



ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ

БУХОРО ОЗИҚ-ОВҚАТ ВА ЕНГИЛ САНОАТ ТЕХНОЛОГИЯСИ ИНСТИТУТИ



"ЧАРМ, МЎЙНА ва ТЎҚИМАЧИЛИК САНОАТИ ТЕХНОЛОГИЯСИ"
КАФЕДРАСИ

5140900 - Касбий таълим "Тўқимачилик, енгил ва қоғоз
саноати буюмлари кимёвий технологияси"
йўналишидаги бакалаврлар учун

«ПОЛИМЕРЛАР ФИЗИКАСИ ВА КИМЁСИ» ФАНИДАН
МАЪРУЗАЛАР МАТНИ

БУХОРО – 2007

Маърузалар матни "Чарм мўйна ва тўқимачилик саноати технологияси"
кафедрасининг 5сон мажлис баёнида 2007 йил «12»декабрда кўриб чиқилди ва
нашрдан чиқаришга тавсия қилинди.

Тузувчи:

Садирова С.Н. - *"Чарм мўйна ва тўқимачилик саноати технологияси"*
кафедрасининг катта ўқитувчиси.

Тақризчилар:

Мавлонов Б.А. - *БухороДавлат Университети, «Умумий Киме»*
кафедраси доценти, т.ф.н.

Хайитов А.А. - *" Чарм, мўйна ва тўқимачилик саноати технологияси"*
кафедраси мудири, т.ф.н.

КИРИШ.

Полимер сўзи грекча, “полимерос” сўздан олинган бўлиб, (поли- кўп, мерос – узунлик), унинг маъноси – молекуласи жуда узун химиявий моддалар демакдир.

Юқори молекуляр бирикмалар хоссалари жиҳатидан паст молекуляр бирикмаларидан тубдан фарқ филади.

Одатда молекуляр оғирлиги 5000 дан бир неча миллионгача бўлган моддалар юқори молекуляр бирикмалар, ҳисобланади. Молекуляр оғирлиги 500 дан 5000 гача бўлган моддалар хоссалари жиҳатидан паст молекуляр бирикмаларга ҳам юқори молекуляр бирикмаларга ҳам ўхшамаганлиги учун расман олигомерлар деб аталади. Оддий куйи молекуляр моддаларнинг нисбий молекуляр массаси баъзангина 300-400 лар атрофида бўлади. Масалан, табиий каучукнинг нисбий массаси 70000 – 2500000 атрофида (сувнинг нисбий массаси 18 га тенг)

Юқори молекулали бирикмаларни алоҳида синф сифатида ўрганишнинг сабаби уларнинг алоҳида ҳолларда ажойиб хоссаларни намоён этиш билан биргаликда, халқ ҳўжалигининг турли соҳаларида кенг миқёсида қўлланишидир. Полимерлар кимёси ва саноати халқ ҳўжалигининг барча соҳаларига янги-янги кимёвий маҳсулот-тола, пластмасса, синтетик каучук, лок ва бўёқлар етказиб беради.

Полимерлар унчалик юқори бўлмаган ҳароратда, таркиби бузилмасдан бир неча чўзиш, бўкиш қобилятига эга. Уларнинг бу ҳолати юқори эластиклик хоссаси деб таърифланиб шишалар ва бошқа резина-техник буюмлар ишлаб чиқариш саноатида фойдаланилади.

Металлар 500-1500 С ҳароратида эрийди. Полимерлар улардан фарқли унчалик юқори бўлмаган ҳароратда (150-300 С) оқувчан ҳолатда ўтиш қобиляти туфайли улардан буюм тайёрлашни анча осонлашади.

Полимерлар тола ва парда (пленка) ҳосил қилиш қобилятига эгаким, бундай қобилят бошқа ҳеч фандай синфда учрамайди. Полимерларнинг бу қобиляти, улардан ҳар хил тола ва матолар, пардалар (пленка), сунъий чарм олиш имконини беради.

Полимерлар кичик зичликка яъни 1- 2 г/см.куб эга бўлиши билан бирга, уларнинг солиштира мустаҳкамлиги юқори бўлади. Уларнинг бундай хоссаси кичик массали юқори мустаҳкамликка эга буюмлар тайёрлаш имконини беради: масалан (авиа ва кемасозликда метал ўрнида ишлатилиши, учиш масофасини узайтиради).

Полимерлар юқори диэлектрик характерга эгадир. Шунинг учун ҳам улардан электроизоляциялаш материаллари тайёрланади.

Полимерлар келиб чиқишига қараб, табиий, сунъий ва синтетик полимерларга бўлинади. Табиий каучук ва ипак, пахта целлюлозаси, ҳайвонлар териси, жунлар – табиий полимерлар группасига киради. Синтетик каучуклар, кимёвий толалар, пластмассалар, жумладан полиэтилен, поливинилхлорид, нейлон, капрон ва бошқа оддий моддаларнинг бириктирилиши натижасида ҳосил қилинади, шунинг учун ҳам улар синтетик полимерлар группасини ташкил этади.

Юқори молекуляр бирикма молекуласининг массаси катта бўлганлиги учун молекулаларни *макромолекулалар* деб аталади. Кўпчилик юқори молекуляр бирикмаларнинг макромолекулалари кўп марта такрорланадиган бир хил таркибли

атомлар группаси – оддий бўғинлар – звенолардан тузилган бўлади. Масалан: табиий каучукнинг макромолекулаларини жуда кўп сондаги $-C_5H_8-$ таркибли оддий звенолар ташкил этади. Улар ўзаро кимёвий боғлар билан бирикиб полимерларни ҳосил қилади.

- $A-A-A-A-A$ – ёки $(-A-)_n$

бу ерда, A – такрорланувчи звено;

n – бўғинлар сони бўлиб, полимерланиш даражасини ифодалайди

Полимерларни ҳосил қиладиган куйи молекуляр моддаларни *мономерлар* дейилади (моно- бир демакдир).

МАЪРУЗА 1 .

МАЗУ: Полимерлар физикаси ва кимёси ҳақида тушунча.

РЕЖА:

1. Полимерларнинг ажойиб хоссалари ва уларнинг бошқа бирикмалардан фарқи.
2. Полимерларнинг тузилиши ва номланиши.
3. Полимерларни синфлаш.
4. Полимерларнинг молекуляр массаси ва полидисперслиги.
5. Ўртача рақамли ва ўртача массали молекуляр масса, уларни аниқлаш усуллари.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР:

1. М.Аскарров, О.Ёриев, Н.Ёдгоров "Полимерлар физикаси ва химияси" Тошкент, Ўқитувчи, 1993, 352 бет, 3-21 бетлар
2. А.А. Геллер, В.Э.Геллер " Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг физикаси-химиясидан қўлланма" , Тошкент, Ўқитувчи 1983, 200 бет, 5-58 бетлар.

МАКРОМОЛЕКУЛА ЗАНЖИРИНИНГ ТУЗИЛИШИ ПОЛИМЕРЛАР ХИМИЯСИНИНГ АСОСИИ ТУШУНЧАЛАРИ

Бир хил таркибли мономерлардан ҳосил буладиган макромолекулани *гомополимерлар* дейилади.

Полимер ҳосил булишида турли хил мономерлар иштирок этса, турли таркибли звенолар куп марта такрорланса, бундай полимерларни *сополимерлар* дейилади. Масалан, таркиби турлича булган мономер звеноларни A, B, C деб ифодаласак, улардан ҳосил булган сополимерларнинг тузилиши куйидагича булади:

$-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-$

ёки

$-A-B-C-A-B-C-A-B-C-$

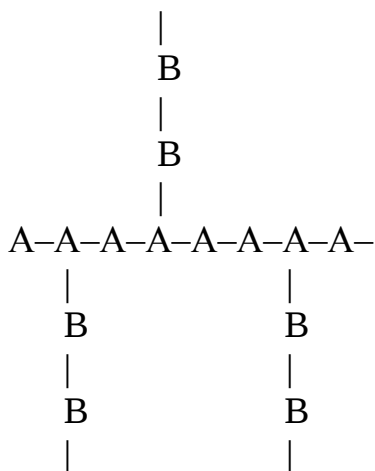
Сополимер макромолекуласида куп марта кайтариладиган звенолар жойланишининг кетма-кетлиги тартибсиз булса, бундай сополимер *статик сополимер* деб аталади.

Баъзи сополимерлар макромолекуласида мономер звенолари батартиб жойлашган булади.

Масалан: $-A-A-A-B-B-B-A-A-A-$

Бундай сополимерлар *блок* сополимерлар дейилади.

Макромолекулани асосий занжирига иккинчи бирор-бир мономер звенолари қуйидагича боғланган бўлса, бундай сополимерларга *пайванд сополимерлар* дейилади.

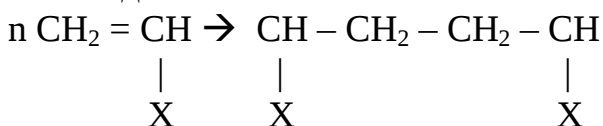


Макромолекулада ёнма-ён жойлашган мономер звенолари бир-бирига нисбатан турли фазовий ҳолатда бирикишлари мумкин. Фазовий ҳолат яъни конфигурация структур ва фазовий изомерларга бўлинади.

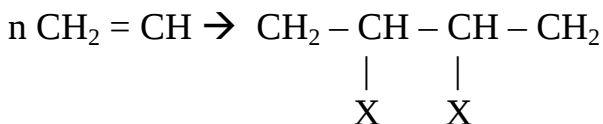
Структур изомерлар полимер макромолекуласида мономер звенолари бир-бирига нисбатан қандай ҳолатда бирикканлигини характерлайди. Одатда бундай бирикишлар уч хил бўлади:

- 1) “бошга-бош”
- 2) “бошга-дум”
- 3) “думга-дум”

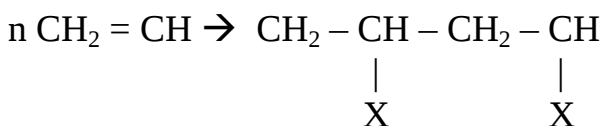
Агар $\text{CH}_2 = \text{CH}$ типдаги мономерларнинг CH_2X группасини “бош” ва CH группасини “дум” деб ҳисобласак, юқорида айтилган уч хил бирикиш қуйидаги шаклни олади:



“бошга-бош” бирикиш



“думга-дум” бирикиш



“бошга-дум” бирикиш

Амалда полимер макромолекуласи занжирида уч хил бирикиш кузатилади. Бундай бирикиш аралаш ҳолда рўй беради.

Макромолекулалар геометрик шаклига қараб чизиқсимон, тармоқланган, юлдузсимон, нарвонсимон, тўрсимон шаклларда бўлади.

а) чизиксимон

б) тармоқланган

в) юлдузсимон

г) нарвонсимон

д) тўрсимон

Чизиксимон полимерларда макромолекуланинг узунлиги, унинг кўндаланг ўлчамидан юз ва минг марта катта бўлади. Бундай полимерларга целлюлоза, табиий каучук, фиброин, казеин, шунингдек кўпгина синтетик полимерлар киради.

Тармоқланган полимерларнинг макромолекулалари ён томондан шохчаланган кўринишга эга бўлади. Бундай полимерларга крахмал, гликоген, шунингдек синтетик йўл билан олинадиган кўпгина пайванд сополимерлар мисол бўла олади.

Тўрсимон полимерларда макромолекулалар чокланган бўлади, бундай полимерлар эритувчиларда эримаслиги, иссиқлик таъсирида суяқ ҳолатга ўтмаслиги билан ажралиб туради. Вулканланган каучук, резина, дивинил сополимерлари бундай полимерларга мисол бўла олади.

Полимерларнинг номланиши ва синфларга ажратилиши.

Полимерлар кимёвий тузилишига кўра органик, анорганик ва элементорганик полимерларга ажратилади.

Органик полимерларда макромолекуланинг асосий занжирида углерод атомлари (шунингдек кислород, азот ва олтингугурт атомлари ҳам) бўлиши мумкин.

Ён занжирида эса водород, галоген ёки бошқа элемент атомлари асосий занжирдаги углерод атомлари билан бевосита ёки билвосита бириккан бўлади.

Анорганик полимерлар углероддан бошқа элементларнинг атомларидан тузилган бўлиб, ён занжирида ҳам углерод радикаллари бўлмаган юқори молекуляр бирикмалардир.

Элементорганик полимерларда – макромолекуланинг тузилишини углерод атомлари билан биргаликда анорганик элемент атомларининг группалари ташкил қилади. Ўз навбатида элементорганик полимерлар уч группага ажратилади:

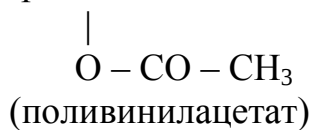
1) Асосий занжир анорганик элементлардан ташкил топган бўлиб, уларнинг ёнида органик элемент группалари жойлашади.

2) Асосий занжир углерод атомларидан ташкил топган бўлиб, ён занжирида азот, кислород, олтингугурт ва галогенлардан бошқа элементлар бевосита углерод атомлари билан боғланади.

3) Асосий занжир органик ва анорганик атомлари группаларидан ҳосил бўлган полимерлар.

Ҳар қайси синфлар ўз навбатида гомозанжирли ва гетерозанжирли полимерларга ажратилади. Гомозанжирли полимерларда асосий занжир бир хил

элемент атомлардан ташкил топган бўлади. Гетерозанжирли полимерларда эса асосий занжир турли хил элемент атомларидан ташкил топади. Полимерларни гомозанжирли ва гетерозанжирли гурппага ажратганда ён группанинг таркиби ва тузилиши ҳисобга олинмайди. Масалан: поливинилацетатда – ацетил $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O}$ – группа ён занжирда жойлашган $\text{CH}_2 - \text{CH}$



Асосий занжир фақат углерод атомидан ташкил топган. Шунинг учун бу полимер-----

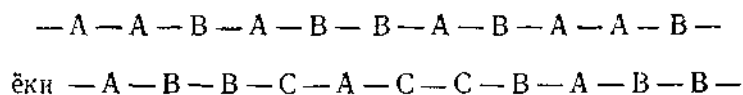
Юқори молекуляр бирикмалар молекуласи оддий бурилардан ташкил топган бўлиб, улар қуйидакйча узаро боғланган бўлади:



бу ерда, А— такрорланувчи звено; n — бурилар сони бўлиб, полимерланиш даражасини ифодалайди. Полимерланиш даражаси полимернинг молекуляр массаси (М) ва мономер молекула мас-саси (т) билан узаро: $P = M/t$ нисбатда боғланган бўлади. Бун-дан $M = P \cdot t$, яъни полимернинг молекуляр массаси (М), унинг оддий бури молекуляр массаси (т) нинг полимерланиш даражаси (Р) га купайтмасига тенг.

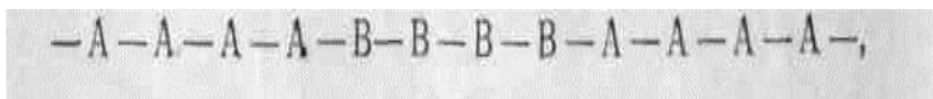
Полимерларни ҳосил қиладиган қуйи молекуляр моддаларни мономерлар дейилади (моно — бир демакдир). Агар полимер ҳосил бўлишида мономер молекуласи тулиқ узгармаган ҳолда макромолекула таркибига утса, такрорланувчан звенони мономер бугин деб аталади.

V Бир хил таркибли мономерлардан ҳосил буладиган макромолекула-ни гомополимерлар дейилади. Полимер ҳосил бўлишида турли хил мономерлар иштирок этса, турли таркибли звенолар куп марта такрорланса, бундай полимерларни сополимерлар дейилади. Масалан, таркиби турлича булган мономер звеноларни А, В, С деб ифодаласақ улардан ҳосил булган сополимерларнинг тузили-ши қуйидагича бўлади:



Сополимер макромолекуласида куп марта қайтариладиган звенолар жойланишининг кетма-кетлиги тартибсиз булса, бундай сополимер статик сополимер деб аталади.

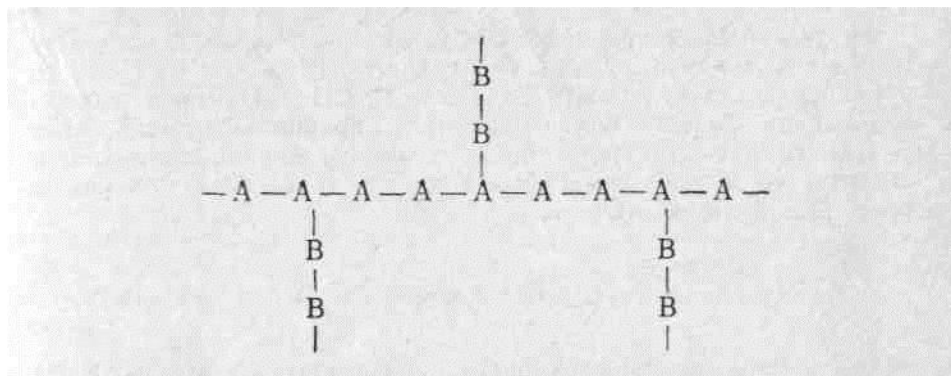
Баъзи сополимерлар макромолекуласида мономер звенолари батартиб жойлашган бўлади. Масалан:



бундай сополимерлар блок сополимерлар дейилади.

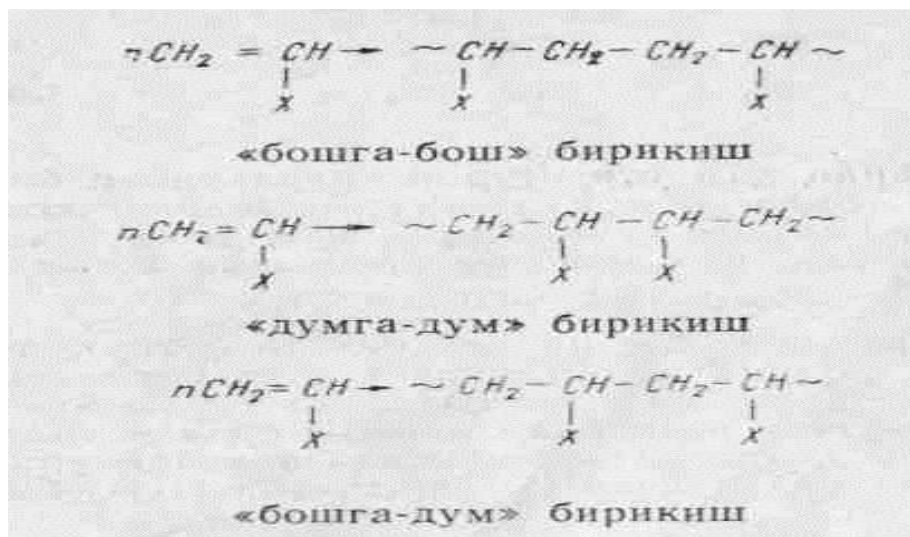
Макромолекулани асосий занжирига иккинчи бирор-бир мономер звенолари қуйидагича боғланган бўлса, бундай сополимерлар-га пайванд сополимерлар дейилади.

Энди макромолекулада ёнма-ён жойлашган мономер звеноларини бир-бирига нисбатан турли фазовий ҳолатларини (конфигурацияларини) қараб чиқамиз. Шунинг эслатиб ўтиш керакки, бу ҳолатлар «яқин тартибли» тузилиш деб юритилади ва уз навбати-да бу «яқин тартибли» конфигурациялар структур ва фазовий изомерларга бўлинади.

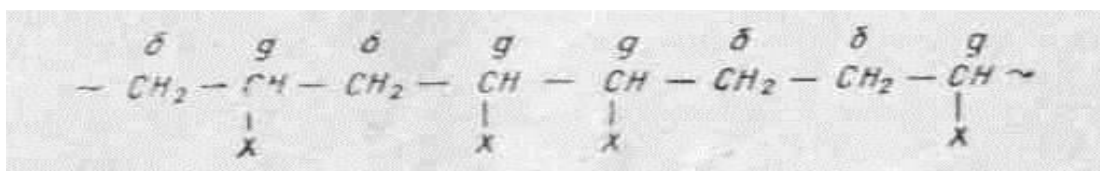


Структур изомерлар полимер макромолекуласида мономер звеноларининг бир-бирига нисбатан қандай ҳолатда бирикканлигини характерлайди. Одатда бундай бирикишлар уч хил бўлади.

1) «бошга-бош»; 2) «бошга-дум»; 3) «думга-дум». Агар $\text{CH}_2 = \text{CH}$ типидagi мономерларнинг CH_2X группасини «бош» ва CH группасини «дум» деб ҳисобласак юқорида айtilган уч хил бирикиш қуйидаги шаклни олади:

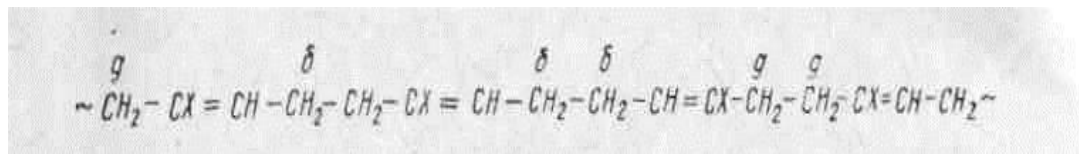


Амалда полимер макромолекуласи занжирида уч хил бирикиш кузатилади. Бундай бирикиш аралаш ҳолда руй беради:

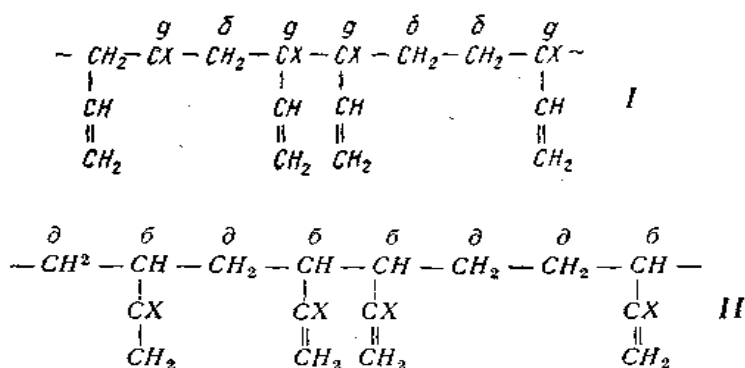


Диен углеводородлардан ҳосил бўлган полимерларда структур изомерлар

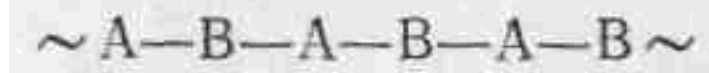
турлича булади. Молекуласи $\text{CH}_2 = \text{CX} - \text{CH} = \text{CHг}$ курунишига эга булган (бу ерда $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$) мономер битта ёки иккала кушбори билан реакцияга киришиши мумкин. Агар реакцияга иккала кушбор билан киришса, бундай полимернинг структураси «бошга-дум» «бошга-бош», «думга-дум» тузилишларига эга булиши мумкин.



