalish detektori eritmadagi katta hajmdagi makromolikulalar uchun yuqori sezuvchan hisoblanadi va hosil

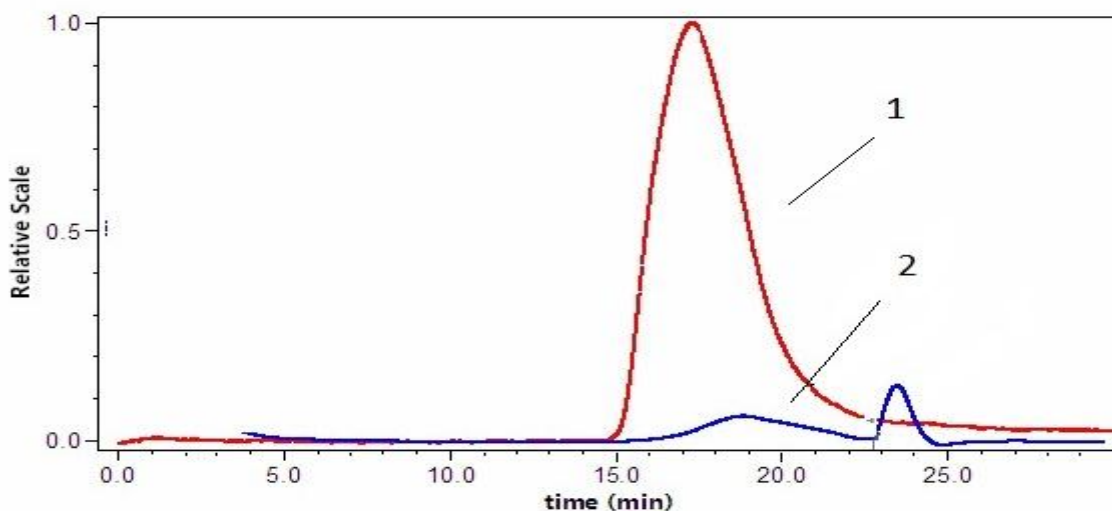
bo'lgan assotsiatlarning oz miqdorini ro'yhatga oladi, bu vaqtda refraktometr bunday makromolikulalararo o'zaro ta'sirlarga sezgir emas . 0.1M NaNO₃da ham shunday natijalar olingan. Biroq suvli eritmaning elyuenti sifatida 0.1M NaCl ishlatilganda birinchi cho'qqi yo'qoladi (10-rasm).

Bu berilgan elyuntda molikulararo assotsiatsiyalar yo'li deb xulosa qilishimiz mumkin.

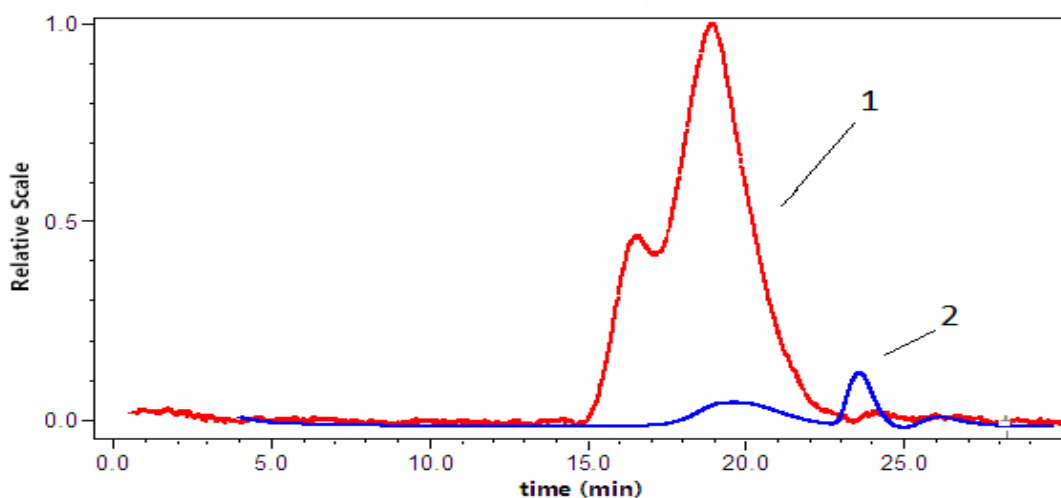


23-rasm. Na - KMS Gel – xromotogrammasi .

Elyuent : suvli eritma 0.1M NaCl, 0.15M AcOH +0.1M NaAcOH aralashmada xitozanning uch namunasini xromotografiya qilganda biz tomonimizdan unimodal va bimodal xromotogrammalar topildi. (5-6 – rasmlar)



24-rasm. Xitozan - Co(II) namunali gel – xromotogramma kompleks (5-1) lazer nurining ko'p burchakli tarqalish yordamida olingan (egri 1) va refraktometrik chiziq detektorda (egri chiziq 2) 5-rasmda ko'rinib turgandek xitozan - Co(II) kompleks 5:1 xromotogrammasi unimodal molikulyar – massa taqsimiga ega , bu esa polimer – erituvchi - sorbent sistemada molekulararo entalp o'zaro ta'sir yo'qligidan dalolat beradi.



24 – rasm. Askorbat xitozan namunasining gel – xromotogrammasi , 5-rasmdagi sharoitda .

6-rasmdan (egri chiziq 1) askorbat xitozan eritmasida kam miqdordsagi agregat holatdagi tog'risida dalolat beruvchi bimodal xromotogrammaning hosil bo'lishi ko'rinib turibdi lazer nurining ko'p burchakli tarqalish detektorli polimer eritmalaridagi molikulalarning agregatsiyasi va assotsiatsiyasiga juda sezgirligini eslatamiz.

Keyingi tahlil va molikulyar massa ko'rsatkichlarini aniqlashni 0.1 M NaCl ning suv- tuzli eritmasida o'tkazildi.

Pastda jadvalda ikki detektorli eksklyuzion suyuqlik xromotografiyasi yordamida olingan xitozan va uning hosilalarining molikulyar massa ko'rsatkichlari keltirilgan.

№	Название	$M_z \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w / M_n	$R_g, \text{нм}$
7	Комплекс Хитозан:СО (5:1)	502.6	186.4	54.03	3.45	32,7
8	Аскорбатхитозан	30.59	28.52	26.67	1.07	-
9	Хитозан	10.17	9.16	8.20	1.12	-

Jadvaldan kompleks xitozan : СО (5:1), askarbat xitozan va №9 xitozanga qaraganda katta molikulyar massa va yuqori polidisperslikka egaligini ($M_w/M_n= 3.45$) ko'rish mumkin.

Shunday qilib, seluloza va xitozan efirlarining elyutsion tavsifini tadqiq etishning eksklyuzion suyuqlik xromotografiya usuli ko'rsatadiki, NaN_3 va NaNO_3 suvli eritmasida Na-KMS namunalari molikulyar assotsiat yoki agregatlarning qisman hosil bo'lishi, 0.1M NaCl eritmasida bunday narsalar hosil bo'lmaydi. Eksklyuzion suyuqlik xromotografiyada Na KMS molikulyar ko'rsatkichlari tahlili uchun ko'proq mos keladigan suvli eritma 0.1M NaCl dir. Xitozan va uning hosilari tahlilidagi eksklyuzion suyuqlik xromotografiya uchun mos erituvchi 0.15M AcOH +0.1MNaAcOH dir.