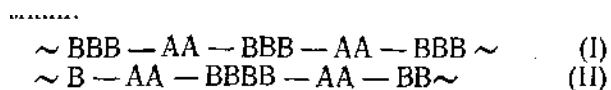
Агар бирикиш реакциясида битта кушбор иштирок этса, 1, 2 (I) ёки 3, 4 (II) типдаги структураларни кузатиш мумкин.



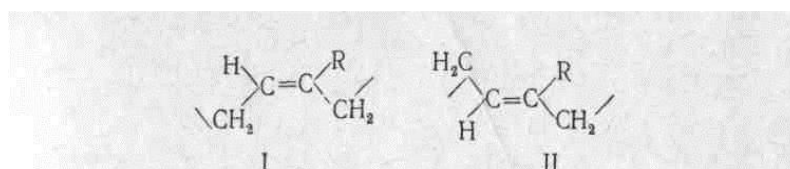
Сополимерларда ҳам структур изомерларнинг бир неча тури булиши мумкин. Бироқ бунда структур изомерлар сони гомополи-мерлардагига Караганда анча купрок булади. Статик сополимер молекулалари занжирида мономер звенolari кетма-кет:



курунишида бирикиши, ёки диада (иккита звено); триада (учта звено); тетрада (туртта звено) курунишида бирикканда ҳам, шу диада, триада ва тетрадаларнинг ичларида ҳам гомополимерларда-гига ухшаш структура изомерлар мавжуд булади. Макромолекула занжири диада (I), триада курунишидаги халқаларнинг узи ҳам тартиб билан такрорланувчан (I) ёки статик (II) курунишида булиши мумкин:

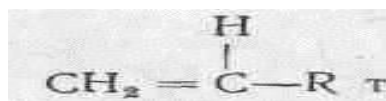


Макромолекулаларнинг конфигурациясини характерлашда органик химия курсидаги тушунчалардан фойдаланилади. Масалан, таркибида кушбор бор полимерлар макромолекулаларида икки хил изомер курунишидаги бугинлар жойланиши мумкин: цис— (I) ва транс —(II).



Бу звеноларда кушбор стереоизомерлар маркази ҳисобланади. Цис шаклдаги уринбосарлар кушбор текислигининг бир томонига жой-лашса, транс шаклда текисликнинг иккала томонига жойлаша-ди. Полимерларда бундан тапщари яна /; с1 оптик изомерлар ҳам мавжуд булади.

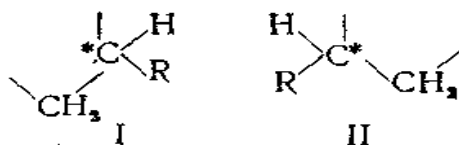
I Маълумки, полимерланиш жараёнида



типидаги моно-мерларнинг учламчи



углерод атомлари, макромолекула занжирида ассиметрик булиб қолади, натижада мономер буринида оптик фаоллик намоён булади ьа икки хил оптик изомерларга эга булади: булардан бири / — изомер, у кутбланган нур текислигини чапга буради; (I), иккинчиси—Л изомер, у нурнинг кутбланиш текислигини уннга буради: (II)



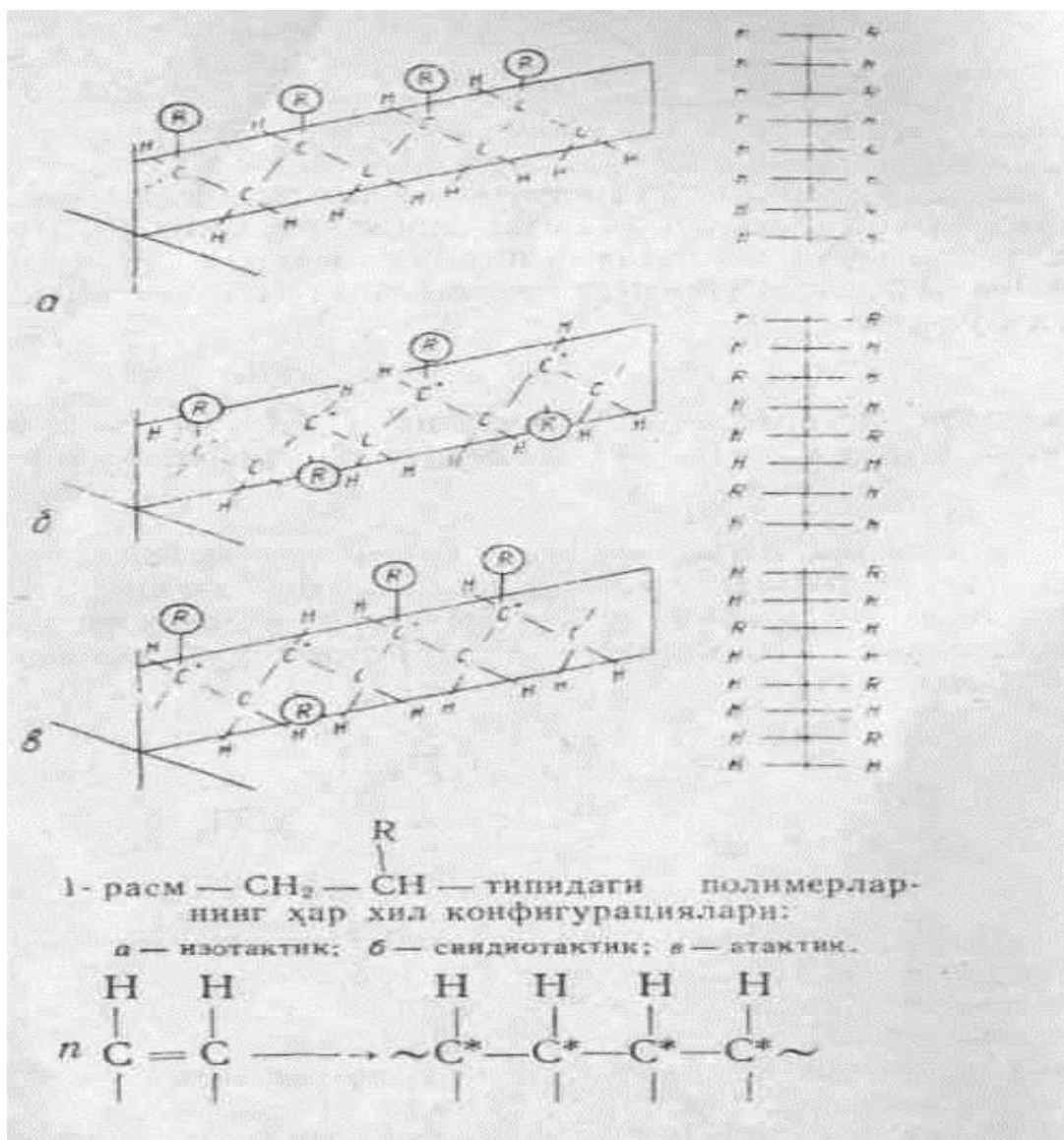
Бир типдаги мономерлар, яъни стереоизомерлар (/ ва й) бирикканда изотактик структура, стереоизомерлар макромолекула занжирида мунтазам навбатма-навбат алмашиб жойлашган бхл-са, синдиотактик структура ҳосил булади.

Полимерларни атактик структурасида эса / ва й стереоизомерлар тартибсиз жойлашган булади (1-расм).

Изотактик ва синдиотактик тузилишдаги полимерлар умумий ҳолда стереотартибли полимерлар деб юритилади. Стереотартибли полимерларда мономер звенолари «бошга-дум» куринишида бири-кади.

Химиявий таркиби бир хил булган атактик ва стереотартибли полимерлар узларининг физикавий хоссалари билан узаро тубдан фарқ қилади. Полимерларни фазодаги тартибли тузилиши ортиб бориши билан унинг зичлиги ортади, кристалланиши ортиб, мус-тахкамлиги ошади, лекин эрувчанлиги пасаяди.

Стереотартибли полимерлар СНХ-СНУ куриишидаги мономер буринларидан ҳам ҳосил булади. Бу ҳолатда ҳам молекулалар «бошга-дум» куринишида бирикади; уларни дисиндиотактик кон-фигурацияли полимерлар дейилади. Мономер таркибидаги иккала учламчи углерод атомлари полимер таркибида ассиметрик атом-лар булиб қолади. \у



Полимер макромолекулаларининг химиявий тузилишини урга-ниш билан бир қаторда уларнинг фазовий геометрик тузилишини урганишга ҳам алоҳида эътибор бериш лозим. Макромолекулалар геометрик шаклига қараб чизиқсимон, тармоцланган ва турсимон тузилишларда бўлади. Уз навбатида турсимон полимерлар нарвонсимон, паркетсимон ва уч улчовли фазовий тузилишга эга бўлган полимерларга бўлинади.

Чизиксимон полимерларда макромолекуланинг узунлиги, унинг кундаланг улчамидан юз ва минг марта катта бўлади. Бундай полимерларга целлюлоза, табиий каучук фиброин, казеин, шунингдек купгина синтетик полимерлар киради.

Тармоцланган полимерларнинг макромолекулалари ён томон-дан шохчалаган қуринишга эга бўлади. Бундай полимерларга крахмал, гликоген, шунингдек синтетик йул билан олинадиган купгина пайванд сополимерлар мисол бўла олади. Турсимон полимерларда макромолекулалар чокланган бўлади, бундай полимерлар эритувчиларда эримаслиги, иссикушқ таъсирида суюқ ҳо-латга ўтмаслиги билан ажралиб туради. Вулканланган каучук резина, дивинилсополимерлари фазовий тузилишдаги фенолфор-мальдегид ва карбамидформальдегид смолалари бундай полимерларга мисол бўла олади.

Таркиби ва тузилиши жихатидан бир хил, аммо молекула мас-саси (полимерланиш даражаси) турлича бўлган говори молекуляр бирикмалар полимергомологик кхаторни ташкил қ!лади. Амалда ххар қандай полимер модда

узунинг турли улчамдаги макромолекула-лардан иборат мураккаб полимергомологик қаторни ҳосил ктмади. Ҳозиргача уларни бир хил молекуляр массага эга булган аниқ фракцияларга ажратиш имконияти топилмаган. Шунинг учун ҳам одатда, полимернинг молекула массаси ҳақида гап борганда, ун-га қушимча равишда молекуляр массавий тақсимланиш функцияси деган тушунча берилади. Тақсимланиш функцияси 1 г полимердаги маълум молекуляр массага эга булган макромолекулалар микдо-рини курсатади ва полидиспереликнинг математик ифодасидаги курсаткич ҳисобланади. Полимер макромолекуласида молекуляр масса курсаткичи муайян бирикмани характерловчи доимий қий-мат булмай, уртача статистик катталиқдир. Шунинг учун ҳам полимерлар химиясида уртача молекуляр масса деган тушунча киритилади.

2. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ НОМЛАНИШИ ВА СИНФЛАРГА АЖРАТИЛИШИ

Полимерлар химиявий тузилишига кура органик аорганик ва элементорганик полимерларга ажратилади.

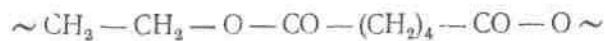
Органик полимерларда макромолекуланинг асосий занжирида углерод атомлари (шунингдек кислород, азот ва олтингугурт атом-лари ҳам) булиши мумкин. Ён занжирда эса водород, галоген ёки бошқха элемент атомлари асосий занжирдаги углерод атомлари билан бевосита ёки билвосита бириккан булади.

Аорганик полимерлар углероддан бошқа элементларнинг атом-ларидан тузилган булиб, ён занжирида ҳам углеводород радикал-лари булмаган говори молекуляр ; бирикмалардир.

Элементорганик полимерларда — макромолекуланинг тузили-шини углерод атомлари билан биргаликда аорганик элемент атомларининг группалари ташкил қилади. Уз навбатида элементорганик полимерлар уч группага ажратилади: 1) Асосий занжир аорганик элементлардан ташкил топган булиб, уларнинг ёнида органик элемент группалари жойлашади; 2) Асосий занжир углерод атомларидан ташкил топган булиб, ён занжирда азот, кислород, олтингугурт ва галогенлардан бошқа элементлар бевосита углерод атомлари билан боғланади; 3) Асосий занжир органик ва аорганик атомлар группаларидан ҳосил булган полимерлар. Х|ар қайси синфлар уз навбатида гомозанжирли ва гетерозанжирли полимерларга ажратилади. Гомозанжирли полимерларда асосий занжир бир хил элемент атомларидан ташкил топган булади. Гетерозанжирли полимерларда эса асосий занжир турли хил элемент атомларидан ташкил топади. Полимерларни гомозанжирли ва гетерозанжирли группаларга ажратганда ён группанинг таркиби ва тузилиши ххисобга олинмайди. Масалан, поливинилацетатда— ацетил $\text{CH}_3\text{—CO—O—}$ группа ён занжирда жойлашган.



Асосий занжир эса фақат углерод атомларидан ташкил топган; шунинг учун бу полимер туйинган углеводородларнинг гомозанжирли ҳосиласига киради. Полиэтиленадипинатда эса мураккаб эфир —CO—O— группаси асосий занжирда жойлашган булади:



Шунинг учун бундай полимерлар кислород сақлаган гетерозанжирли полимерлар дейилади.

Органик гомозанжирли полимерлар, одатда карбозанжирли полимерлар дейилади. Уларда асосий занжир углерод атомларидан иборат. Карбозанжирли полимерларнинг номи дастлабки мономер номининг олдида поли — қушимчасини қушиш билан тузилади, масалан, этилендан олинган полимер полиэтилен, пропилендан олингани полипропилен, акрил кислотада олингани эса полиакрил кислота деб аталади. Барча карбозанжирли полимерлар органик химиядаги синфланишга биноан органик бирикмаларнинг юқори молекуляр вакиллари лами. Шу бирикмаларнинг х/эсилалари деб ҳисобланади ва қуйидаги синфларга бўлинади.

Гомозанжирли анорганик полимерлар фақат III—VI группа элементларидангина олинган. Амалий аҳамиятга эга бўлган анорганик полимерлар даврий системанинг IV ва VI группа элементлари полимерларидир. Қуйида баъзи бир гомозанжирли анорга-

1 ж а д в а л

Карбозанжирли юқори молекулалн бирикмаларнинг синфланиши

Номланиши	Формуласи
Туйинган углеводородлар	
Полиэтилен	
Полипропилен	
Полибутилен	
Полиизобутилен	
Полистирол	
Туйинган углеводородларнинг галоидли ҳосилалари	
Поливинилхлорид	
Поливинилфторид	
Поливинилиденхлорид	
Политетрафторэтилен	
Политрифторхлорэтилен	
Спиртлар ва уларнинг ҳосилалари	
Поливинилспирт	
Полиаллил спирт	
Поливинилацетат	
Альдегид ва кетонлар	
Полиакролеин	
Полиметилакролеин	
Поливинилметилкетон	
Аминлар ва нитробирикмалар	
Поливиниламин	
Полиаллиламин	
Поливинилнитроэтилен	
Кислоталар ва уларнинг ҳосилалари	
Полиакрил кислота	

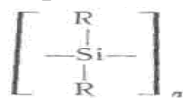
Полиметилакрилат	
Полиакрилонитрил	
Полиакриламид	
Полиметакрил кислота	
Полиметилметакрилат	
Полимстакриламид	
Полиметакрилонитрил	
Туйинмаган углеводородлар ва уларнинг хосилалари	
Полибутадиен Полиизопрен Полихлоропрен	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$ $\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2- \right]_n$ $\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}_2- \right]_n$
Ароматик углеводородлар	
Полифенилен Полиметиленфенил Полифенилэтилен	$\left[-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \right]_n$ $\left[-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{CH}_2 - \right]_n$ $\left[-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$

ник полимерларнинг номланиши ва тузилиш формуласи келтирилган:

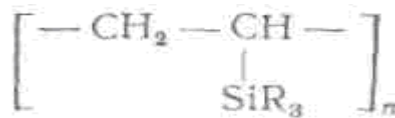
Карбин (полиин а-карбии) Кумулен (полиен, [5-карбин) Полисилан Полигерман Полисульфид	$\left[-\text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \right]_n$ $\left[=\text{C} = \text{C} = \text{C} = \right]_n$ $\left[\text{SiH}_2 - \text{SiH}_2 - \right]_n$ $\left[\text{GeH}_2 - \text{GeH}_2 - \right]_n$ $\left[-\text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \right]_n$
---	--

Гомозанжирли анорганик полимерлар санокучдир, аммо'гomo-занжирли элементарганик полимерлар жуда кенг тарқалган. Бун-дай полимерлар занжири анорганик элементлардан иборат булса, бу элементларни органик радикаллар куршаб олади; агар макромолекула органик занжирдан (карбозанжирдан) иборат булса, ён занжирда элементарганик группалар жойлашади. Масалан:

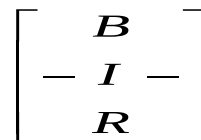
Полиорганосиланлар



Полпеннилалкилсиланлар



Бор-органик полимерлар



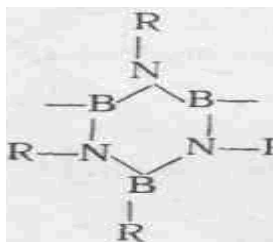
Органик гетерозанжирли полимерлар таркибига кандай гетеро-атом киришига қараб кислородли, азотли, олтингурутли поли

мерларга булинади. Улар ҳам карбозанжирли полимерларга ух-шаш алифатик ёки ароматик гетерозанжирли полимерларга булинади. Гетерозанжирли органик полимерларнинг энг муҳим вакил-лари 2-жадвалда келтирилган.

Анорганик гетерозанжирли полимерлар асосан куйидаги группа элемент атомларидан тузилган булади: III (B; Al); IV (Si; Ge; Te; Pb; Sn); V (P; As; Sb) ва IV

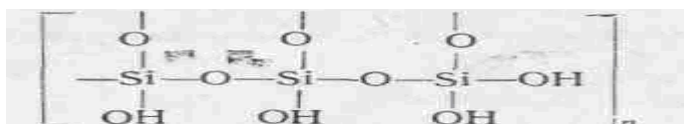
(5; 5e; Te), шунингдек асосий занжирда кислород ва азот ҳам иштирок этиши мумкин. Қуйида гетерозанжирли анорганик полимерларнинг айрим вакиллари келтирилган:

Полиборазол

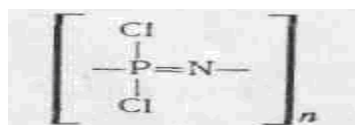


бу ерда R — алкил еки арилрадикал

Полисиликат кислота

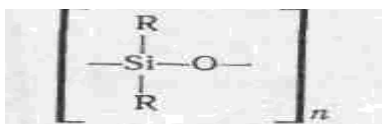


Полифосфонитрил
хлорид

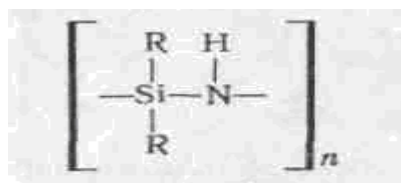


Амалий аҳамиятга эга булган гетерозанжирли элемент-органик полимерларга куйидаги полимерлар мисол була олади.

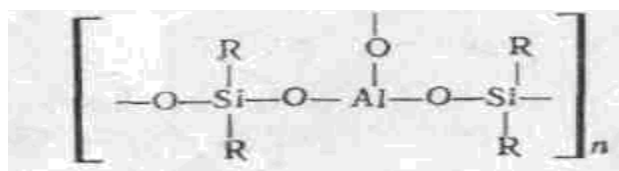
Полиорганосилоксанлар



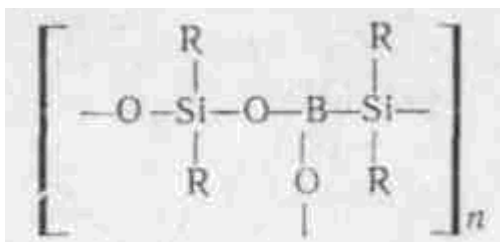
Полиорганосилазанлар



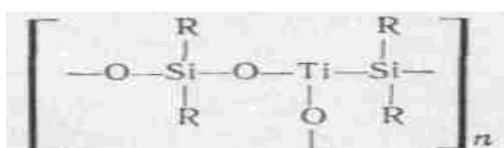
Полиалюмоорганосилоксанлар



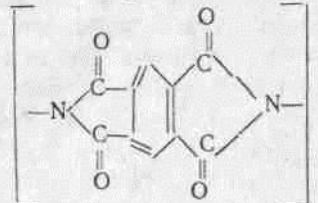
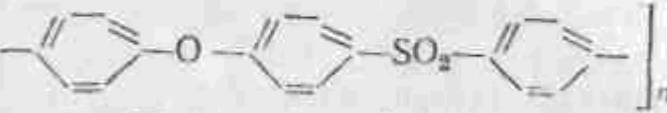
Полиборорганосилоксанлар I



Олититанорганосилоксанлар



Гетерозанжирли органик полимерларнинг турли синфлари

Синфнинг номланиши	Айрим вакиллари ва формуласи
Кислородли полимерлар	
Одий полиэфирлар Мураккаб полиэфирлар	Полиметиленоксид $[-CH_2-O-]_n$ Полиэтиленоксид $[-CH_2-CH_2-O-]_n$ Полиэтилентерефталат $\left[-CH_2-CH_2-O-CO-\text{C}_6\text{H}_4-CO- \right]_n$
Ацеталлар	Целлюлоза
Азотли полимерлар	
Полнамидлар Полиимидлар Поликарбамидлар Полиуретанлар	Полигексаметиленадипамид $[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_n$ Полипиромеллитимид  Полинонаметиленкарбамид $\left[-(CH_2)_9-NH-C(=O)-NH- \right]_n$ Полиуретанлар $\left[-(CH_2)_4-O-C(=O)-NH-(CH_2)_6- \right]_n$
Окситугуртли полимерлар	
Полиалкилсульфидлар Полисульфонлар	Полиэтиленсульфид $[-CH_2-CH_2-S-]_n$ Полиалкилендисульфид $[-(CH_2)_x-S-S-]_n$ Поли- <i>pp'</i>-оксидифенилсульфон  Полиоктенсульфон $[-(CH_2)_8-SO_2-]_n$

3. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИ

Куйи молекуляр моддалар учун молекуляр масса M узгармас к/ийматга эга булиб, шу модданинг характерли катталиги ҳисоб-ланади.