3.3 Na-KMS va xitozan asosidagi polikompleksni olish

Polielektrolit komplekslar xossalari PEK ishlab chiqarishda faollashtirish uchun ularni fizik va kimyoviy xossalari xaqida batafsil ma'lumotlar talab etiladi. Olib borilgan tadqiqotlar PEK xossalarini bir tomondan ular tarkibidagi polielektrolit komponentlar xossalari orqali ikkinchi tomondan polimer zanjirlarini makromolekulyar bosqichda tahsirlashuvi va aralashishi natijasi orqali ifodalanadi. Umumiy xolatda odatda PEK ni o'ziga xos xususiyatlari ulardagi gidrofil-gidrofob balans mavjudligiga bog'liq. Uni oson o'zgartirish mumkin, PEK tarkibini va

ularni xosil bo'lishi sharoitlarini o'zgartirish orqali PEK ning o'zgartirish mumkin bo'lgan xossalari quyidagilar kiradi:

- Stexiometrik PEK oddiy organik va anorganik erituvchilarda erimasligi suv va elektrolitlar yordamida klastifisirlanishi yuqori, lekin chegaralangan suv yutishi:

- Materiallarni shaffofligi.

- Ionlarni selektiv sorbsiyasi va ion almashinishi xossalari.

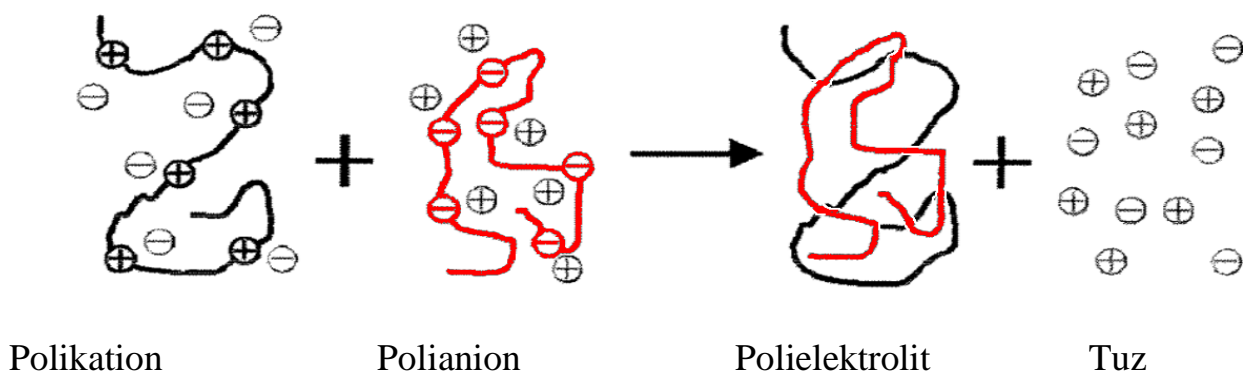
-Spesifik elektrik xossalari: yuqori dielektrik konstanta va dielektrik yo'qotishlar faktori materiallarni namligiga va undagi ionlarni miqdoriga bog'liq bo'ladi.

-O'ziga xos tashuvchilik xususiyati yuqori suv o'tkazuvchanligi elektrolitlar va suvda eriydigan makroqo'shimchalarni eritmadan makrokomponentlari o'tkazmaydi.

-Kuchli antikoagulyasion xossasi PEK xossasi asosidagi materiallar past chidamliligi va barqarorligi bilan ajralib turadi. PEK mexanik xossalarga tahsir etuvchi asosiy omil bo'lib materiallar tarkibidagi suvni tugallashdir.

Polielektrolitlar bir qancha ion yoki ion guruxlaridan iborat va eng asosiysi suvda eriydigan zaryadlangan makromolekulalardir. Ma'lum muxitli eritmada polielektrolitning ion guruxlari qarama-qarshi zaryadlangan poliionlarga va bir necha kichik ionlarga dissotsilanadi xamda elektroneytrallikni saqlagan xolda makromolekulaning takrorlanuvchi qismlarida zaryadni neytrallashga yo'nalgan qarama-qarshi ionlarga tayanadi.

Polimer kompleks xosil bo'lishi.



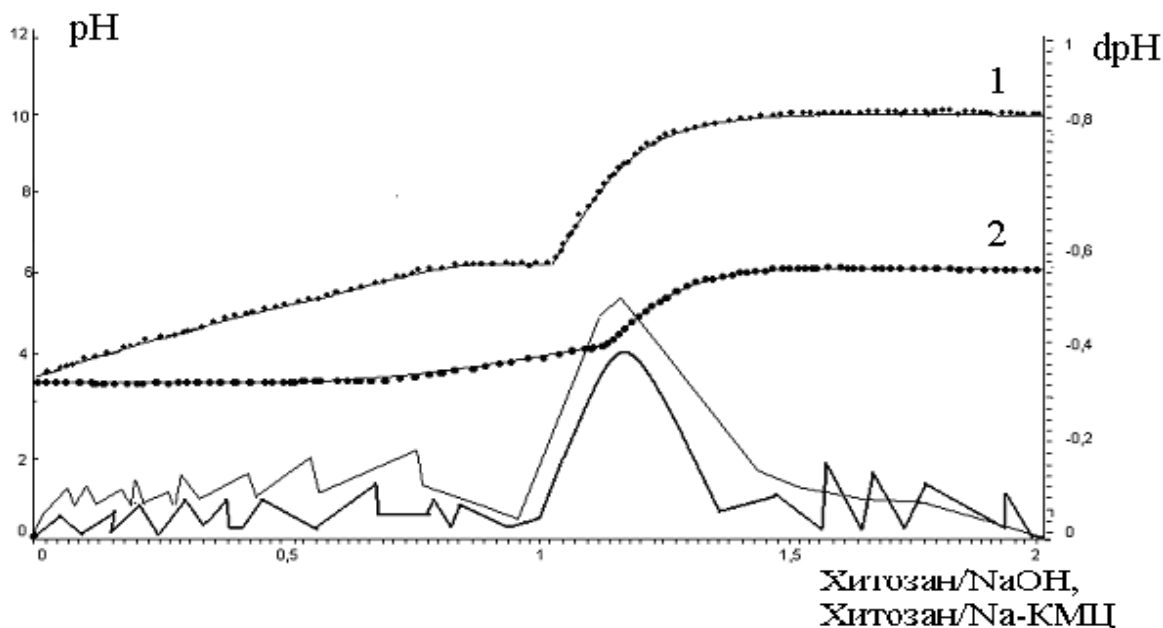
Polielektrolitlar manfiy zaryadlangan (polianion, polikislota) yoki musbat zaryadlangan (polikation, poliasos) yoki bo'lmasa xam musbat xam manfiy zaryadlangan (poliamfolitlar) bo'lishi mumkin.

Ma'lumki, bir atomli kislota va asosda titremetrik taxlil qilish molekulalar miqdorini aniqlash imkonini beradi. Shu prinsip asosida poliiondagi zaryadlar miqdori va o'zaro ta'sirini o'rganishda qo'llash mumkin deb xisoblaymiz. Chunki agar polielektrolditlardagi zaryadlar stexiometrik tahsirlashsa, ushbu titremetrik grafikda xuddi quyi molekulalardagi kabi namoyon bo'ladi. [43]

Xitozan va Na-KMTS sistemasini ta'sirlashish tabiatini o'rganish uchun potentsiometrik tahlil olib borildi. Ushbu tahlil o'zaro tahsirlashayotgan makromolekulalarning tahsir mexanizmini elektrostatik tabiatga ega ekanligini tasdiqlash uchun amalga oshirilgan. Potentsiometrik titrlash aloxida polimerlarni quyimolekulyar elektrolitlar bilan xamda o'zaro polielektrolitlar bir-biri bilan titrlandi. Qo'llanilgan polielektrolitlarning ayrim xossalari yuqoridagi jadvalda keltirilgan. Xitozanni suvda eruvchan namunasini olish uchun uning gidroxloridli tuzi ishlatilgan.