Полимерларнинг куйи молекуляр бирикмалардан фарқ қилув-чи асосий хусусиятларидан бири, уларнинг юқори молекуляр мас-сага эга эканлигидир. Полимер макромолекулалари таркибида звенолар сони ва полимерланиш даражаси бир-биридан фарқ қи-лади, шунинг учун уларнинг узунлиги ва молекуляр массаси тур-лича булади. Полимерларга хос бу хусусият полидисперслик (полимолекулярлик) деб аталади. Шу сабабдан полимерлар учун муҳим катталик ҳисобланган молекуляр масса доимо уртача қий-матга эга булиб, уртача молекуляр массани M билан ифодалана-ди. Уртача молекуляр массалари бир хил булган полимерларда ҳам полидисперслик бир-биридан кескин фарқ қилиши мумкин (3-расм). Бу фарқни микдорий жихатдан характерлаш учун ик-кинчи муҳим катталик-м о л е к у л я р массавий т а қ с и м-л а н и ш (ММТ) тушунчаси киритилган. Полимерларда алоҳида олинган макромолекулаларни молекуляр массаси бир-биридан қанчалик кескин фарқ қилса, полидисперслик шунчалик юқори ва полимерлар кенг чегарадаги молекуляр массавий тақсимланиш-га эга булади. Полимерларда молекуляр массалар орасида уртача n -хшкдорий нисбатни аниқлашнинг бир неча услуби_ "мавжуд. Бу услубларга асосланган ҳолда уртача молекуляр масса M , молекуляр массанинг уртача разами ёки уртача рақамли молекуляр масса M , уртача массавий M_a ёки уртача вазнли M_g — номга эга молекуляр массаларга ажратилади. Молекуляр массаси катта-кичик булган макромолекулаларининг умумий масса сини шу макромолекулаларнинг умумий сонига нисбати уртача рақамли молекуляр массани характер-лайди. Амалда полимерларни маълум конценграцияли эритмасидаги, макромолекулалар сонини аниқлаш билан уртача рақамли молекуляр масса топилади.

$$\bar{M}_n = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots + M_m N_m}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \sum M_i n_i$$

Бу ерда M_g ; M_2 . . . M_n (Мх — турли узупликдаги макромолекулаларнинг молекуляр массалари; L /; $L_x 2$; . . . $L_x n$ (Лх) — муайян молекуляр массага эга булган макромолекулалар сони. $\sum M_x = L$, $\sum \{ \} = ($ — типидagi молекулаларнинг нисбий микдори.

Осмотик босимни улчаш ва химиявий усуллар ёрдамида топил-ган молекуляр масса уртача рақамли молекуляр масса ҳисобла-нади, чунки топилган катталиклар маълум эритма концентрация-сидаги макромолекулалар сонига боглиқдир.

Турли молекуляр массага эга булган макромолекулаларнинг умумий массасини, шу макромолекулаларнинг массаси йигинди-сига иисбатидан уртача массавий молекуляр масса топилади:

$$M_w = \frac{M_1 G_1 + M_2 G_2 + \dots + M_m G_m}{G_1 + G_2 + \dots + G_m} = \frac{\sum M_i G_i}{\sum G_i} = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$$

Бу ерда $C\{, 02, \dots St(0,-)$ — маълум массага эга булган ҳамма макромолекулалар массасининг йигиндиси $01 = M_x$. Формуладаги $/V,-$ ни макромолекулаларнинг нисбий миқдори $p\{$ билан алмаштирсак:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i}$$

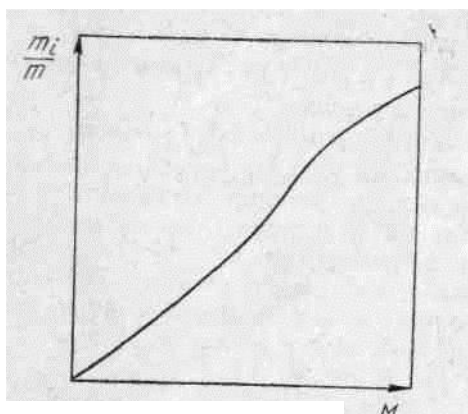
булади

Ёруликнинг сочилиши (ёйилиши) ва седиментацион мувозанати ёрдамида аниқланган молекуляр масса полимернинг уртача массавий молекуляр массаси тугрисида маълумот беради, чунки бу катталиклар фақат полимер эритмасининг концентрациягагина боғлиқ булмай, балки полимер молекулаларининг массасига, дис-перслик даражасига ҳам борлиқ. M_3 — уртача молекуляр масса қ"уйи-даги формула билан ифодаланади:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum M_i^3 G_i}{\sum M_i^2 G_i} = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} = \frac{\sum M_i^3 n_i}{\sum M_i^2 n_i}$$

Полимерларда рақамий ва вазний молекуляр массанинг тақ-симланиши шу полимерларни ҳосил булиш кийетик қонуниятларига асосланган ҳолда назарий жиҳатдан ҳисобланиши ёки тажриба йули билан топилиши мумкин. Тажриба нули билан полидисперслик аниқланганда полимерлар фракцияларга ажратилади. Фракцияларга ажратиш икки хил булади: препаратив фракция-лаш — бунда фракциялар ажратиб олини'б, уларнинг досилалари махсус усуллар билан текширилади; аналитик фракция-лаш — бунда фракциялар алоҳида ажратиб олинмай тажри-балар орқали тақсимланиш диаграммаси (эгри чизиги) чизи-лади.

Фракциялаб чуқтириш, фракциялаб эритиш, фракциялаб тақ-симлаш ва шу кабилар препаратив фракциялаш дейилади. Турби-диметрик титрлаш, ультрацентрифугада седиментацион мувоза-нятни яниклят. ёиғлик сочилишини ипганиш каби усуллао



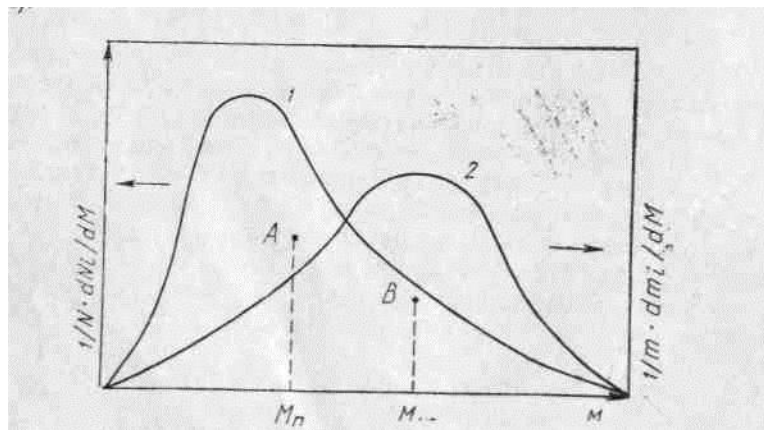
3- раем. Полимерларнинг молекуляр массавий тақ-симланишни интеграл эгри чизиги.

Полимерларни полидисперс-лиги, одатда, график билан ифодаланади, бу усул фрак-циялаш натижаларини яхши тасвирлайди (3-расм).

Фракциялаш натижасида таж-рибадан олинган маълумотлар асосида вазний молекуляр масса-нинг тақсимланиш графигини чи-зиш учун ординаталар ухига ҳар фракция массасининг полимер массасига нисбати абсциссалар укига ЭС1 шу фракциянинг молекуляр массаси M куйилади. Ҳосил хилинган эгри чизих эса вазний молекуляр масса тақсимла-тшни интеграл диаграммаси хи-юбланади.

4-расмда рақамий ва вазний молекуляр масса тақсимланиш-ининг дифференциал эгри чизихлари курсатилган. Дифференциал эгри чизикхларни хреил қилиш учун фракцияланган намуналарнинг молекуляр массаси M билан, ташкил қилган моллар

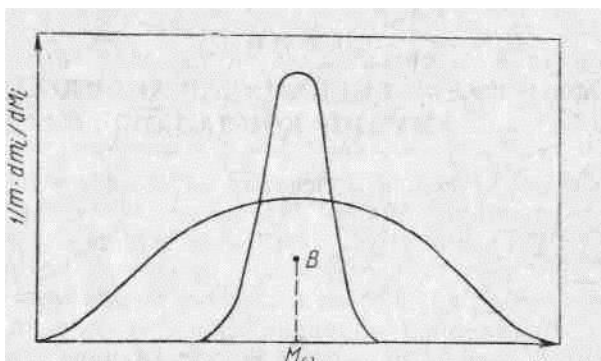
ёки масса улушлари орасидаги боғланиш курсатилади. Хар қайси фракциянинг моллар ёки масса улуши қуйидаги формула бўйича ҳисоб-лаилади.



$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN_i}{dM}$; $\frac{1}{m} \cdot \frac{dm_i}{dM}$ нг молекуляр рақамий (1) ва молекуляр масса рақамий (2) тақсимланишни дифференциал эгри чизиклари.

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN_i}{dM}; \quad \frac{1}{m} \cdot \frac{dm_i}{dM}$$

Бу ерда N — молекулаларнинг умумий сони, N_i — молекуляр массаси M га тенг булган молекулалар сони; m — полимериинг умумий массаси; m_i — молекуляр массаси M га тенг булган полимери массаси



5- раем. Уртача молекуляр массалари узаро тенг булган икки хил намунада полимернинг молекуляр массаси бўйича тақсимланиш эгри чизиги.

Алоҳдда олинган фракцияларнинг молекуляр массалари бир-биридан канча куп фарқ кхилса га фракциялар узаро нисбатлари канчалик кат-та булса, уртача рақамий ра уртача вазний молекуляр массалар орасидаги фарқ шунчалик кятта булади. Шунинг-учун купинча юкрри молекуляр бирикмаларнинг полидисперелигини ифодалаш учун M_w/M_n п НИС-батдан фойдаланилади, бу нисбат полидисперелик даражаси K_d цёки полидисперелик коэффициенти деб аталади.

Уртача рақамий ва уртача вазний молекуляр массаларни солишти-риш учун текшириляётган намунанинг полидисперелик даражаси хақи-да фикр юритилади. Юкрри молекуляр бирикмапинг полидисперелиги маълум булса, M_w ва M_n лар анихланади.

M_w ва M_n ктшматлар орасидаги фарқ макромолекулаларнинг тар-мокланганлигини курсатади.

Юкррида куриб утилган M_w ва M_n лардан ташхари уртача гидро-дикамик молекуляр масса курсаткичидан хам фойдаланилади. Уртач-гидродинамик молекуляр масса топилиши усулига гхараб, уртача крпу шоклик молекуляр масса M_p ёки уртача диффузияланиш молекуляр

массалар (M_v) га ажратилади. Умуман уртача молекуляр масса қуйи-даги

формула билан аниқланади.

$$\overline{M}_g = \frac{\int_0^{\infty} M^g \rho n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^{g-1} \rho n(M) dM}$$

Агар $g = 1$ булса, $\overline{M}_n$ ҳосил қилинади; $g = 2$ булганда $\overline{M}_w$; $g = 3$ га 4 га тенг булганда эса $\overline{M}_z$ ва $\overline{M}_{z+1}$ қурилишидаги уртача молекуляр массалар топилади. Одатда уртача молекуляр массаларнинг бир-бирига нисбатан катта-кичиклиги қуйидаги тенгеизлик нисбатида бўлади.

$$\overline{M}_n < \overline{M}_w < \overline{M}_z < \overline{M}_{z+1}$$

II БОБ

ЮХОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛИШНИНГ УМУМИЙ ҚОИДАЛАРИ

Кириш қисмида юхори молекуляр бирикмалар ҳақида умумий маълумот берилиши билан бир қаторда, бу бирикмаларнинг тузилиши ва уларнинг табиатда учраши ҳақида муҳим маълумот-лар берилди. Говори молекуляр бирикмаларнинг олиниш жараёни-ни чуқур урганиш билан ҳосил бўлаётган юхори молекуляр бирикмаларнинг хоссаларини олдиндан аниқлаш мумкин. Молекуляр массани ортиб бориши билан макромолекуланинг асосий хоссаларини кескин ўзгариши бу жараёни назорат қилиб бориш имко-нини яратади. Шу сабабдан макромолекуланинг таркиби, поли-дисперслиги, тузилиши, унинг молекуляр массаси полимернинг асосий хусусиятларини белгилайдиган омиллардир. Шунингдек макромолекула занжирида мономер звеносининг кетма-кет жойланиши ва унинг фазовий тузилиши, занжирда бир хил химиявий хоссали мономер звеносининг бўлишлиги ва жойланиш тартиби юқорида келтирилган хусусиятларнинг асосини белгилайди. Бино-барин, ҳосил бўлаётган ёки синтез қилинаётган юқори молекуляр бирикмаларнинг улчами, полимернинг қандай узунчоқ ёки тармоқ-ланганлиги, молекула массасини катта ёки кичик бўлишлиги полимерланиш жараёнини урганиш асосида ётади. Бинобарин, юқори молекуляр бирикмалар олишнинг асосий усуллари ва жараёнларини урганиб турли тузилишга эга булган ҳамда саноат учун қимматли техник хоссалар намоён қиладиган полимер мате-риалларини олиш мумкин бўлади.

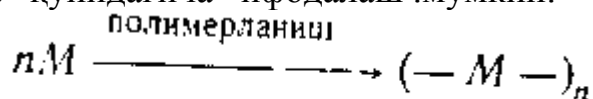
Юқори молекуляр бирикмалар мономерлардан асосан полимерланиш ва поликондесатланиш реакциялари орқали олинади.

1. ПОЛИМЕРЛАНИШ ЖАРАЁНЛАРИ

Молекуласида бир ёки бир неча хил актив функционал груп-палари булган қуйи молекуляр моддалар — мономер молекулаларининг ўзаро бирикиб, говори молекуляр бирикма ҳосил қилиш жараёнига полимерланиш дейилади.

Полимерланиш жараёнида қатнашаётган қуйи молекуляр мод-даларнинг сонига қараб — гомополимерланиш (фақат битта модда қатнашса) ва сополимерланиш (икки ва ундан ортиқ модда қат-нашса) жараёни содир булади.

Полимерланиш жараёнида говори молекуляр бирикмалардан боцша қушимча мадсулот ҳосил булмайди, чунки жараён ниҳоя-сида ҳосил булган полимер таркиби дастлабки модданинг тар-кибига мое келиши керак\Шу сабабли полимерланиш жараёнини умумий ҳрлда қуйидагича ифодалаш мумкин:

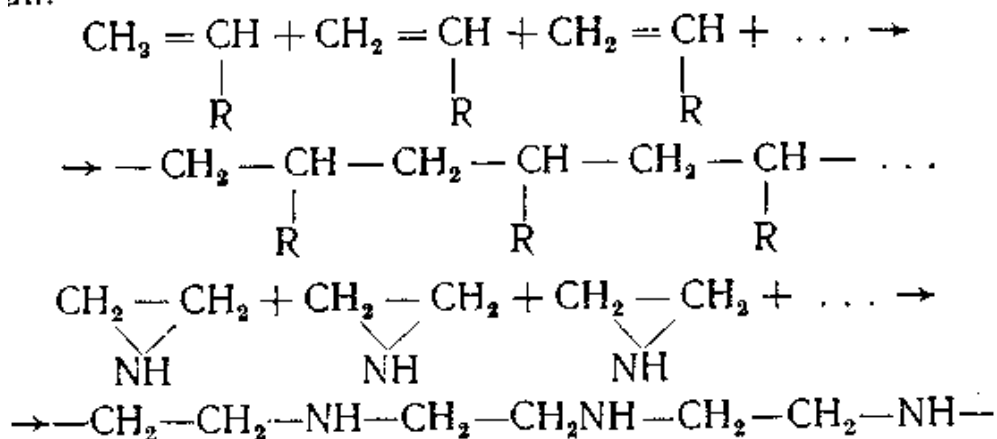


Полимерланиш жараёнига кириша оладиган қуйи молекуляр моддалар — мономерлар булиб, улар узаро бирикишидан полимер-лар ҳосил булади.

Молекуласи таркибида хушбор, учламчи бог билан богланган атомларга эга булган, шунингдек ёпиқ ҳалқали қуйи молекуляр моддалар полимерланиш жараёнига кириша олади.

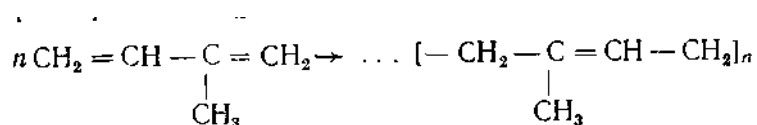
Полимерланиш жараёни асосан қушбор ёки учламчи боглар-нинг узилиб мономер звенолари орасида янги бирламчи боглар ҳосил қилиши орқали амалга ошиши мумкин. Масалан:

ан:



Шу билан бир кхатерда полимерланиш жараёнлари мономер-ларнинг табиатига, активлигига ва жараён шароитига қараб мо-лекулалараро таъсир натижасида гетерологик парчаланиш, яъни ионларга ажралиш ёки гомолитик парчаланиш, яъни актив эркин радикаллар ҳосил булиши натижасида полимерланиш жараёни амалга, ошади.

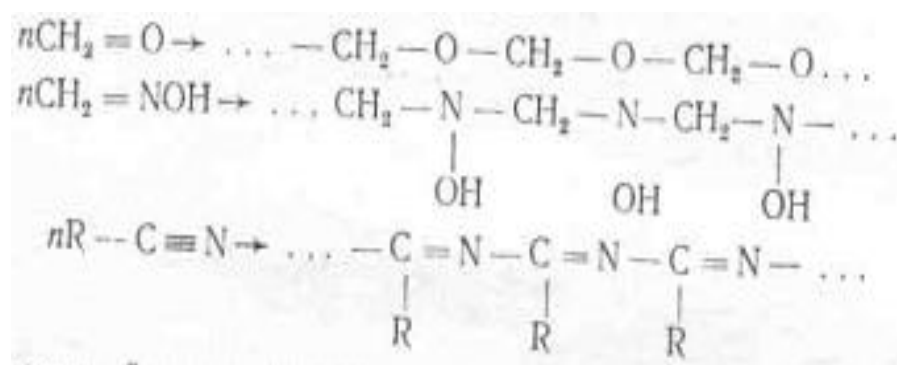
Баъзи ҳолларда полимерланиш жараёни, заряд узатувчи ком-плекслар (ЗУК) таъсирида содир булади. Полимерланиш натижасида мономер молекуласи тузилишидаги туйинмаган боглар, туйинган бирламчи валент богларга айланади: диен, углеводо-родларда эса қушборлар камайиб боради. Масалан:



Юхорида қайд этилган туйинмаган углеводородлар ва уларнинг бир хатор ҳосилаларидан полимерланиш туфайли саноат учун қимматли хомашё ҳисобланган карбозанжирли юкрри молекуляр бирикмалар олинади. Булар орасида полиэтилен,

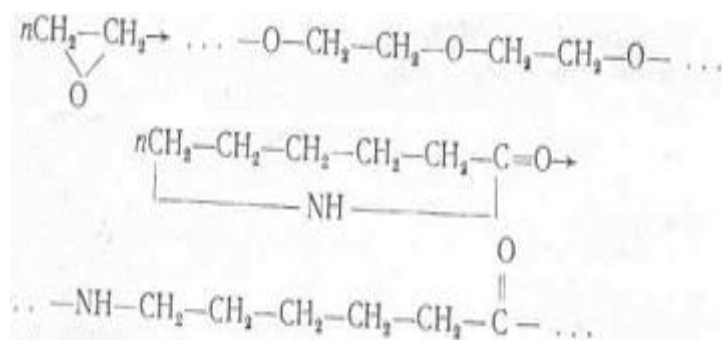
полипропилен ххар хил фазовий тузилишга эга булган полибутилен, поливинилхлорид, поливиниледенхлорид, поливинилфторид, турли хил каучуклар, тефлон, юцори хароратга чидамли фторопластлар, поли-акрилатлар, поливинилацетатлар, полиакрилонитрил ва уларнинг узаро полимерланишидан хосил булган сополимерлар куплаб иш-лаб чиқарилмоқда. Синтетик тола, сунъий чарм ва пластмасса-ларнинг қатор турларини ишлаб чихаришда, асосан, этилен ва унинг хосилалари полимерланади.

1аркибида икки кушбог булган диен, учламчи боги булган ацетилен углеводородларнинг полимерлари асосида каучуклар, говори температурага ,чидамли материаллар олинади.