8-jadval

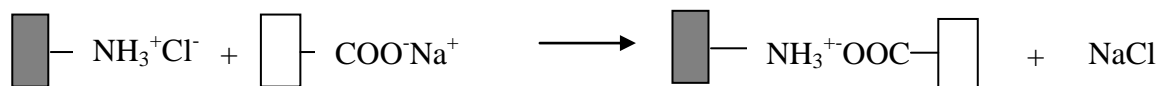
Polielektrolit	Maxsulot	Namligi (%)	Almashinish darajasi	Atsetillanish darajasi (%)	Molekulyar massa (g/molg')
Xitozan	Fluka, Germaniya	9,90		85	100000
Na-KMTS	AO «Karbonam»	7,20	0,81		120000



- 1 - Хитозанни 0,1N NaOH билан титрланиш эгриси.
 2 - Хитозанни Na-КМЦ билан титрланиш эгриси.

25- rasm

Dastlab polimerlar Quyimolekulyar asos va kislota bilan titrlab olindi. Titrlash jarayoni muxitni pH ko'rsatkichi bilan komponentlarning molyar nisbatlari bog'liqlik funksiyasi grafiki sifatida aks ettirildi. Xitozanni 0,1N NaOH bilan Na-KMPS 0,1N HCl bilan titrlash egrisi quyimolekulyar qarama-qarshi ionlar va polimerning muayyan stexiometrik tartibda elektrostatik tahsirlanishdan dalolat beradi. Xitozan eritmasi Na-KMPS bilan titrlanganda potentsiometrik bog'liqlikning maksimum orqali quyimolekulyar elektrolitlar singari shu nuqtadan o'tishi xitozan/Na-KMPS tizimida xam elektrostatik tahsir mavjud bo'lib 1:1 stexiometrik nisbatda ta'sirlashar ekan. Ta'sirlashish sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin.



Stexiometrik va tartibli ta'sirlashadigan polielektrolitlar o'zaro barqaror va mexanik jihatdan mustahkam komplekslar hosil qiladi.

Polielektrolitlarning bunday ta'sirlashish xolati ko'plab polikation polianion tizimlarda xam tasdiqlangan va bu polimer tizimlari nanofiltratsiya membranalari sifatida samarali qo'llanilmoqdada, demak bunday amaliy istiqbolga xitozan/Na-KMS polimer tizimi xam ega bo'ladi deb aytish mumkin.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

Qo'shimcha adabiyotlar

1. I.A.Karimov O'zbekiston XXI asr bo'sag'asida. Toshkent. O'zbekiston: 1997 y. 217-bet.
2. Karimov I.A. O'zbekiston Respublikasi Konstitutsiyasining 22 yilli
- 3.
- 4.
5. 0 giga bag'ishlangan tantanali marosimdagi nutqi. 2013 yil 6 dekabr.
6. Karimov I.A. Bizning bosh maqsadimiz – jamiyatni demokratlashtirish va yangilash, mamlakatni modernizatsiya va isloh etishdir. O'zbekiston Respublikasi Oliy Majlisi Qonunchilik palatasi va Senatining qo'shma majlisidagi ma'ruza. –T., “Xalq so'zi” gazetasi, 2010 yil 29 yanvar'.

4. Karimov I.A. Yangilanish va barqaror taraqqiyot yo`lidan yanada izchil harakat qilish, xalqimiz uchun farovon turmush sharoiti yaratish asosiy vazifamizdir. //2006 yilda mamlakatni ijtimoiy-iqtisodiy rivojlantirish yakunlari va 2007 yilda iqtisodiy islohotlarni chuqurlashtirishning eng muhim ustuvor yo`nalishlariga baeishlangan Vazirlar Mahkamasi majlisidagi ma`ruza. – Namangan., “Namangan haqiqati” gazetasi, 2007 yil, 14 fevral'. 13(18281)-son.
- 6.N.Abdullaev. Xitozan va Na-KMTSni o'zaro kompleks xosil qilishni potentsiometrik tahlili // Iqtidorli yoshlar ilmiy jurnali, Namangan viloyat “Intellekt” mintaqaviy tadqiqotlar markazi. 2013 yil 1-son, 32-35 b.
- 7.N.Abdullaev. Xitin va xitozanning olinish uslublari va xom-ashyolari manbasi// Iqtidorli yoshlar ilmiy jurnali, Namangan viloyat “Intellekt” mintaqaviy tadqiqotlar markazi. 2013 yil 2-son, 13-16 b.
- 8.A.Boymirzaev, M.Kodirxonov, N.Abdullaev. Двухдетекторная эксклюзионная хроматография карбоксиметилцеллюлози и хитозана // NamDU ilmiy axborotlari, 2013 yil 2-son, 70-75 b.

9.N.Abdullaev. Xitozan xosilalarini tibbiyotda qo'llanishi // "XXI asr – intellektual avlod asri" shiori ostidagi ilmiy-amaliy konferentsiya materiallari to'plami, Namangan. 2014 yil 3-qism, 136-140 b.

10.N.Abdullaev. Polikompleks olishning zamonaviy usullari // "XXI asr – intellektual avlod asri" shiori ostidagi ilmiy-amaliy konferentsiya materiallari to'plami, Namangan. 2014 yil 3-qism, 143-147 b.

ASOSIY ADABIYOTLAR

1.M.Askarov, O.YOrieV, N.YOdgorov "Polimerlar fizikasi va ximiyasi" Toshkent, O'Qituvchi, 1993

2.A.A. Geller, V.E.Geller "Tola hosil qiluvchi polimerlarning fizikasi-ximiyasidan qo'llanma", Toshkent, O'Qituvchi

3.G.P.Andrianova, D.A.Kutsidi, I.SSHestakova, A.A.Kos'yanova "Ximiya i fizika visokomolekulyarnix soedineniy v proizvodstve iskusstvennoy koji, koji i mexa", M. Legprombitizdat, 1987. 15-19 b.

4.Кабанов В.А. // Высокомолекул. соед. А. 1994. Т. 36, № 2, с. 183.

5.Philipp B., Linow K.-J., Dautzenberg H. // Acta chim. hung. 1984. V. 117, № 1, p. 67.

6..Dautzenberg H., Rother G., Linow K.-J., Philipp B. // Acta polym. 1988. V. 39, № 4, p. 157.

7.Кетц И., Филипп Б., Кудайбергенов С., Сигитов В., Бектуров Е. // Изв. АН КазССР. Сер. Хим. 1989, № 3, с. 54.

8.Kotz J., Ebert A., Kunze J., Philipp B., Lindberg J., Soljamo K. // Macromol. Chem. 1990. V. 191, № 3, p. 651.

9.Dautzenberg H. // Macromolecules. 1997. V. 30, № 25, p. 7810.

10.Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.// Высокомолекул. соед. А. 1994. Т. 36, № 2, с. 223.

11. Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолекул. соед. А. 1994. Т. 36, № 2, с. 241.