Полимерланиш жараёнига молекуласи таркибида гетероатоми булган органик моддалар ҳам кириша олади, натижада гетеро-занжирли юкори молекуляр бирикмалар хосил булади. Масалан: формальдегид, формальдоксим ва нитрилларнинг полимерланиши қуйидагича содир булади:

Шунингдек ёпиқ халқали тузилишга эга булган гетероорганик би-рикмаларнинг полимерланиши натижасида ҳам гетерозанжирли чизикуш тузилишга эга булган полимерлар хосил булади. Масалан: этиленоксиддан полиэтиленоксид, капролактаман поликап-ролактаман хосил булади:



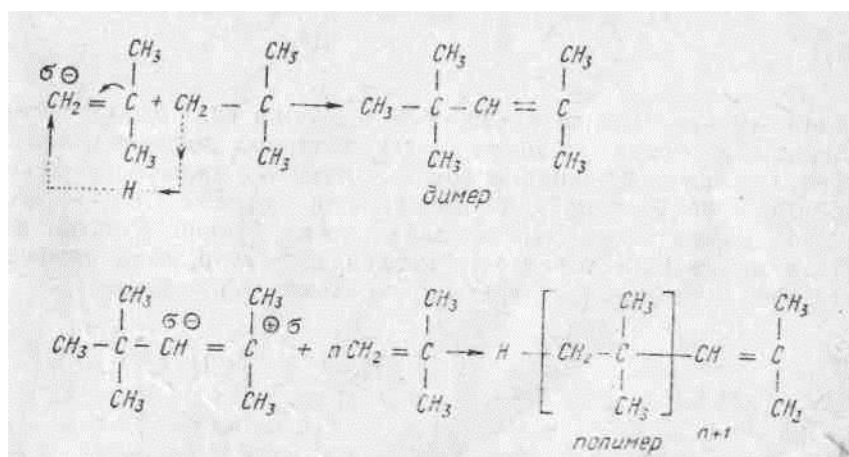
Полимерланиш жараёнида ёпиқ занжирли мономерлардан чизиқ-ли полимерларнинг олиниши узига хос жараён булиб, уни кейинроқ муфассал куриб чиқиш мақсадга мувофикдир. Уттизинчи йил-ларда Н. Н. Семёнов томонидан алохида жараёнлар (занжир ре-акциялар) назариясининг асослари яратилгандан кейин купгиня химиявий реакциялар айнан занжирли механизм асосида кечиши ҳар томонлама илмий асосланиб, амалий тажрибалар орқали тас-дикланди.

ХхПолимерланиш реакцияси тезлигига қараб занжирли ва босқичли булади. Босқичли полимерланишда мономер молекулала-рининг бирлашиши кичик тезликда боради. Бунда миграцион полимерланиш содир булади. Бунда реакция барқарор оралиқ моддалар ҲОСИЛ булиши билан утади. Агар оралиқ маҳсулотлар беқа-рор ва

умри қисқа булса, занжир механизмга эга полимерланиш содир булади. Мономерларнинг босқичли полимерланишида ҳосил булаётган макромолекуланинг молекуляр массаси кичик булади. Лекин занжирли полимерланишда ҳосил булган полимерларнинг массаси катта, мингдан тортиб бир неча ун миллионлар-А ни ташкил қилади. Бу ҳолда чизшуш макромолекулалар ҳосил булади. Занжирли механизмда мономерларнинг полимерланиш даражаси ёки молекуляр массаси жараённинг бориш тезлигига қараб бирданига энг юқори цийматига эришади. Бундан юқори молекуляр моддалар уртача молекуляр массаси ва прли-дисперслик даражаси, ҳосил булаётган маҳсулотнинг асосий хосса-лари полимерланиш жараёнининг характериға ва унинг кинети-касиға боғлиқ булади. Босқичли жараёни реакциянинг исталган вақтида тухтатиш ва ҳосил булган димер, тример, тетрамер, оли-гомер ва шу каби бирикмаларни соф ҳолда ажратиб олиш мумкин.» / Бунда дастлабки мономернинг узаро бирикиш, оралиқ маҳсулот-ларнинг бир-бири билан ёки мономер билан реакцияға киришиш хусусиятлари деярли бир хил булади, иккита (яна янги) мономер молекуласининг узаро бирикиш реакцияси амалға ошиши учун та-лайгина энергия талаб қилинади (чунки мономерлар активлан-ганидагина реакцияға кириша олади).

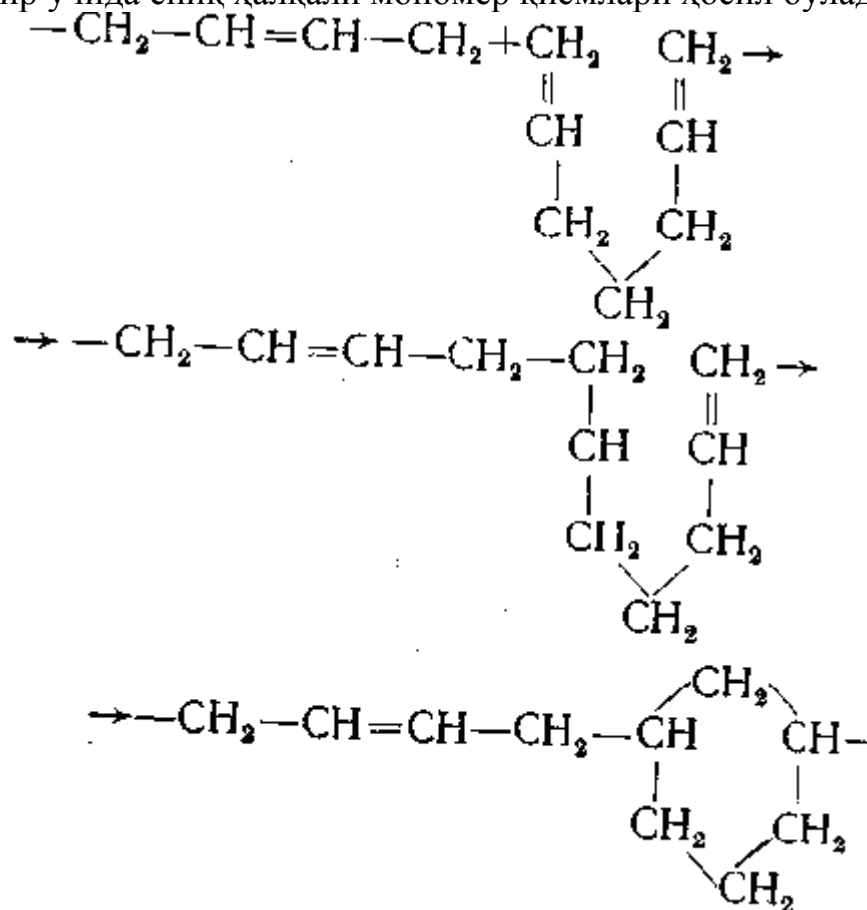
Полимерланиш жараёни мономер молекулаларининг узаро ва оралиқ маҳсулотлар билан бирикиши учун реакцияға киришаёт-ган молекуладан бирор атомнинг тезда бошқа молекулага кучиши, яъни «миграцияси» натижасида ҳам содир була олади. Полимер-ланишнинг бу туриға босқичли ёки миграцион полимерланиш дейилиб, жараён мономер молекуласидаги актив атомнинг (ёки ионнинг) кучиши натижасида руй беради. V"

Полимерланишнинг бу туриға изобуткленнинг сульфат кислота таъсирида полимерланиши мисол була олади.

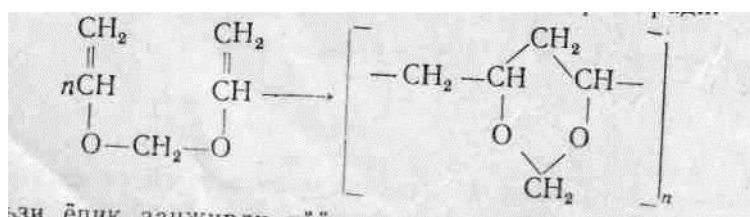


Олефинлар ва уларнинг ҳосилалари орасида изобутиленга ухшаш бундай талабға жавоб берадиган мономерлар деярли кам, шунинг учун полимерланишнинг бу тури олефинларда кам учрайди. Бироқ шундай қатор мономерлар мавжудки, улар маълум шароитда, миграцион полимерланади, лекин дастлабки мономер звеносининг гаркиби охирги маҳсулот таркиби ва тузилиши билан ҳам фарқ-ли равишда узгаради. Бундай полимерланиш жараёни полимер макромолекуласининг ички қисмида янги боғланишларнинг ҳосил булиши билан ёхуд бир ёки бир неча атомлар гурухи занжир буй-лаб кучиши ёки жараён давомида қуйи молекуляр моддалар аж-ралиб чиқиши билан бошқа жараёнлардан фарқ қилади. Баъзи ҳолларда диен углеводородларнинг полимерланиш жараёнида, аниқрори занжирнинг усиши пайтида мономер

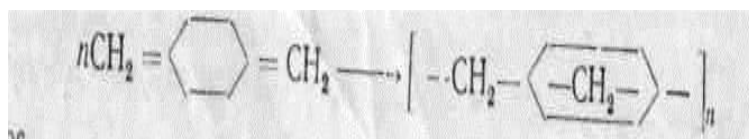
ҳалқасининг ички қисмида янги атомлараро боғланишлар ҳосил булиши натижаси-да занжир учиди ёпиқ ҳалқали мономер қисмлари ҳосил булади. Масалан:



Бундай жараён пайтида нафақат 5—6 аъзоли ёпиқ ҳалқа ҳосил булиши кузатилади. Ички ва молекулалараро полимерланишда кушборлар ҳамда функционал группалар орқали ажратилган тузи-лишдаги мономерларнинг полимерланиши туфайли ёпиқ гетеро-ҳалқали юқори молекуляр моддалар ҳосил булиши кузатилади. Бундай мономерлар группасига дивинилацетатлар, диаллилэфир-лар, диаллиламмонийли тузлари ва хоказолар киради:

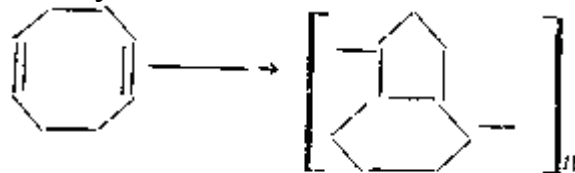


Баъзи ёпиқ занжирли туйинмаган мономерларнинг полимер ланиши натижасида ҳам занжирнинг ички қисмида қушимча янги боғлар ҳосил қилган ёпиқ занжирли полимерлар ҳосил булади. Часалан: 1,4-диметилциклогексаннинг полимерланиши натижасида

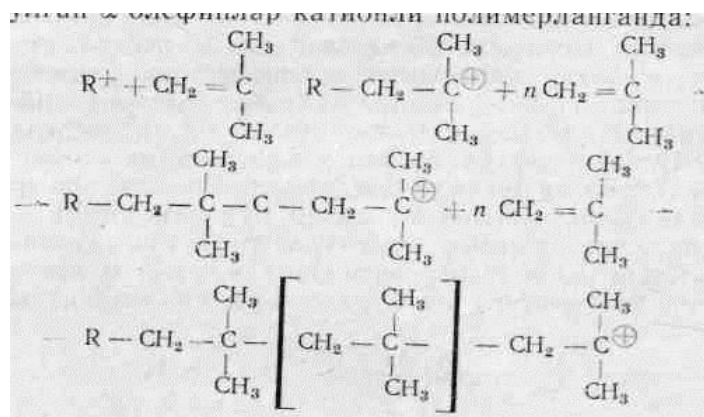


поли 1,4- диметилциклогексан, шунингдек 1,5-циклооктадиен по-лимерланганда

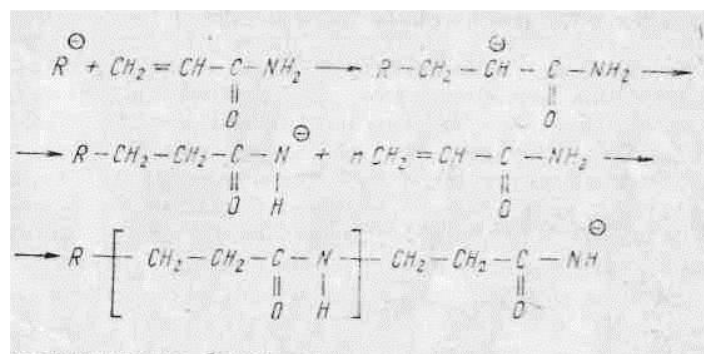
поли 1,5-циклооктадиен ҳосил булади.



Занжирнинг ривожланиш даврида бир ёки бир неча атомлар группасининг кучиши (ёки силжиши) билан борадиган полимерланиш жараёнида купинча водород атомининг гидрид ёки протон ҳолида кучиши кузатилади. Масалан: молекуласи тармоқланган тузилиш-га эга булган α -олефинлар катионли полимерланганда:



Худди шунингдек баъзи амидларнинг полимерланиши



ёки пропиленнинг ва бошқа мономерларнинг катализаторлар иш-тирокида полимерланишида ҳам худди шу ахвол кузатилади. Бу-лардан ташқари полимерланиш жараёнида Н атомидан огирроқ атомлар ёки атомлар группасининг миграцияси ҳам баъзи ҳоллар-да кузатилади. Масалан, хлор иони ёки метил группаси ва бошқа атомлар группасининг реакция натижасида кучиши каби доллар ҳасида кейинроқ изомеризацион полимерланиш қисмида батаф-сил тухталиб утамиз.

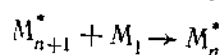
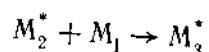
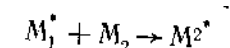
Умумий ҳолда полимерланиш жараёнини занжирнинг усишига олиб келадиган актив марказнинг табиатига ва занжирнинг усиш қонуниятига қараб бир-биридан қуйидагича ажратилади.

1. Радикал полимерланиш жараёнини бошловчи актив маркази сифатида, мономер молекуласининг гомолитик парчала-ниши натижасида ҳосил булган эркин радикаллар муҳим роль уй-найди.

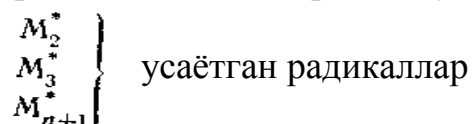
2. И о н л и полимерланиш жараёнини бошловчи актив марказ сифатида қушборнинг гетеролитик парчаланиши натижасида х/эсил буладиган ионлар ёки ион-радикаллар асосий омил ҳисобланади. Демак полимерланиш жараёнида усаётган макромом-лекуларни макрорадикаллар (радикал полимерланиш-да) макроионлар

(ионли полимерланишда) ҳосил қилади. Шундай қилиб, полимерланиш жараёни узига хос мураккаб система бўлиб, бошқа занжирли химиявий жараёнлар каби асосан учта оддий реакциялардан; актив марказнинг пайдо бўлиши, занжирларнинг узилиши ва занжирларнинг узилиши каби босқичлардан иборатдир. Актив марказнинг ҳосил бўлиши учун катта энергия талаб қилинади. Шу сабабдан бу босқич кичик тезлик билан боради. Ташқаридан берилган энергия (иссиқлик ёруғлик ультрабинаф-ша нур, радиацион, рентген ва лазер нурлари ҳамда химиявий энергия) ёрдамида мономер молекуласидаги химиявий боғнинг узилиши натижасида мономер активланади, яъни молекула бири-киш ёки узиш хусусиятига эга бўладиган актив марказ ҳосил қи-лади:

Макромолекула занжирнинг узилиши кам миқдор энергия талаб қил-са, бу жараён жуда катта тезлик билан боради.

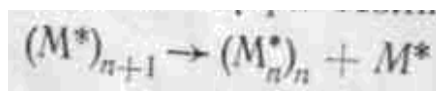


Бу ерда: M_1 — мономер молекуласи



Макромолекуляр занжирнинг узиш жараёни, яъни полимер зан-жирининг қуйи кдемидаги мономер бугиннинг активлиги йукрл-гунча ёки мономер миқдорининг ҳаммаси сарфланиб тугагунча давом этиши мумкин.

3. Занжирнинг узилиши куп миунордаги энергияни талаб қил-маса полимерланиш нисбатан юқори тезликда давом этади:

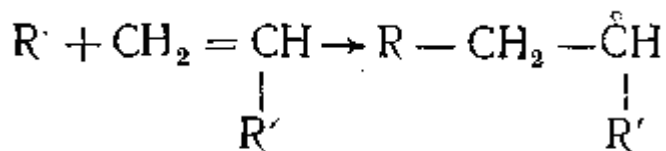


Занжирнинг узилиш жараёнида макромолекула занжирининг узиш тезлиги, унинг узилиш тезлигидан қанча катта бўлса, ҳосил бўлаётган полимер макромолекуласининг узунлиги шунча катта бўлади. Демак макромолекуланинг катта ёки кичиклиги улчами ва ундан занжирнинг узунлиги ҳақида уртача молекуляр массаси айнан шу иккала жараён тезликларининг нисбатига борлиқдир. Ҳозирги пайтда говори молекуляр моддаларнинг кенг тарқалган синтез қилиш услубларидан бири радикал полимерланишдан ибo-рат.

2. РАДИКАЛ ПОЛИМЕРЛАНИШ ЖАРАЁНЛАРИ

Радикал полимерланиш жараёнлари эркин радикалларнинг таъсири натижасида актив марказлар ҳосил бўлиши билан бош-ланади. Эркин радикалларда кимёвий активлиги юқори булган жуфтланмаган электроннинг мавжудлиги уларнинг турли хил ту-зилишига эга булган мономерлар билан реакцияга киришишига мойиллик яратади. Натижада мономер молекуласида узиш имко-ниятига эга булган актив марказ ҳосил бўлади. Бу жараён уму-мий ҳолда туйинмаган органик бирикмалар

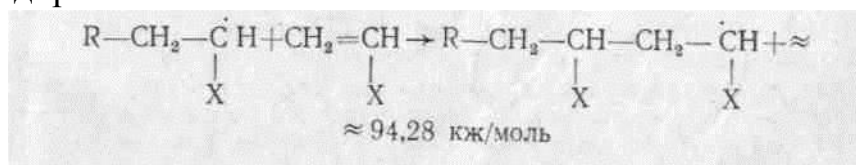
учун куйидагича ифо-даланади:



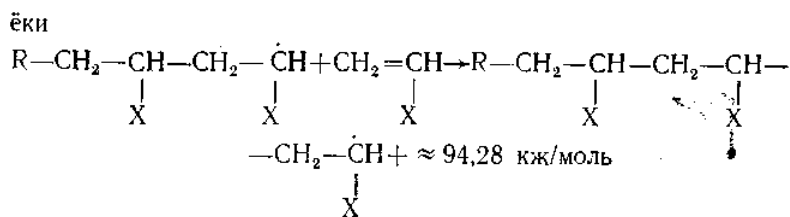
Бу ерда:

Ра — жуфтлашмаган актив электронга эга булган атом ёки атом-лар группаси (радикал).

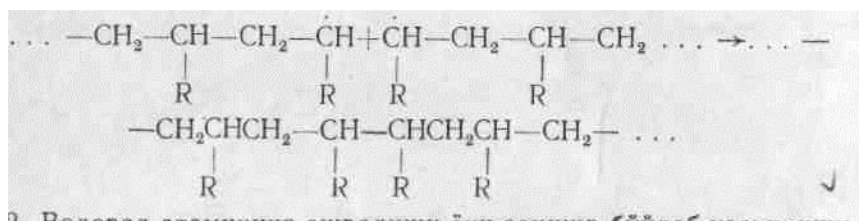
Утказилган амалий тажрибалар тахлили шуни курсатадики, эркин радикаллар реакция муҳитда полимерланиш жараёнининг бошланишидан то охиригача мавжуд булади. Демак полимерланиш жараёнида эркин радикалларнинг миқдори макромолекула ҲОСИЛ булишигача орта боради, бунда мономер молекуласи узининг кейинги молекуласи билан бирикиб, янги эркин радикаллар ҳосил қилади. Занжирнинг узиш жараёни мономер молекуласи билан эркин радикаллар орасидаги жуда куп элементар (оддий) реакциялардан иборат булиб, полимерланиш даврида макромолекула занжирининг массасини ортишига олиб келади. Натижада усаётган эркин радикалли занжирнинг мономер молекуласи билан туқ-нашиши ва бирикиши натижасида макромолекуланинг узунлиги тобора орта боради. Усаётган радикал билан мономерларнинг уза-ро таъсир реакцияси натижасида мономер молекуласи таркиби-даги қушбоғнинг л боги узилиб, бирламчи, ст-богга айланиб, туйи-ниб боради. Албатта вд/шбоғнинг узилиши натижасида, реакция иссиқлик ажралиб чқйиши билан боради. Ажралиб чикдан иссиқ-лик миқдори я- ва а-боғларнинг энергия фарцига тенгдир. Масалан:



ёки



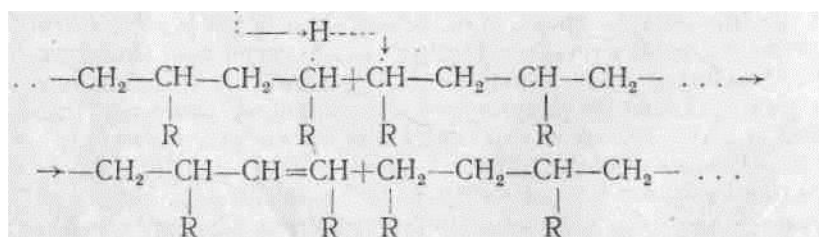
Занжирнинг узилиш жараёни макрорадикалдаги мавжуд эркин радикалларнинг реакция муҳитдан йуқолиши билан боради. Ре-акцияда занжирнинг узилиши иккита усаётган макрорадикалла-рининг узаро бирикиши натижасида вужудга келади. Бу эса радикалларнинг «узаро бирикиш» (рекомбинация) реакцияси дейилади. Рекомбинация натижасида реакция муҳитдаги актив заррача-ларнинг сони камайиб,



улар йуқ булиб кетади: занжир узилади. Масалан:

2. Водород атомининг ажралиши ёки занжир буйлаб узатилиши натижасида

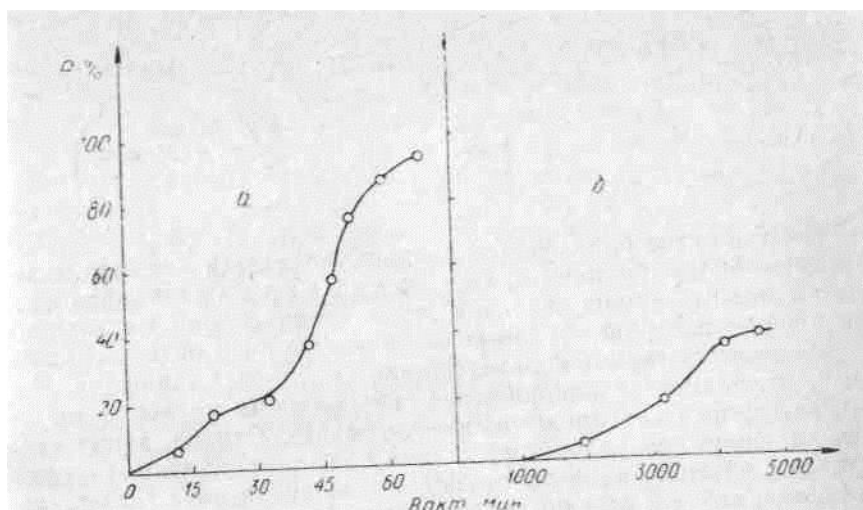
усаётган занжир охирида қушбоғ ҳосил булади ва натижада занжир узилади. Бу реакцияни диспропорцияланиш реакцияси деб юритилади.