12. Kabanov A.V., Sergeev V.G., Foster M.S., Kasaikin V.A., Levashov A.V., Kabanov V.A. // *Macromolecules*. 1995. V. 28, № 10, p. 3657.
13. Кабанов А.В., Кабанов В.А. // *Высоком. соед. А*. 1994. Т. 36, № 2, с. 198.
14. Карабанова В.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // *Высокомолекул. соед. А–Б*. 1995. Т. 37, № 11, с. 1861.
15. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. // *Вестн. АН КазССР*. 1989, № 10, с. 43.
16. Bimendina L.A., Iskaraeva S.B., Kudaibergenov S.E., Bekturov E.A. // *Polym. News*. 1997. V. 22, № 1, p. 43.
17. Бектуров Е.А. // *Изв. АН КазССР. Сер. Хим.* 1991, № 6, с. 38.
18. Бектуров Е.А. // *Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. Интерполимерные комплексы*. Рига. 1989, с. 147.
19. Кудайбергенов С.Е., Нуркеева З.С., Мун Г.А., Хуторянский В.В. // *Высокомолекул. соед. А*. 1998. Т. 40, № 10, с. 1541.
20. Смирнова Н.Н., Федотов Ю.А., Кирш Ю.Э. // *Крит. технол. Мембраны*. 2000, № 8, с. 17.
21. Bromberg L.E., Eltsefon B.S. // *Proc. Int. Symp. on Membranes and Membrane Separ. Proceses*. Torun, 1989, p. 345.
22. Tsuchida E., Abe K. // *Development in ionic polymers*. London, New York, 1983, p. 191
23. Philipp B., Kotz I., Linow K.I., Dautzenberg H. // *Polym. News*. 1991. V. 16, № 4. p. 106.
24. Dragan S., Cristea M., Luca C., Simionescu B. // *J. Polym. Sci. A*. 1996. V. 34, № 17, p. 3485.
25. Hara M., Nakajima A. // *J. Polym. Sci. B*. 1989. V. 27, № 5, p. 1043.
26. Hirai Y., Nakajima T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. V. 37, № 8, p. 2275.
27. Abe K. // *Кагаку коге = Chem. Ind. (Japan)*. 1990. V. 41, № 4, p. 343.
28. Abe K. // *Kobunshi (Japan)*. 1987. V. 36, № 11, p. 794.
29. Dautzenberg H., Kotz J., Linow K.-J., Rother G. // *MACRO 87: 31st IUPAC Macromol. Symp. Merseburg*. 1987. *Abstr. Book. Microsymp. 4. Microsymp. 5. S.* 1, p. 73.

30. Скорикова Е.Е., Калюжная Р.И., Вихорева Г.Л., Гальбрайт Л.С., Котова С.Л., Агеев Е.П., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолекул. соед. А. 1996. Т. 38, № 1, с. 61.
31. Газизов А.Д., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. // Наука Кубани. 2000, № 5, с. 145.
32. Жумадилова Г.Т., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е. // Наука Кубани. 2000, № 5, с. 49.
33. Jacob E.-M., Schwarz H.-H., Paul D. // Proc. Int. Symp. Leipzig, 1988, p. 1988.
34. Мидзутани Юнио, Соде Тосикацу, Дэо Танаси, Нисимура Масакацу, Асада Хидэдзи. Пат. 57-8819 Япония. 1982.
35. Nakajima A., Shinoda K. // Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21, № 5, p. 1249.
36. Камияма Йосиясу, Йосиона Сэцуани, Нагакано Кэйсуки. Пат. 57-91107 Япония. 1982.
37. Dautzenberg H., Schuldt U., Lerche D., Woehlecke H., Ehwald R. // Membr. Sci. 1999. V. 162, № 1–2, p. 165.
38. Цуюмото Митио, Сугимото Масахино. Пат. 6091949 Япония. 1994.
39. P.H. Reneker and I. Chun (1996) Nanotechnol. 7:216-23
40. Torres-Giner, S.; Ocio, M.J; Lagaron, J.M. Development of active antimicrobial fiber based chitosan polysaccharide nanostructures using electrospinning. Eng.Life/Sci/2008, 8, 303-314.
41. Mohammad R.Kasaai, Joseph Arul, Gerald Charlet. Intrinsic viscosity-Molecular weight Relationship for chitosan. Journal of polymer science, Vol. 38 (2000), 2581-2598

Internet saytlari:

1. www.cemnet.ru
2. www.chan.kst.ru
3. www.macro.ru
4. www.science.support.ru
5. www.liteukr.csti.ru/nauka/o-pol/citam.