Полимерланиш жараёнида занжирнинг узатилиши муҳим реак-циялардан бири ҳисобланади. Бу реакциянинг бориши, шарт-ша-роитлари ҳақида кейинроқ батафсил тухталиб утамиз.

Шундай қилиб, радикал полимерланиш занжирли куп босқич-ли химиявий реакциялардан бири булиб, унинг тезлигига реакция олиб бориладиган реакторнинг шакли, муҳити, дастлабки модда-ларнинг тозалиги таъсир этади. Бошланғич даврнинг мавжудлиги ва реакциянинг кинетик эгри чизигини — 3-куринишли эканлиги, бу жараён радикал жараён эканлигини курсатади (6-расм).

Эркин радикалли полимерланиш жараёни бирор таъсир натижасида радикалларга тез парчаланадиган моддалар ёрдамида тез-лашади ва бу моддаларни инициаторлар — р е а к и и я н и тез-лаштирувчи моддалар дейилади.



6-раем. Хлоропреннинг полимерланиш эгри чизиги (а), ингибитор таъсирида стиролнинг полимерланиш эгри чизиги (б).

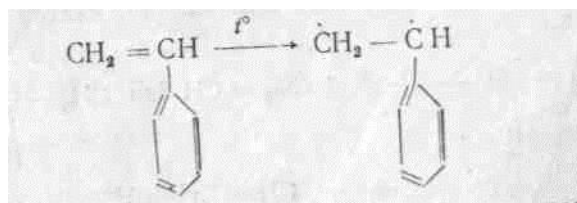
Полимерланиш жараёни пайтида раднкаллар билан тез бирикиб, бу жараённи секин-лаштирадиган ва уи тухтатадиган моддаларни ингибиторлар дейилади. Демак полимерланиш жараёнида бу моддалардан фой-даланган хрлда реакцион мухтгтдаги эркин радикаллар микдорини ошириб ёки камайтириб, полимерланиш

жараёнини боищариш мумкин. Инициатор иштирокида полимер-ланишда кам энергия сарфланади ва жараён осон кечади. Турли моддаларнинг парча-ланиб, эркин радикаллар ҳосил қилиши доимо модда

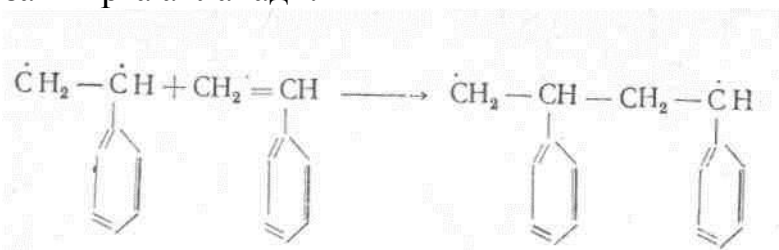
молекуласига маълум бир энергия берилиши туфайли вужудга келади. Демак эркин радикалларнинг хоснл булиш жараёни ҳам, услубига қараб, термик фотохимиявий, рентген, лазер ва радиацион нурлар таъсирида амалга ошади.

Радикал полимерланишни тезлаштириш услублари

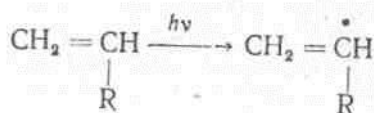
Исшущк таъсирида радикал полимерланиш жараёни тезла-шади, бундай полимерланиш термик полимерланиш де-йилиб, тоза мономер молекуласидаги қушбоғ иссиклик таъсирида узилиб эркин радикаллар, яъни актив марказ хреил қилади. Масалан:



Хосил булган актив бирадикаллар мономер молекулалари билан бирикиб усувчи бирадикалли занжирга айланади:



Усаётган актив бирадикалли занжир навбатдаги мономер молекулалари билан бирикиб макрорадикалларга айланади. Термин полимерланиш жараёни жуда секин боради ва ҳарорат даражаси орта бориши билан реакциянинг тезлиги ортади. Купчилик мономерлар термик полимерланишга жуда суёт киришади. Ма-салан, винилацетат, акрилонитрил, винилхлорид кислород ишти-рокисиз ҳарорат таъсирида полимерланмайдн. Стирол, акрил кислота ва унинг ҳосилалари жуда секин полимерланади, ҳарорат даражаси ортиши билан полимерланиш жараёни анча тезлашади. Мономерларнинг ёруглик нури таъсирида полимерланиши ф о т о- < химиявий полимерланиш дейилади. Бунда мономер молекуласига маълум миқдорда квант нур энергияси ютилиши натижасида эркин радикал ҳосил булади. Дастлаб берилган квант энергия ютилиши билан, мономер молекуласидаги кушбогнинг л-электронлари галаёнланиб актив энергетик ҳолатга утади; ма-салан:

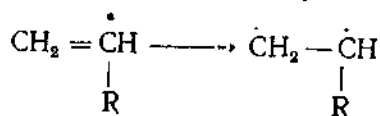


Бу ерда:

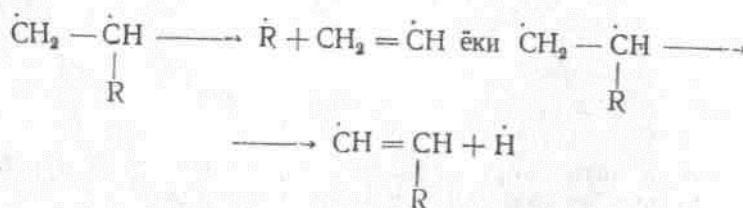
п — Планк доимийлиги

V — нур тулқинларининг 1 секунддаги тебранишлар сони (яъни частотаси)

Активланган мономерда ички молекуляр узаро таъсир туфайли аввал катта энергияли бирадикал ҳосил булади:



сунгра, бирадикал гомолитик парчаланиб, иккита монорадикалга ажралади:

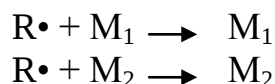


СОПОЛИМЕРЛАНИШ ЖАРАЁНИ

Икки ёки ундан ортиқ тур мономерларнинг биргаликда поли-мерланиш жараёни сополимерланиш жараёни дейилади; ҳосил булган юцори молекуляр бирикмалар эса сополимер-лар деб аталади. Сополимерлар макромолекуласининг таркиби реакция учун олинган мономерларнинг молекула цолдицлари-дан—бугинларидан ташкил топади. Макромолекуланинг таркиби фақат бир хил мономер молекула бупшларидан ташкил топган полимерлар г о м о п о л и м е р л а р дейилади. ГомополимерЛаниш жараёнида фақат бир турдаги усаётган занжирни ташкил этса, сополимерланиш эса бир неча хил куринишдаги усаётган занжирлардан иборат булади. хозирги пайтда икки мономердан ташкил топган бинар системаларнинг сополимерланиш жараёни анча яхши урганилган булиб, сополимерланиш куйидаги схема тарзида ифодаланади:



Бу жараён умумий ҳолда M_1 ва M_2 мономерларнинг актив радикал таъсирида узаро реакцияга киришиши натижасида янги актив марказлар ххэсил қилиб, улардан бири M_1 — мономер буринлари-дан, иккинчиси эса M_2 —мономер бугинларидан х/эснл булган радикаллардир. Демак:

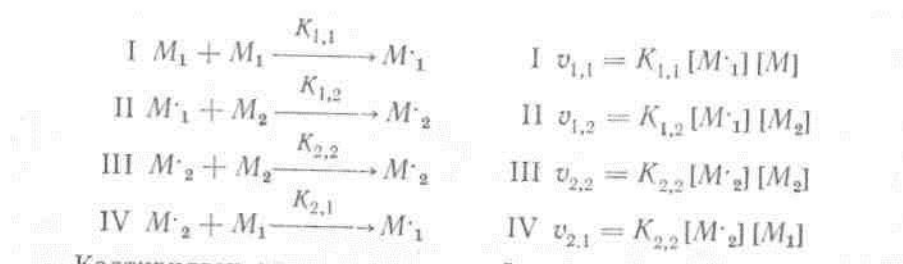


Бу ерда усаётган радикал M_1 ва M_2 — мономер кисмидан, M_2 эса M_2 мономер кисмидан иборат деб қаралади. рхосил булган актив марказлар M_1 мономер молекуласи ва M_2 — мономер молекуласи би-лан узаро бирикиши мумкин. Бу реакцияларнинг содир булиш эҳдимоллигини амалий тажрибалар ёрдамида аникугаш мумкин.

Демак полимерланиш хусусияти ҳар хил булган икки мономер аралашмасининг сополимерланишидан ҳосил булган макро-молекулалар таркиби ҳар иккала мономер бугинларидан иборат булади. Бу ҳолда усаётган макрорадикаллар полимерланишда иштирок этаётган мономерларнинг ҳар иккаласи билан ҳам реакцияга киришган булади. Демак усаётган макрорадикалнинг ха-рактери асосан усаётган занжир учидаги мономер бугин хоссасига боглиқ булади.

Сополимерланиш жараёнида усаётган радикаллар билан моно- мерларнинг узаро таъсирлашуви натижасида турт турдаги реакция содир булади.

Агар M_1 ва M_2 мономерлардан актив марказлар ҳосил булиш тез лцгини с», , ,о22 ва тезлик доимийликларини U_1 ва U_2 билан, ора" лиқ реакциялар тезликларини u_{12} , u_{21} ва K_{12} , K_{21} билан белгиласак у ҳолда сополимерланиш жараёнлар куйидаги элементар реакциялардан иборат булади



Келтирилган реакциялардан қ-айси бирининг тезлиги каттароқ булса, ҳосил булаётган сополимерларнинг таркиби, уша реакцияга мувофиқ бирикаётган мономер бугинлари билан бойиган бўлади.

1. ПАЙВАНД ВА БЛОК СОПОЛИМЕРЛАР ОЛИШ

Табиий, синтетик ва сунъий юқори молекуляр бирикмаларнинг саноат талабига жавоб бера оладиган қатор хоссаларини тако-миллаштириш мақсадида пайванд ва блок (қушма) сополимерлар олиш усуллари кенг фойдаланилади.

Блок ва пайванд сополимерлар макромолекула занжири чи-ЗИҚЛИ тузилишига эга бўлиб, икки ёки ундан ортиқ турдаги моно-мерлар буринидан ташкил топган молекуляр занжир қисмлари-дан иборат булади. Бу молекуляр занжирнинг узунлиги бир неча унлаб параметрга тенг булади. Блок сополимерлар макромолекула-лари узаро химиявий борлар билан бириккан икки хил яхлит-яхлит полимер занжирларидан тузилган булади.



Пайванд сополимер макромолекуласининг тузилиши тармоқ-ланган булади. Уларнинг асосий занжирини ташкил этган А мономер буринларидан иборат макромолекулага ён тармоқ ҳосил қилиб, бошқа В мономер буринларидан иборат молекуляр кием бириккан булади:



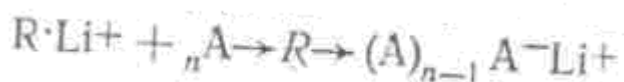
Блок ва пайванд сополимер макромолекула-лари занжирига купчилик қисмлари турли мономер буринларидан иборат бўлиб, уларнинг баъзи хоссалари шу мономерлар гомополимерларининг хоссаларини ифода-лайди. Масалан, ён тармори полистирол зан-жиридан ташкил топган табиий каучукнинг пайванд сополимери-нинг кинетик занжири иккита максимумдан иборат бўлиб, улар-а,ан бири табиий каучукнинг молекуляр занжирига тегишли —40°С %а намоён булса, иккинчиси— КХУ'С да кузатилиб, у полистирол-тинг молекуляр занжирини характерлайди. \У

Блок сополимерларнинг олиниш усуллари

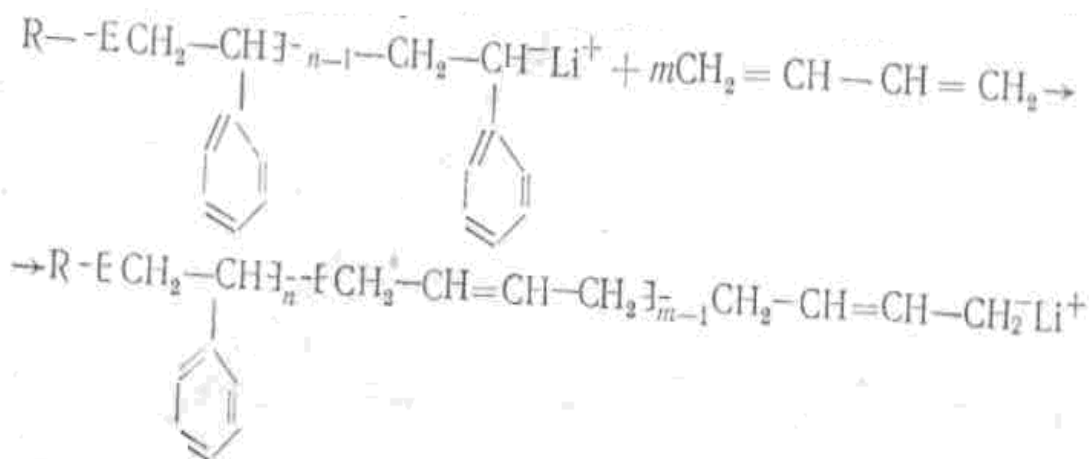
Блок сополимерлар асосан икки ёки ундан ортиқ мономер-ларни ООҚИЧЛИ полимерланиш усули билан ёки чизиксимон зан-кирли гиласак у ҳолда сополимерланиш жараёнлар куйидаги элементар реакциялардан иборат булади.

полимернинг бошқа мономер (гомополимер). билан сополи-мерланиш натижасида олиш мумкин. ҳар иккала усулда ҳам юлимерланишнинг дастлабки босқичида учида В мономерни би-шктира оладиган актив марказ тутган А мономер

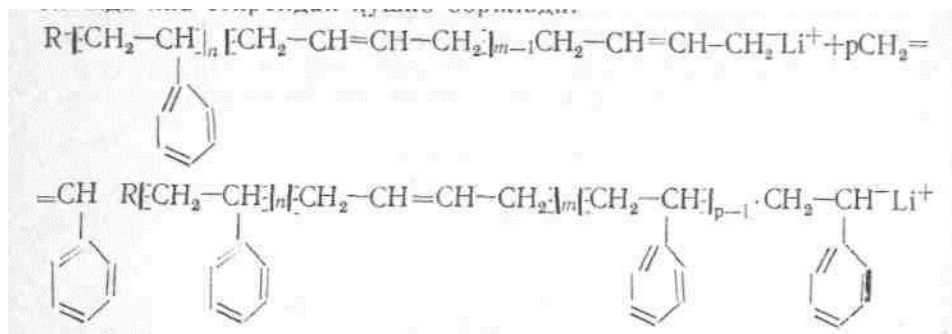
буторинларидан [борат молекуляр занжир ҳосил булиши билан бошланади. Маса-[ан, стиролнинг бутадиеи ёки изопрен билан блок (кушма) сопо-имерини олишда аввал литий-органик катализатор иштирокида глеводородли эритувчи муҳитида стирол полимерланади



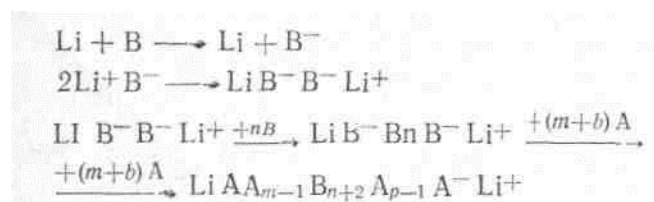
Зҳосил булган полистирол занжирининг учида актив ионлар-инг сақланиши ҳисобига системага бутадиеи ёки изопренни ку-иш (В) билан полимерланиш жараёни давом этади:



Саноат учун ахҳамиятли хоссаларга эга булган сополимер олишда яна стиролдан кхшиб борилади:

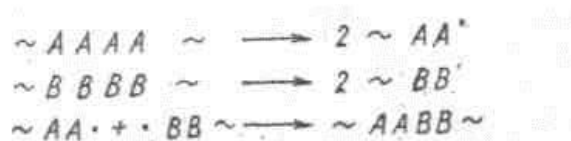


Полимерланиш учун олинган стирол бутунлай сарфлангандан сунг ҳосил булган полимер катализатордан ва эритувчидан ажра-тиб тозланади. Бу усул билан олинган блок (кушма) сополимер оддий хона ҳароратида вулканизаторга ухшаш хоссага эга булиб, 140°C дан говорила резина аралашмалари учун хомашёга ухшаш ёки термопластларга ухшаш тез пайта ишловчан булади. Шунинг учун бундай кхушма сополимерларни тер моэластопластлар дейилади. Бундан ташқари бутадиеини литий металида полимер-лаб, стирол билан кушма сополимерлар олиш мумкин. Бу усулда усаётган занжирни ҳар иккала томонига стирол бирикиб (А) актив бифункционал группаларни ҳосил қилгани учун учламчи— кушма яхлит сополимерлар олинади.



Аммо ҳосил булган термоэластоиластнинг таркибида турли қолдихлар аралашмаси мавжудлиги туфайли унинг сифати ва баъзи хоссалари пасаяди. Булардан ташхари, қўшма сополимерлар ҳуидаги усуллар билан олинади:

1) Икки хил полимер макромолекулалари физикавий таъсир (вальцлаш, ультратовуш тулкшнлари, ҳар хил нур ва ҳ. қ) ида макрорадикалларга айланиб, уларнинг рекомбинацияланиши ту файли қўшма сополимерлар ҳосил булади:

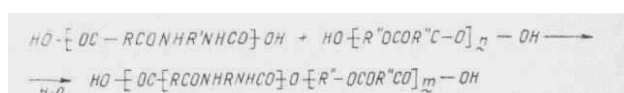


2) Бирор полимер макромолекулаларини активлаш йули би лан макрорадикаллар ҳосил цилинади ва бу актив марказларга бошқа мономер таъсир эттириб, қўшма сополимер олинади.



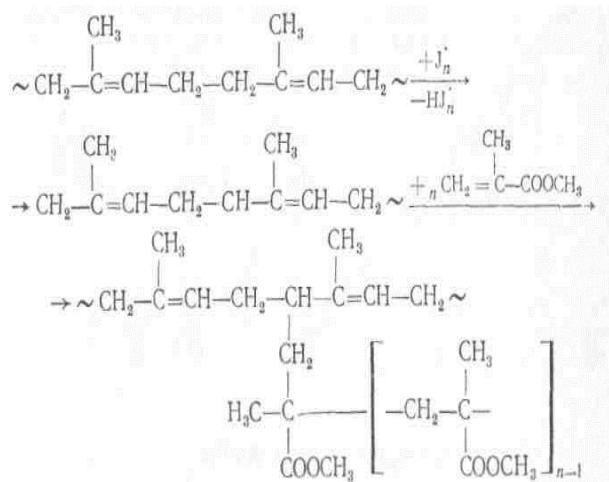
3) Макромолекулаларининг учларида ҳар хил функционал атомлар гуруҳи тутган иккала олнгомер ёки полимернинг узаро поликонденсатланиши натижасида қўшма сополимер олинади.

Масалан, полиамид билан полиэфирнинг узаро таъсири туфайли полиамидоэфирлар ҳосил булади:



Пайванд сополимерларнинг олиниш усуллари

Пайванд сополимерланиш жараёнидан асосан табиий полимер-ларга янги хусусиятлар бериш мақсадида фойдаланилади. Жум-ладан целлюлоза, каучук ва шунга ухшаш полимерларни пайванд сополимерларини олиш билан уларнинг бир кхатор хоссалари ях-шиланиб, турли материаллар олишда асосий хомашё сифатида ишлатилади. Каучукнинг пайванд сополимерларини олиш учун уни турли радикал ҳосил қилувчи моддалар билан хайта ишла-нади. Бунда каучук макромолекуласи занжирида актив марказ-лар ҳосил булади. Бу актив марказлар мономер молекулалари-нинг ён тармогини ҳосил кшлиб полимер занжирига бирикишини тезлаштиради. Мисол тариқасида каучукнинг метилметакрилат билан ҳосил калган пайванд сополимерларини олиш жараёнини келтириш мумкин:

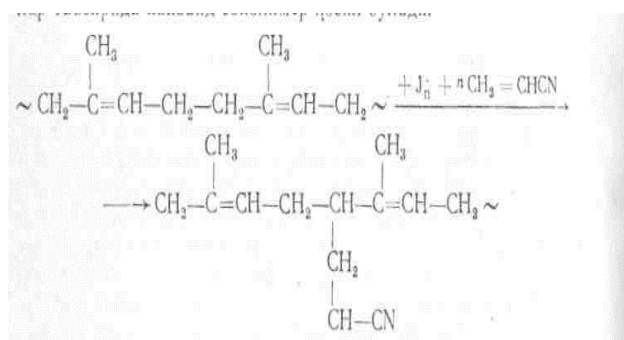


Бу ерда Лп — инициатор радикали.

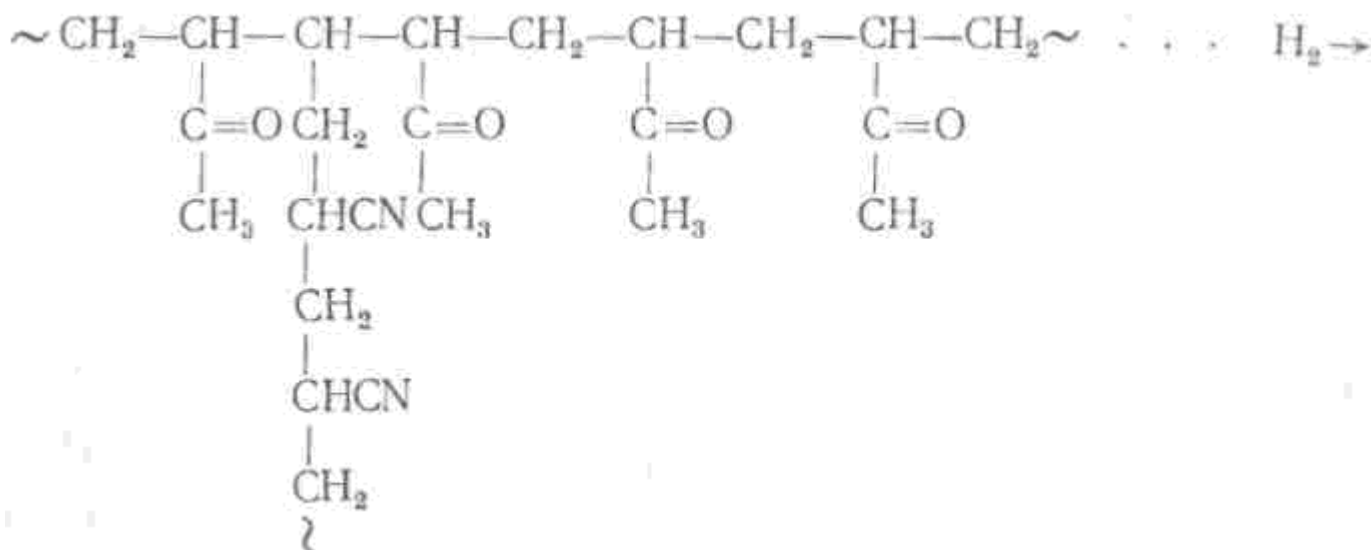
Жараён даврида пайванд сополимер билан биргаликда ишла-тилган* мономерларнинг гомополимери ҳам ҳосил булади. Табiiй каучукнинг пайванд сополимерлари эритмада ёки муайян аралаш-тиргичларда каучук ёки унинг латексини мономерда буктириб турли инициаторлар иштирокида (шу инициаторларнинг парча-ланиш ҳароратида, 60—80°C) цайга ишлаб олинади.

Шунингдек пайванд сополимерларни куйидаги усуллар билан ҳам олиш мумкин:

1) Мономернинг полимерланиш реакцияси бирор полимер иштирокида олиб борилади: полимер макромолекуласи занжирида актив марказлар ҳосил булади за занжирнинг мономерга узати-лиши натижасида пайванд сополимерлар олинади. Масалан, та-бiiй каучук стирол ва акрилонитрил билан турли хил инициатор лар таъсирида пайванд сополимер ҳосил булади.



2) Полимер макромолекулаларини дастлаб турли усулда ион-лаштириб ёки нурлар таъсирида активлигини ошириб, кейин уларга мономерлар таъсир эттириш йули билан пайванд сополи-мерлар олинади; масалан, поливинилкетонлар билан акрилонит-рил аралашмасини ультрабинафша нурлар таъсирида полимерлаб пайванд сополимерлар олинади:



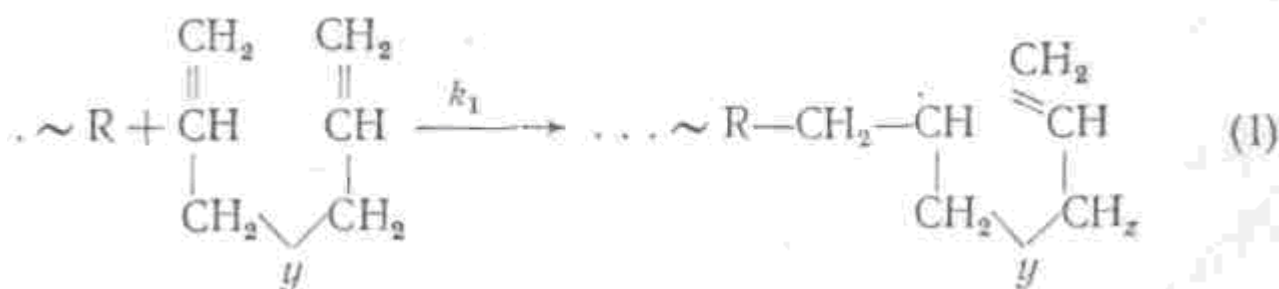
2. ЦИКЛИК ПОЛИМЕРЛАНИШ) (ёпиқ занжирли полимерланиш)

Таркибида икки кушбор тутган мономерларнинг молекулалар-аро таъсири натижасида ҳалқали макромолекулалар ҳосил қилиб полимерланиши — циклик ёпиқ занжирли полимер ланиш дейилади. Чунончи, диен углеводородларнинг полимерланиши натижасида асосий макромолекула занжири ёпиқ мономер ҳалқалардан иборат булган полимерлар ҳосил булади. Досил булган полимерлар таркибида цушборнинг йуклиги чизиқли макромолекула занжири ёпиқ бугинли (ҳалқали) полимерланиш жа-раёнида ҳосил булганлигидан дарак беради.

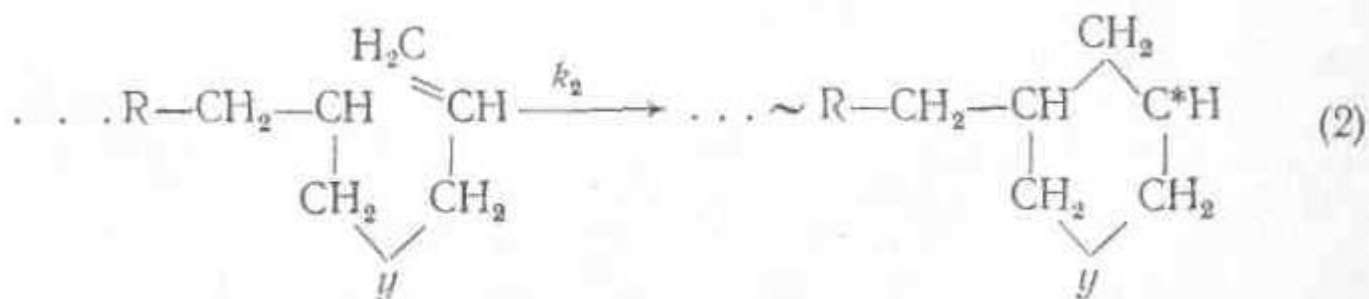
Ёпиқ ҳалқали полимерланиш узининг характериға кура икки хил тарзда: занжирли ёки босқичли механизм бўйича содир бу-лиши мумкин. Энг куп тарқалган ёпиқ ҳалқали полимерланиш турларидан бири — ички ва молекулалараро таъсир натижасида молекуласи зуриқишға учрамаган ёпиқ занжирли диен органик бирикмаларнинг полимерланишидир.

Масалан, радикал инициаторлар таъсирида пентадиеннинг-1,6 ва 2,5-хосилаларининг полимерланиши натижасида макромоле-куланинг асосий занжирида олти аъзоли алифатик ёпиқ бугин-лардан иборат полимерлар ҳосил булади.

Полимерланиш жараёнининг механизми қуйидагича тавсиф-ланади. Актив марказ тутган усаёттан занжирнинг учи эркин ра-дикалнинг бимолекуляр таъсири натижасида диен молекуласи-нинг кушбогларида бири билан бирикади.

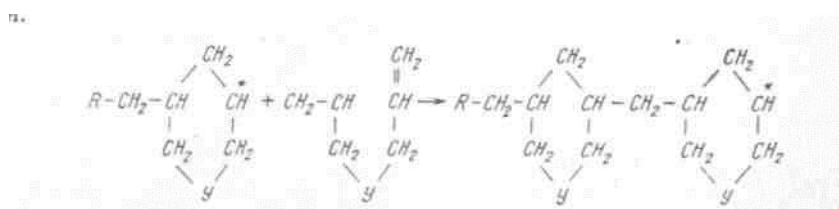


Кушбог билан ралаёнланган углерод атомининг ички молекуляр узаро таъсири натижасида ёпиқ >ҳалқада актив марказ ҳосил булади;

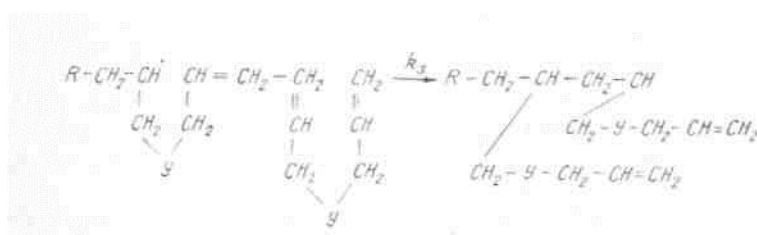


бу ерда, у — гетероатом. Ы; О; S; Р.

Хосил булган ёпиқ халқали актив марказ мономер молекула-лари билан бирикиб занжирнинг қайтадан усишини бошлаб беради.



Шунингдек системада усаётган занжир билан бир каторда кара мажарши, усувчи макрорадикаллар ҳам мономер молекуласи билан бимолекуляр бирикиши туфайли халқали тузилишига эга булган усаётган занжирни бузилишга олиб келади:



Макромолекулада ёпиқ халқали занжирнинг ҳосил булиш эҳтимоллиги (2) ва (3) реакцияларнинг узаро мусобақасидан ке-либ чиқади ва улар сон жиҳатдан:

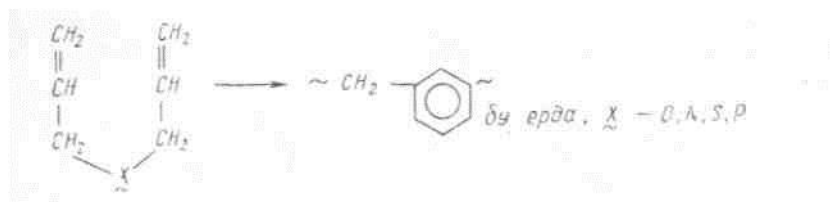
$$K_{\text{еп}} = \frac{k_1}{k_2 + k_3 [M]}$$

к₁ ва к₂— элементар реакциялар тезликлариниш доимийликлари.

К_{еп} — ёпиқ халқали полимерланиш жараёни тезлигининг доимий-лиги.

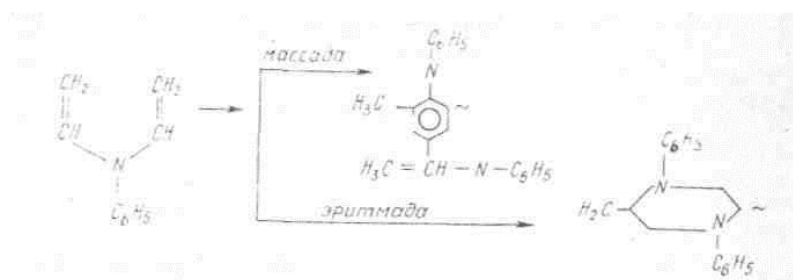
Уз-уздан маълумки, [М] мономерларнинг полимерланиши натижасида макромолекула занжирида ёпиқ халқанинг ҳосил булиши мономернинг табиатига, тузилишига ҳамда полимерланиш жараёнининг шарт-шароитига боглиқ булади. Ёпиқ занжирли полимерланишнинг асосий хусусиятларидан бири шундаки, бу усул ёрдамида юқори узига хос хоссаларга эга булган камёб, карбо- ҳамда гетерозанжирли полимерлар, сополимерлар олина-ди. Масалан, акрил ва метакрил ангидрид, N — метилдиметак-риламид ва бошқа симметрик диен органик бирикмалар кушбог-ларининг активликлари туфайли радикал полимерланишга осон учраб, ёпиқ халқали полимерлар ҳосил қилади.

Шунингдек диаллил бирикмаларининг ёпиқ халқаси радикал полимерланиш асосида, бир қатор гетеро халқали полимерлар синтез қилинган:



Полимерлар занжирида ёпиқ мономер ҳалқалари икки ёки ун-дан ортиқ мономер молекулаларининг узаро таъсири натижасида ҳосил бўлиши мумкин.

Масалан, ГхД— дивиниланилин (1,4-диен)нинг радикалли полимерлаишида макромолекула занжирида ёпиқ мономер хал-•қалари мономернинг икки молекуласини узаро таъсирлашуви туфайли ҳосил бўлади;



Худди шундай ёпиқ ҳалқади полимерлар малеин ангидрид билан дивинил эфирини сополимерланиши натижасида ҳам ҳосил бўлади.

Винилацетатнинг дивинилацетал билан ёпиқ ҳалқали сополимерланиши натижасида компонентларнинг ҳар қандай нисбатла-рида ҳам полимерланиб азеотроп таркибли сополимерлар ҳоспл бўлади.

Ёпиқ ҳалқали полимерларнинг тузилишини урганиш учун уларни калий перхлорат билан қушиб юқори ҳароратда қиздири-лади, ҳосил бўлган ароматик углеводородлар ҳосиласини ажратиб олиб, дастлабки бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши ИҚ ЯМР, УФ спектроскопик усуллари билан узаро солиштириб аниқланади.

IV БОБ ИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

Мономерларнинг ионли полимерланиш жараёни катализатор-лар иштирокида боради. Ионли полимерланиш ҳам радикал полимерланишга ухшаш занжир реакциялардан иборат бўлиб, фақат усаётган занжир учигади радикал урнида катион ёки анион бўлади. Усаётган макромолекула узининг мусбат ёки манфий за-рядларини занжир бўйлаб узатиши орқали полимер занжирининг усишига имконият тугилади. Шу сабабдан усаётган макроион-нинг занжир учига ҳосил қилган ионининг зарядига қараб кати-онли ва анионли полимерланиш содир бўлади.

Шундай қилиб, ионли инициаторлар ёки жараён тезлигини ионлар ёрдамида тезлаштирувчи моддалар иштирокида содир бу-ладиган полимерланиш жараёни ионли полимерланиш дейилади.

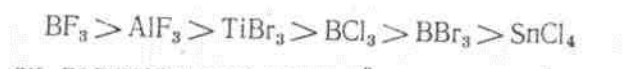
Органик модда молекуласи таркибидаги углерод атомининг зарядланган заррача — ион ҳолида мавжуд бўлишини Вальден 1903, Танг 1921 йилларда баъзи органик моддаларнинг эритмаларини электр утказувчаклик хоссаларини

урганиш натижасида аниклаган эдилар. Кейинчалик Н. Бьеррум 1926 йилда химия фанига жуфт зарядли ионлар тушунчасини киритди. Файнман нафталиннинг натрийли тузининг ЭПР спектрини урганиб, органик анионларнинг металл атомлари билан ион жуфти ҳолида мавжуд булишини физикавий усуллар ёрдамида исботлади. Шундай қилиб, фанда юқори реакцион активликка эга булган ионлар таъсирида юқори молекуляр бирнкмалар олиш усули ишлаб чи-қилди ва унинг асосида куп микдорда саноат ахамиятига эга булган полимерлар ишлаб чикарнлмоқда. Шунингдек ионли поли-('мерланиш жараёнида фақат винил мономерлари асосидагина эмас, балки таркибида альдегид, нитрил, оксид группалари булган мономерлар асосида ҳам юқори молекуляр бирикмалар олиш мумкин булди.

Ионли полимерланишнинг қулайликларидан бири полимерла-ниш жараёнини ниҳоятда паст ҳароратда олиб бориш имконини (—50 дан — 130°C) беради.

1. КАТИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

1877 йилда А. М. Бутлеров изобутиленни сульфат кислота иш-тирокида биринчи марта полимерлаб, полиизобутилен ҳосил қилди. Демак катионли полимерланиш кучли кислоталар ва тез ионлар-га ажралувчи ионли тезлаштиргичлар (катализаторлар) иштиро-кида олиб борилади, бундай ионли тезлаштиргичлар электронлар-нимг кучли акцепторлари (ютувчилари) ҳисобланиб, химиявий жиҳатдан барқарор моддалар ҳисобланади. Ионли тезлаштиргичлар сифатида купинча Фридель—Крафтс катализаторлари ишла-тилади, уларни полимерланиш жараёнидаги нисбий активлиги қуйидаги тартибда узгариб боради:

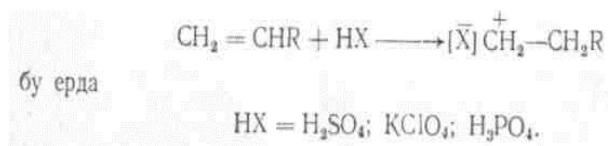


Катионли полимерланиш назарий жидатдан бирмунча яхши ургакилган булиб, унинг тезлиги полимерланиш муҳитининг диэлектрик доимийлигига, мономерларнинг тузилишига ва табиати-га .боглиқ булади.

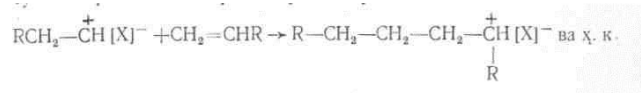
"хКатионли полимерланишнинг асосий хусусиятларидан бири шундан иборатки, унда ҳарорат пасайиши билан жараённинг тезлиги ортиб боради.

Катионли полимерланишда актив марказнинг ҳосил булиши углерод атомининг бир электронный йуқотиб карбоний ионига айла-нишига асослангандир.

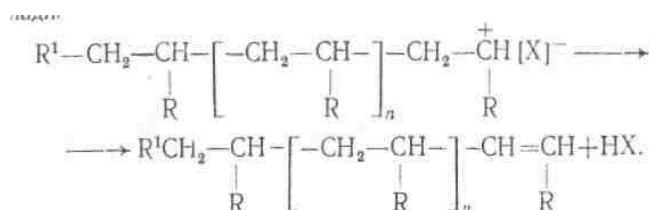
Катализаторлар сифатида кучли кислоталар ишлатилганда мономер молекуласининг тугридан-тугри протонланиши натижа-сида>карбоний иони ҳосил булади:



Бунда ҳосил булган карбонийион мономер молекуласи билан бири киб, занжирнинг усишини бошлаб беради ва узининг мусбат зарядит сунгги бириккан мономер молекуласига узатади.

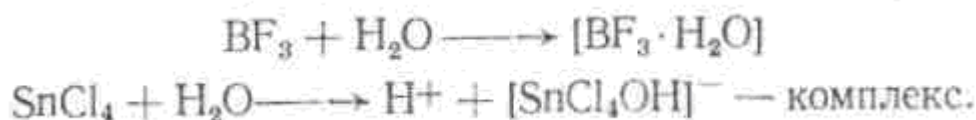


Реакциядан катализаторнинг ажралиб чихиши натижасида занжир узилади:

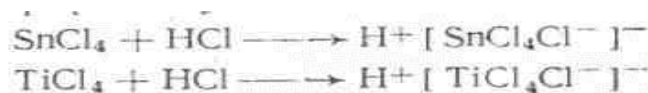


баъзан мономернинг активланиш энергиясини камайтирувчи моддалар сокатализаторлар ишлатилади. Протонга донор булган моддалар (сув, кислоталар) сокатализаторлар дейилади.

Масалан, изобутилен оддий шароитда ва ҳавосиз муҳитда $SnCl_4$ катализатор таъсирида полимерланмайди. Нам ҳаво таъсирида эса тезда полимерланади. Бу системада-ҳам ҳаво тарки-бидаги сув заррачалари сокатализаторлик вазифасини утайд* ва у катализатор молекуласи билан бирикиб реакцияга актив булган комплекс ҳосил қилади.

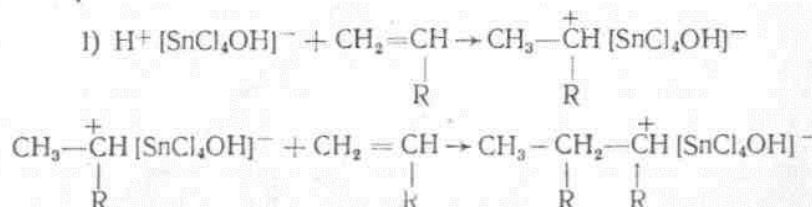


Шунингдек минерал кислоталар таъсирида ҳам актив комплекс бирикмалар ҳосил булади:

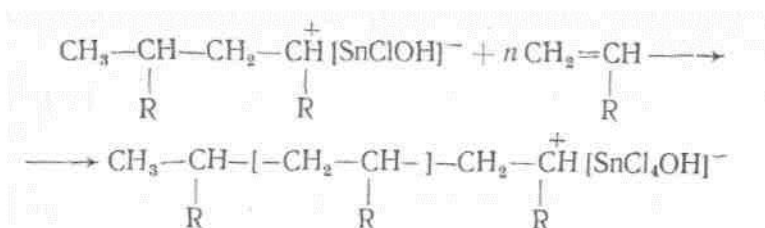


Катион полимерланиш жараёнининг механизми қуйидаги схема орқали ифодаланади.

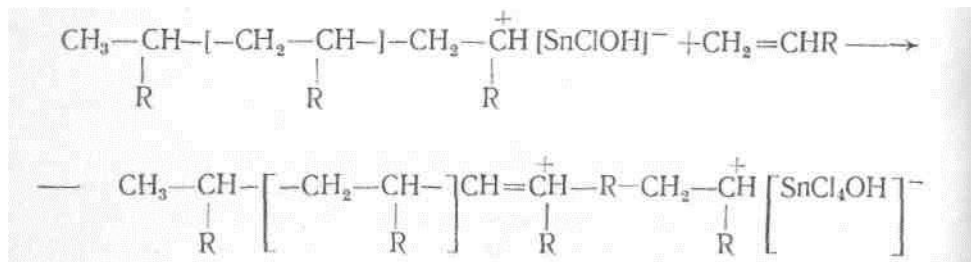
1. Жараённинг бошланғич пайтида катализатор ва мономер-дан ҳосил булган актив комплекс кейинги мономер молекуласи билан бирикиб, молекулада актив марказ—карбоний катионни ҳосил қилади:



3) Занжирнинг узилиши актив марказнинг мономер молекуласига узатилиши натижасида содир булади.



Шундай қилиб, кинетик занжир шу тартибда давом этади. Занжирнинг узилиши эса каталитик актив комплекснинг ажралиб чихиши натижасида содир булиши мумкин:



Келтирилган полимерланиш жараёни механизмининг схема-сидан куриниб турибдики, катионли полимерланиш даврида мак-роион занжирининг охирги мономер халқасидаги кушбогнинг электрон булути бог буйлаб, углерод атомидан силжиши натижасида бу углерод атоми мусбат зарядланган карбонийионга айланади. Бундай карбокатион, электрон зичлиги ортиқ бхлган кушборнинг CH_2 — группаси билан осон бирикади ва натижада мономер молекулалари усаётган полимер занжирида кдтгий тар-тиб билан «бошга — дум» ҳолида бирикиб боради.

Катионли полимерланишда катализатор билан сокатализатор-нинг микдори стехиометрик нисбатда булганда полимерланиш тезлиги ортиб, ҳосил булаётган полимернинг молекуляр масса-сининг камайишига олиб келади. Бундан ташқдри сокатализа-торнинг активлиги мухдтнинг характериға боглиқ булади. Маса-лан, хлорид кислота кутбли эритувчилар муҳитида полимерла-нишни тезлаштириб юборади. Натижада макромолекула занжири юқорида келтирилган қонуният асосида усиб боради.

Занжирнинг узилиши мономермолекуляр механизм қонуииятлари асосида боради (ва бу ҳолат амалий тажрибалар ёрдамида ис-ботланган).

Стиролнинг ZnCl_2 иштирокида полимерланиши мисолида кур-ганимиз каби полимерланиш тезлиги катализаторнинг микдорига тугри пропорционал булади. Уртача полимерланиш даражаси эса катализатор микдорига боглиқ булмай, мономер микдорига тугри пропорционалдир.

Ионли полимерланиш жараёни учун системада содир булиши мумкин булган ҳамма элементар реакцияларни ҳдсобға олиб, катион полимерланишининг алоҳида босқичлари учун жараён-нинг тезлигини қуйидаги тенгламалар орқдли ифодалаш мумкин.

а) Актив марказ ҳосил булиши тезлиги $x = k_x [M] [\text{Кат}]$; бу ерда, $[M]$ — мономер микдори; $[\text{Кат}]$ — катализатор микдори.

б) Занжирнинг усиши $a_2 = k_2 [M] [M^+]$, бу ерда, $[M^+]$ — макроион микдори.

в) Занжирнинг узилиши $y_3 = k_3 [M^+]$.

Стационарлик тартибига асосан $VI = y_3$, у ҳолда,

$$k_1 [M] [\text{Кат}] = k_3 [M^+] \quad \text{ва} \quad [M^+] = \frac{k_1}{k_3} [M] [\text{Кат}].$$

Полимерланиш даражаси занжирнинг усиш ва узилиш тезликларининг нисбатига тенг булади.

$$P = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k_2 [M] [M^+]}{k_3 [M^+]} = \frac{k_2}{k_3} [M]$$

Демак,

$$P = \frac{k_2}{k_3} [M]$$

Полимерланиш даражаси мономер микдориға пропорционал булиб, катализаторнинг микдориға боглиқ эмас.

Катионли полимерланиш жараёнининг активланиш энергияси радикалли полимерланиш жараёнидагига кдраганда кичик кдй-матга эга. Баъзан унинг кдймати 63 кж/моль ни ташкил этади. Шунинг учун ҳам кдтгий тартибли тармокданмаган юқори молекуляр бирикмалар катионли полимерланиш усули билан— 40—50°Сда олинади.

Катионли полимерланишнинг умумий тезлиги.

$$v_{\text{умумий}} = v_i P = k_i [M] [\text{Кат}] \frac{k_2}{k_3} [M] = k_{\text{ум}} [\text{Кат}] [A]^2$$

мономер микдорининг узгармаслигини эътиборга олиб,

$$v_{\text{ум}} = k_{\text{ум}} [\text{Кат}]$$

Демак полимерланиш жараёнининг тезлиги катализатор мик-дориға пропорционал булади.

2. АНИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

Туйинмаган органик бирикмаларнинг анионли полимерлани-шини илмий жиҳатдан систематик урганишга асримизнинг 20- йил-ларида Циглер ва С. В. Бебедев асос солишган. Кейинги йиллар-да анион полимерланишининг амалиёт ва назариясини ишлаб чикдан кимёгарларнинг жуда катта макта'блари Россияда (С. С. Медведев ва В. В. Комаровларнинг) ва чет элларда (АҚШ да М. Мартин, Германияда Шульц, Керн, Байуотер, Конада) етишиб чикди.

Актив марказ карбоанион билан мономерларнинг бирикиб юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилиш жараёни — анион полимерланиш деб аталади. Анион полимерланишга куп сонли, турли хил тузилиш ва тартибга ҳамда хоссаларга эга булган мономерлар учрайди. Бундай мономерлардан энг муҳимлари қуйидагилар хисобланади:

а) Туйинмаган бирикмалар $\text{CH}_2 = \text{CX}'\text{У}$

У — водород, алкил.

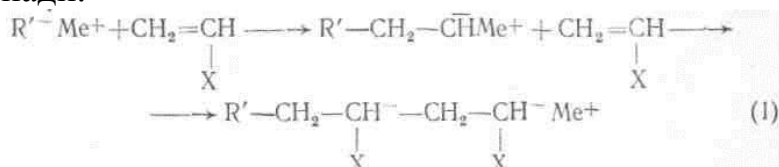
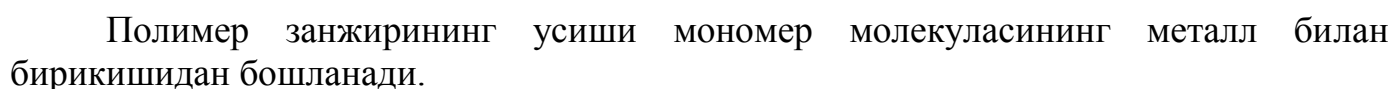
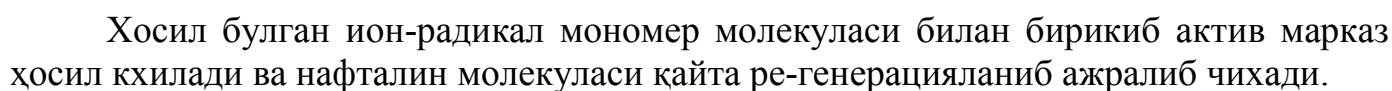
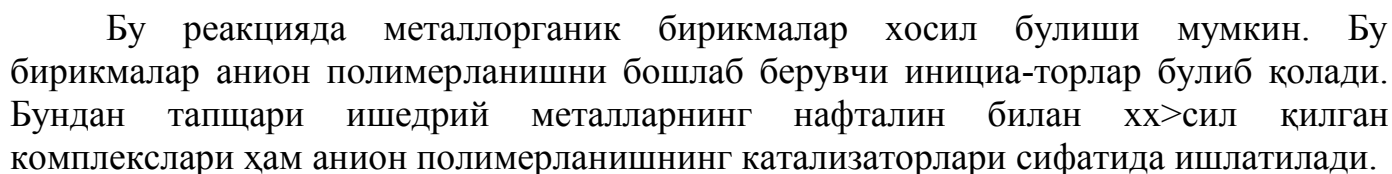
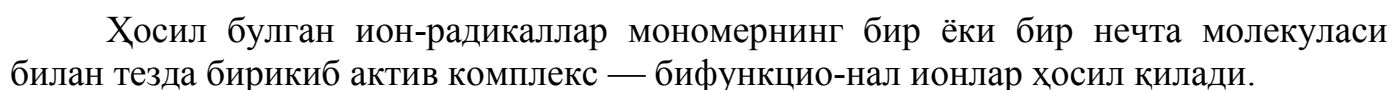
Х—Кушбогдаги электрон булутнинг зичлигини камайтирувчи уринбосарлар ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH} = \text{CH}_2$).

б) Таркибида карбонил группаси булган бирикмалар.

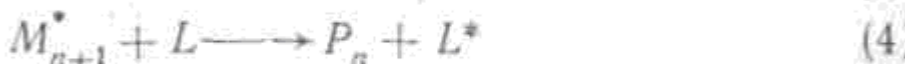
в) Кат0Р гетероҳалқали бирикмалар — а, (3 ва х да — оксидлар, тиоэфирлар, лактонлар, лактамлар, силоксан ва бошка бирикмалар.

Анионли полимерланиш катализаторлари сифатида ишцорий металллар ва уларнинг амидлари, металлоорганик бирикмалар, юхори валентли металл оксидлари ва электродонор хоссасига эга булган координацион бирикмалар ишлатилади.

Туйинмаган бирикмаларнинг металл атомлари билан узаро таъсири натижасида ион-радикаллар ҳосил бўлади:



Анион полимерланиш жараёнининг умумий схемаси ҳам бош-қа турдаги полимерланиш жараёнлари каби актив марказнинг ххосил булиши (2), занжирнинг усиши (3), занжирнинг узати-лиши (4) ва узилиши (5) каби реакциялардан иборат булади:

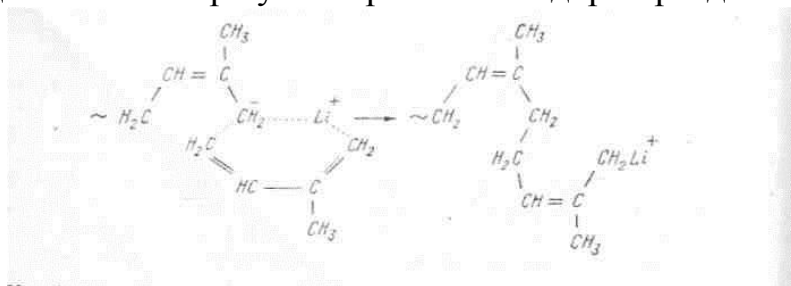


Жараён давомида макроанион усаётган полимер занжирининг охирида манфий зарядни сахлаб келади, бу макроанион металлнинг муебат заряди билан ион жуфтини хосил қилади. Усаётган макромолекула занжирининг учига жойлашган ион жуфти уз активлигини узоқ вақтга йукотмайди. Полимерланувчи системада макромолекула занжирининг усиши мономернинг бутун микдори сарфланиб булгунча давом этиб, қисқд вазнли юқори молекуляр бирикма хосил булади.

Бундай полимерлар макромолекуласи занжирида полимерла-нишни давом эттира оладиган жуда актив «тирик» мономер бу-рини сакданиб кхолади.

Полимер занжирининг усиш тезлиги системанинг хдроратига ва ион жуфтларнинг характериға боглиқ: хдрорат ортиши билан занжирнинг усиш тезлиги ортиб боради. Макромолекула занжири учига жуфтлар орасидаги богнинг мустахкамлиги хдм ион ра-диусининг улчами ортиши билан узгариб боради. Бир суз билан айтганда, ион жуфти орасидаги богнинг мустахкамлиги металл ионининг улчами ортиши ва эритувчи молекулаларининг соль-ватланиш хоссалари узгариши билан пасайиб боради. Металл-органик бирикмаларнинг маълум даражада эритувчи мухотида ассоциланиши туфайли полимерланиш жараёнида занжирнинг усиш тезлиги катализаторнинг микдорига пропорционал булади.

Полимерланиш жараёнининг тезлиги катализатор таркибидаги металлнинг ион радиуси улчами катталаниши билан ортиб боради. Масалан, диен углеводородларини литий таъсирида (1—4 тартибда) узаро бирикиб, хосил булаётган бир жуфт димер мономер молекуласи билан бирикиб ёпиқ хдлкдли комплекс би-рикмага айлантиниш орқдли боглаш мумкин. Анион полимерланиш жараёнида бу комплекс кучли координацион таъеирга зга булмайди. Натижада макромолекула занжирида цис — конфи-гурацияли мономер бугинларининг микдори камайиб, транс — конфигурацияли мономер бугинларининг микдори ортади.



Кутбли эритувчилар мухотида эса усаётган макроион билан кдрама-кдрши

ионниёт узаро таъсири камайиши сабабли системада эркин карбоанионлар ҳосил булади ва улар занжир уси-шини тезлаштириб юборади.

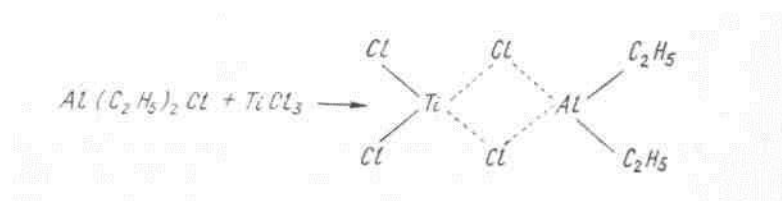
Купинча анион полимерланиш жараёнида усаётган макромо-текулалар микдори кинетик занжирнинг усишига боглиқ булмайди. Шу сабабдан ҳам реакция учун олинган мономер микдори бутунлай сарф булгандан кейин ҳосил булган макромолекула занжирининг учуда ион жуфти сакданиб кх>лади. Занжирнинг узилиши билан борадиган жараёнларда, факдт битта усаётган макромолекула кдтнашади. Занжирнинг узилиши занжирнинг учудаги мономер хдлқасидан гидрид ионининг ёки анионнинг уза-тилиши натижасида содир булади. Шунингдек усаётган занжирнинг гидрид ионини ёки анионни тутиб қолиши натижасида ҳам занжир узилади.

3. ИОН-КООРДИНАЦИОН ПОЛИМЕРЛАНИШ. СТЕРЕОРЕГУЛЯР ПОЛИМЕРЛАР

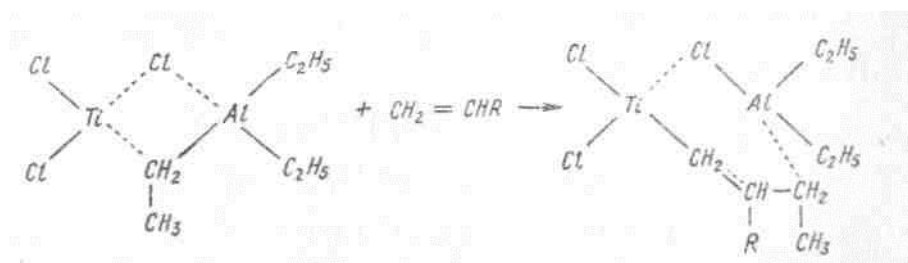
Икки ёки уч компонентли ион комплекслар таъсирида моно-мерларнинг полимерланиб стереорегуляр тузилишга эга булган юқори молекуляр бирикмалар х/эсил кдлиш жараёни ион координацион полимерланиш дейилади. Ион-координацион комплексларининг мономер молекуласи билан узаро таъсирла-шуви натижасида қутбланган мономер гетеролитик парчаланиб актив марказ, шгтбланган — мономер комплексини ҳосил кдла-ди. Ион — координацияси тузилишга эга булган говори даражада фаол махсус катализаторларни Циглер ва Натта катализаторла-ри дейилади. Улар даврий системадаги I—III группа металлари-нинг алкил ҳосилалари IV—VIII группалардаги й- металлларнинг ҳосилалари билан хдсил кдлган комплекс бирикмалардир.

Бундай махсус фазовий тузилишга эга булган катализатор таъсирида диен углеводородлар ва олефинлар паст хдроратда ҳам катта тезликда полимерланиб, макромолекула занжири кдтгий тартибли фазовий тузилишга эга булган полимерлар ҳосил кдлади.

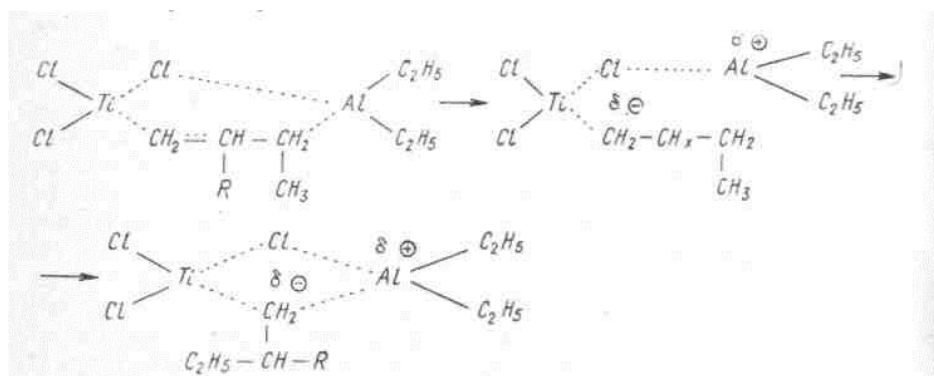
Саноатда қулланиладиган бундай катализаторлардан энг куп таркдлгани алюминий органик бирикмасининг титан хлорид билан ҳосил кдлган комплексидир; бу комплекс хдсил булишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



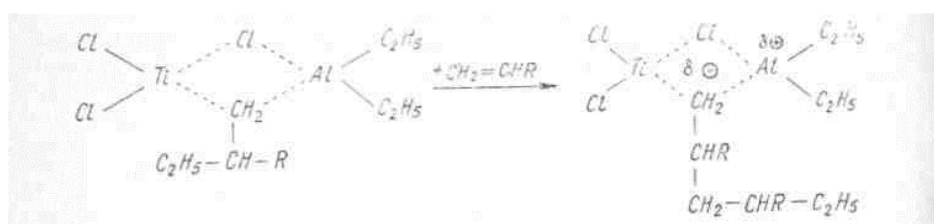
Олефинларни полимерланиш жараёнида мономер титан атоми билан координацион бог ҳосил кдлиб актив — марказга айлана-ди ва бу комплекс полимерланишни бошлаб беради.



Мономер кушборидаги π -богнинг узилиши билан катализаторнинг этил группасининг углероди σ -бор ҳосил кшшб богланиши натижасида Al—C орасида янги координацион металл — мономер комплекс ҳосил бўлади.

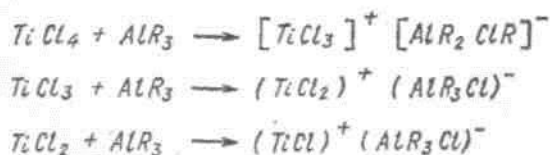


Бундай комплекс полимерланиш жараёнини бошлаб берувчи актив марказ ҳисобланади. Каталитик комплекс ионлар таъси-рида содир бўлаётган полимерланишда мономер молекулалари катализатор сиртига маълум тартибда фазовий йуналган ҳолда жойлашади. Натижада усаётган занжирнинг фазовий йуналиши, узидан олдинги бириккан мономер бугинлар ҳолатига ухшаш ҳрлатда бўлади:



Бу механизм буйича, полимерланиш тезлиги усаётган занжирнинг фазовий тузилишига, катализатор таркибидаги TiCl3 нинг микдорига ва катализатор сиртининг физикавий ва химиявий хоссаларига борлиқ бўлади.

Актив металл комплекслар ҳосил булиши учун аввал триал-кил алюминий билан титан (IV) хлорид узаро реакцияга кири-шиб, углеводородларда эрийдиган комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бунда титан (IV) ионлари қисман титан (III) ва титан (II) кадар қайтарилади:

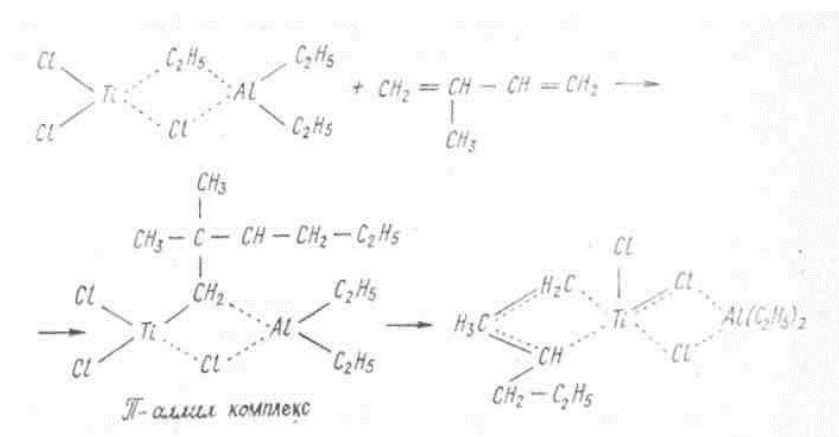


Юқоридаги реакциялар натижасида >ҳосил булган титан ка-тионлари узларининг электрон конфигурациям ва реакция фаол-лиги, мономер полекуласининг л- электронларига нисбатан ак-цепторлик хоссаси билан бир-биридан фарқ қилади. Бундан ташҳари, титаннинг қуйи валентли тузлари эримаслиги туфайли каталитик комплекс қаттиқ кристалл фазодан иборат бўлади.

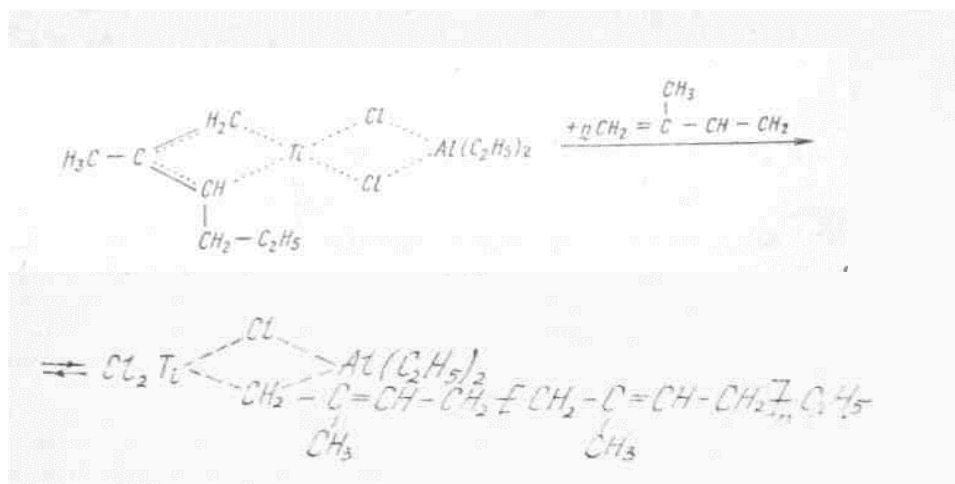
Титан катионларининг активлиги унинг валентлиги ортиб бо-риши билан

кучайиб боради. Чунки, металл иони орбиталининг бирикмада октет ҳосил қилиб, электронга туйиниш эҳтимоллиги ортиб боради. Демак (ИСЦ)₄' иони учун иккита электрон, (TiCl₂)⁺ ва СПС1) + ионлари учун учтадан ва турттадан электрон етишмайди. Реакцион фаоллиги кам бўлган катион таъсирида полимерланиш тезлиги суёт боради.

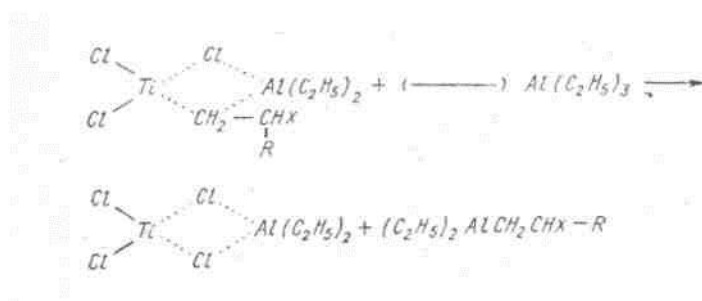
Шундай полимер занжирининг тузилиши катализаторнинг тар-кибига ва фазовий тузилишига боғлиқ бўлади. Диен углеводород-ларининг [Al(C₂H₅)₃]⁺ [TiCl₂] комплекси иштирокида полимер-ланишида катализатор мономернинг биринчи молекуласи билан реакцияга киришиб я- аллил типигаги актив марказ — аддукт ҳосил қилади ва у занжир узилини бошлаб беради:



Занжирнинг узили ҳосил бўлган актив марказ л- комплекс таъсирида мономер молекулаларининг қўш марталаб такрорий равишда қайта координацияланиши туфайли узаро бирикиши натижасида содир бўлади:

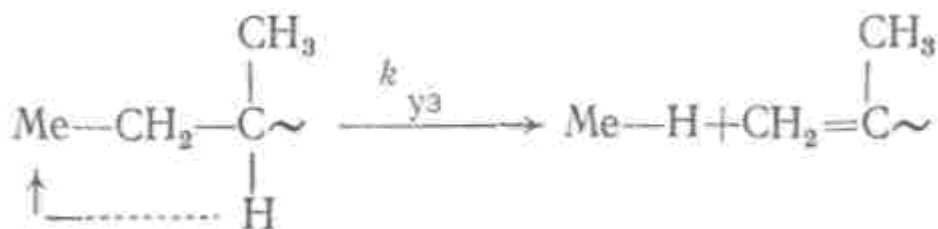


Занжирнинг узилиши шу усаётган актив марказнинг л- ком-плекسدан ажралиши ёки занжирнинг мономер орқали узатилиши натижасида содир бўлади. Занжирнинг узатилиши ИСЦ ёки координацион бирикма ҳосил қилишга улгурмай долган алю-миний алкил билан усаётган занжирнинг актив л- комплексининг узаро таъсири туфайли ҳам содир бўлади.



Занжирнинг узилиши куйидаги реакциялар натижасида ку-затилади:

а) Усаётган занжирдан актив металл комплекснинг уз-узидан бирданига ажралиш реакцияси:



Хосил булган металл гидриднинг беқарорлигк туфайли мономер молз-куласи билан таъсирланиб янги усувчан занжир бошланади:

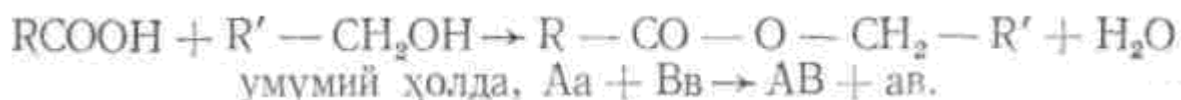


V БОБ ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

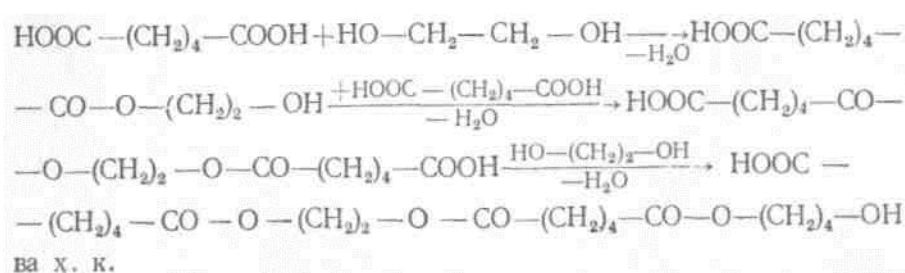
Молекуласининг таркибида бир неча функционал атомлар гу-рухи тутган моддаларнинг узаро бир-бири билан босқичма-бос-қич бирикиши натижасида кж.ори ҳамда қуйи молекуляр бирик-малар ҳосил булиши билан борадиган жараёнларга п о л и к о н-денсатланиш жараёнлари деб аталади.

Бундай типдаги жараёнларга мисол кхилиб дикарбон киелота-ларининг икки атомли спиртлар — гликоллар билан узаро бирикиб полиэфирлар ҳосил булиш жараёнини келтириш мумкин.

Органик кимё курсидан маълумки, карбон кислоталарининг спиртлар билан узаро таъсири натижасида мураккаб эфирлар ҳосил булади:



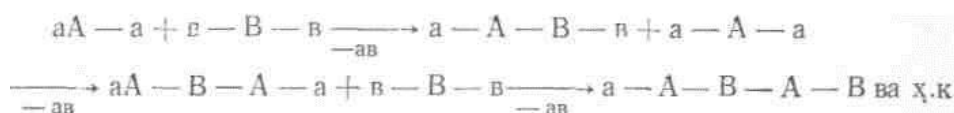
Бу ерда А ва В узаро таъсирлашаётган молекулаларнинг қол-диклари; а ва в — функционал атомлар гуруҳи; ав— жараёнда ҳосил буладиган куйи молекуляр модда. Келтирилган мисолда юқори молекуляр бирикмалар ҳосил булмайди, чунки конденсатланиш жараёни давом этиши учун ҳосил булган реакция маҳсулотида — COOH ва —OH функционал группалар етишмайди. Демак занжирли конденсатланиш жараёнини давом этиши учун дастлабки моддалар молекуласининг таркибида икки ёки ундан ортиқ функционал атомлар гуруҳи мавжуд булиши керак ва уларнинг узаро конденсатланиши (бирикиши) натижасида жараённинг кейинги ҳар бир босқичида дастлабки моддалар каби функционал гуруҳлари тутган оралик бирикмалар ҳосил кхилиб, зан-жир борган сайин ривожлана бориши керак. Мисол сифатида адипин кислотасининг этиленгликол билан куп марталаб конденсатланиши натижасида юқори молекуляр бирикма полиэфир ҳосил булишини куриш мумкин:



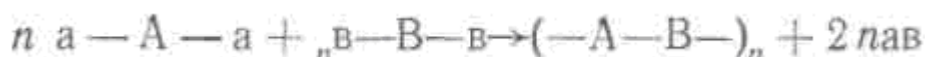
Бундай узаро таъсир натижасида чизиқсимон полиэфир ҳосил булади;



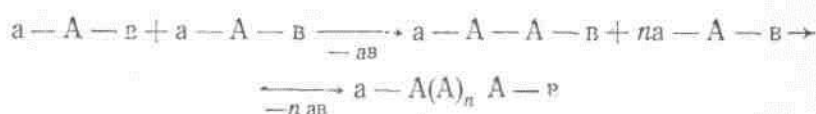
Умумий ҳолда поликонденсатланиш реакциялари:



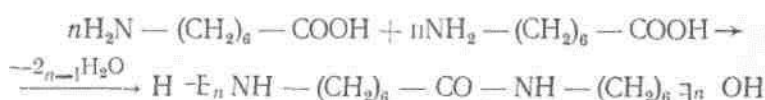
шаклида тавсифланади. Агар поликонденсатланиш реакциясида икки турдаги бир хил функционал атомлар гуруҳи тутган бирикмалар қат-нашса, бундай жараён гетерополиконденсатланиш дейилади ва умумий ҳолда куйидагича ифодаланади:



Агар бир модданинг узида ҳар хил функционал атомлар гуруҳи булса-ю, улар узаро таъсирлашиб юқори молекуляр бирикма ҳосил қилса, бундай жараён гомополиконденсатланиш дейилади. Бу жараёни хуйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин.



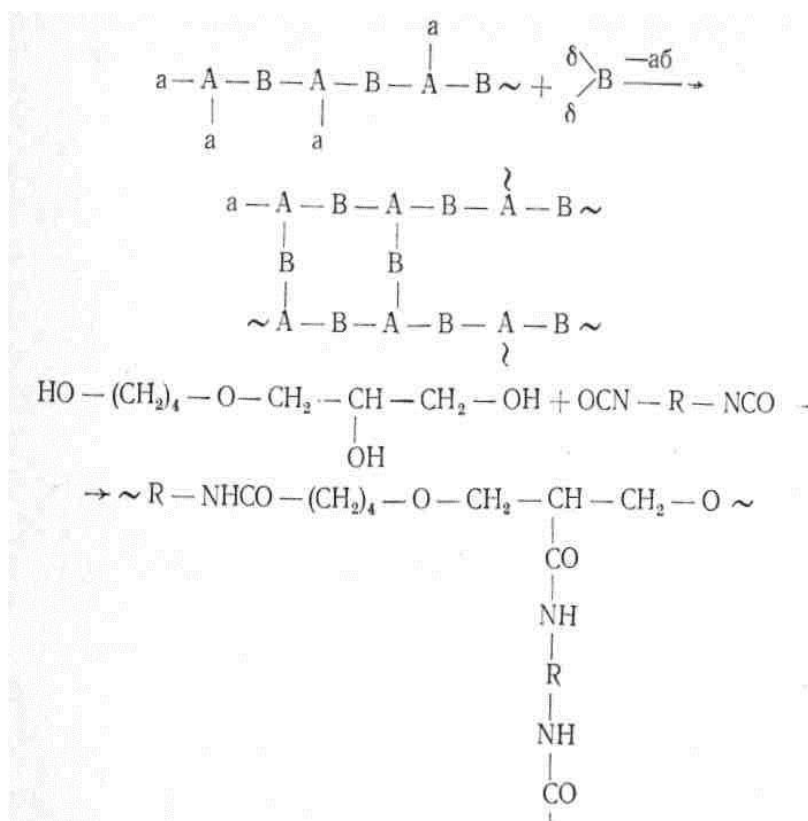
Бундай реакцияга аминокислоталардан полиамидларнинг олиниш жараёни мисол була олади. Аминоэнант кислотасидан полиэнант ҳосил булиш жараёни бунга



мисол була олади:

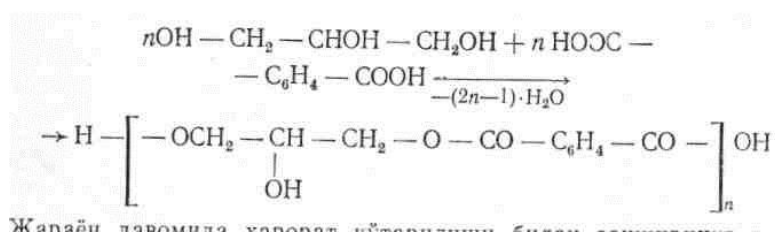
Бифункционал бирикмаларининг поликонденсатланиши натижасида факхат чизиксимон полимерлар ҳосил булса, бундай жараён чизиксимон поликонденсатланиш жараёни дейилади.

Поликонденсатланиш жараёнида иккитадан ортиқ функционал атомлар гуруҳи тутган мономерлар қатнашса, фазовий турсимон тузилишга эга булган полимерлар ҳосил булади. Бундай жараёни учламчи фазовий поликонденсатланиш дейилади. Мисол тариқасида бутандиол ва глицерин аралашмасини изоционатлар билан поликонденсатланиш жараёнини курсатиш мумкин. Бу жараёнда усаётган занжирлар таркибидаги функционал атомлар гуруҳлари глицерин молекуласининг қолдиқлари билан узаро таъсири туфайли улар бир-бири билан тикилиб, фазовий турсимон



тузилишга эга булган полимерларни хх>сил шлади:

Уч атомли спиртлар билан дикарбон кислоталарининг поликонденсат ланишидан чизиксимон тузилишга эга булган полимерлар ҳам хосш булади. Бу ерда Кт — занжирнинг чизиксимон кисми.х I лицерин оилан пара- фтал кислотасининг поликонденсатланиш жараёнининг биринчи боскичида глицерин бифункционал мономер сифатида цатнашио, чизик-симон тузилишга эга глифтал полимерларни ҳосил килади.



Жараён давомида харорат кутарилиши билан занжирнинг гли-адриномАлекуласи колдиклари мавжуд булган қисмида (яъни унинг учиди) функционал гуруҳ билан усаётган занжир узаро йъсиРлУаниб, т|рсимон тузилишга эга булган полимер ҳосил хилади.

х Поликонденсатланиш жараёнида куп функционалликка эга булган мономерлар билан турли хил функционал гуруҳугар тут-ган димер, тример, тетрамер олигомерлар билан узаро таъсир-лашуви босқичма-босжич тартибда боради. Фазовий поликонденсатланиш даврида эритувчиларда эритмайдиган полимерлар ҳосил булади. Чунки, чизиксимон тузилишга эга усаётган занжирнинг функционал гуруҳугари таъсирида макромолекуланинг мус-тахкам кимёвий бог ҳосил қилиб тикилиши туфайли унга эри-тувчи молекулаларини таъсири жуда кам булади. Аралашмада сақичсимон бирикманинг ҳосил булиши система :ховушоқлигининг ортиб бориши билан содир булади. Шу сабабли усаётган занжирнинг функционал гуруҳларини димер, тример, олигомер билан узаро таъсирланиш реакцияси сусаяди ва бу босқичда поли-конденсацияланиш жараёни тухтайди, фақат айрим ҳоллардагина охиригача боради. Шу билан бир қаторда реакцион аралашма бирданига икки қисмга ажралади; эримайдиган сақичсимон модда ва эрийдиган маҳсулотдан иборат булади. Саъ;ичсимон моддадан эрийдиган маҳсулотни эритувчилар ёрдамида экстракция ҚИЛИШ йули билан ажратиб олинади.

Реакцион аралашманинг қисмларгл (фазаларга) ажралиш нуктасини ? арактерлайдиган катталиқ (Р) билан ишораланади ва уни реакция т у г а л л а н и ш и н и н г критик д а р а ж а с и (Р) дейилади. Сақич-симон модданинг эримаслиги, унинг таркибидаги макрозанжирларнинг узаро кимёвий мустаҳкам бог ҳоеил қилиб бир-бири билан тикилган бирламчи молекуляр турдан иборат булганлиги учун эритувчи моле-кулалари уларни бир- биридан ажрата олмайди. Сақичсиадон модданинг ҳосил булиш нукхтасида молекуляр массанинг уРтача соний қиймати унчалик катта булмай, уртача вазний циймати чексизликка интилади, яъни юқори молекуляр массага эга булмайди.

Эрийдиган маҳсулотнинг миқудори саҳичсимон модда ҳосил қилиш нуктасига эришилгандан кейин кескин камаяди; қовушоқ реакцион аралашма олдинига эластик юмшоқ, кейин эса суюқ-ланмайдиган ва эримайдиган маҳсулотга— катронга айланади. Пировардида, реакцияга фаоллиги кучлироқ функционал гуруҳлар нинг макромолекула тури ичида бир-биридан узоқ жойлаш-гани учун уларнинг купчилиги жараён даврида сақланиб услади, яъни чизиксимон поликонденсацияланиш жараёнига нисбатан учламчи поликонденсатланиш жараёнида катнашаётган мономер-ларнинг функционал актив гуруҳугаридан фойдаланиш даражаси кам булади. Учламчи поликонденсатланиш ва полимерланиш жа-раёнлариини амалиётда қулланилганда айрим ҳолларда учта му-Хим босқичларга эътибор берилади.

Биринчи босқич: $P < P_{кр}$ булганда реакцион массада купроқ чизиксимон макромолекуляр занжирнинг усиш тезлиги устун булганлиги туфайли ҳосил буладиган полимер эрувчан ва харорат таъсирида су-юкланувчан булади.

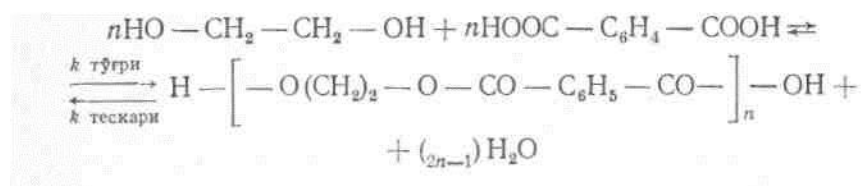
Иккинчи босқич: $P \approx P_{кр}$ реакцион муҳитда усаётган занжирда тур-симон тузилиш бошланиб, эримайдиган полимер ҳосил булди, аммо у эластик ва юмшоқ ҳолатда булади, бу босқични ҳамма вақт ҳам ку-затиб булавермайди.

Учинчи босқичда ($P > P_{кр}$) ҳосил булган полимер суюкланмайди ви эритувчиларда эримайди.

Купчилик ҳрлларда жараённи маълум шароитларда утар ҳо-латда тухтатиб, реакцион массани киздириб ёки маълум миқдор-да мономерлар ёки катализаторлар

кушиш билаи реакцияни қайтадан давом эттириш мумкин. Бу утар ҳолат боскичини по-лимерларни қайта ишлаш (шакллантириш) даврида турридан-турри олиб бориб ҳароратга, агрессив муҳит таъсирига чидамли маҳсулотлар олинади. Шу сабабдан ҳам юқори молекуляр би-рикмалар ишлаб чиқариш жараёнида полимерларни термореактив, (ҳарорат таъсирига чидамли — реактопласт) ҳарорат таъси-рида суюқланмайдиган ва эримайдиган ҳолатга утадиган полимерларга ва термопластик ҳарорат таъсирида қайта ишла-ганда пластиклик хоссасини йухотмайдиган полимерга булинади. Шу сабабдан ҳам ҳозирги кунда юқори молекуляр бирикмалар (полиамидлар, полиэфирлар, фенол-формальдегид, мочевино-формальдегид, меламино-формальдегид, дициан — диамид, кремний — органик полимерлар) олишда, поликонденсацияланиш жа-раёнларидан кенг фойдаланилади.

Поликонденсатланиш жараёни дастлабки реакцияга кири-шаётган мономерларнинг тузилишига, табиатига ва реакцион муҳитнинг шароитига боглиқ булиб, мувозанатли (қайтар) ва мувозанатсиз (қайтмас) поликонденсатланиш жараёнларига бу-линади. Мувозанатли поликонденсатланиш жараёнининг асосий белгиларидан бири, системада борадиган узаро таъсир реакция-сининг қайтарлигидир. Жараён даврида полимер занжирининг усиш реакцияси билан бир қаторда, системада ҳосил булаётган қуйи молекуляр маҳсулот таъсирида усаётган занжирнинг пар-чаланиш реакцияси билан биргаликда занжирлараро бошкха реак-циялар ҳам содир булади. Бундай жараён учун мисол тариқа-сида, мураккаб полиэфирларнинг ҳосил булишини келтириш мумкин (этиленгликол билан терефталат кислотасининг поликонденсатланиш реакцияси):



Тугри реакция тезлигининг доимийлиги билан тескари реакция тезли-гини доимийлигини узаро нисбати — поликонденсатланиш мувозанатининг доимийлиги дейилади на куйидагича ифода-ланади:

$$K_n = \frac{M_{\text{тугри}}}{M_{\text{тескари}}}$$

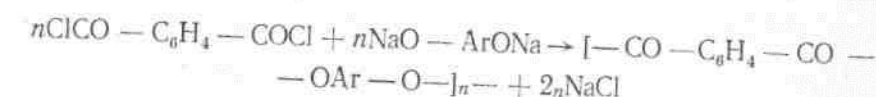
Мувозанатли поликонденсатланиш жараёни учун К нинг қиймати унчалик катта эмас ($K_n < 10^2$). Полиэфирлар олиш учун эса мувоза-нат доимийлигининг циймати $K_n < 10$ булиши керак Шунинг учун хай ҳосил булаётган полимернинг мивдорини ошириш учун реакция мухитидан досил булаётган қуйи молекуляр моддани чиқариб ту-риш керак булади. Бунинг учун жараённи ҳавосиз муҳитда (вакуумдй) олиб борилади. Система ҳароратини ошириб, қуйи молекуляр маҳсу-лот реакцион мухдадан чиқариб турилади. Баъзи ҳолларда катализатор (масалан, натрий алюминат) кушилади; реакцион мухитнинг қопу-шок/шгини камайитириш учун системага инерт эритухчилар кушиб турилади. Агар мувозанат доимийлигининг қиймати $K_n > 10^3$ дан катта булса, у ҳолда поликонденсатланиш жараёни амалий жихатдан қайт-мас характерга эга булади.

Бундай жараёнларда куйидаги ҳоллардагиин занжир парча-ланишининг олдини

олиш мумкин.

1. Қайтар реакцияларнинг тезлиги кичик булганида поликонденсатланиш жараёни унча юқори булмаган ҳароратда ҳам тез-гина боради. Масалан, полиэфир олиш учун гликол билан дикар-бон кислота аралашмаси урнига дикарбон кислотанинг хлор ангидриди билан гликолятлар олинса, поликонденсатланиш жараёни оддий лаборатория шароитида бир неча дақиқалар ичида содир булади.

2. Поликонденсатланиш жараёнида ҳосил булаётган полимер макромолекуласи ажралиб чиқаётган қуйи молекуляр моддалар билан узаро таъсирлашмаслиги туфайли ва жараён давомида қайтар реакциялар кузатилмайди. Масалан, поликарбонатлар олишда дикарбон кислоталарни хлор ангидриди билан натрий фенолятларнинг узаро таъсири натижасида ажралиб чиқадиган ош тузи ҳосил булаётган полимер макромолекуласи билан узаро реакцияга киришмайди:



Худди шунингдек амалий жидатдан қайтмас поликонденсатланиш

жараёнларига полифенолформальдегид, полисилоксан, по-лиалкиленгликол, полиуретанларнинг полирекомбинатланиш жараёнлари ва бошқа бир қатор реакцияларни киритиш мумкин.

Поликонденсатланиш жараёнларининг дастлабки босқичида мономер молекуласининг асосий миқдори бир-бири билан реакцияга киришиб, димер, тример ва олигомерлар ҳосил қилади ва улар узаро бирикиб полимерланиш занжирини яратади. Демак жараённинг кейинги полимер ҳосил булиш босқичида реакцион системада занжирнинг усишида дастлабки мономерлар қатнаш-майди.

1. ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ ЖАРАЁНИНИНГ КИНЕТИКАСИ

1877 йилда Н. А. Меншуткин конденсатланиш жараёнини чуқур урганиб, қуйидаги хулосага келди: жараённинг тезлиги ёр кислотасининг ва спиртнинг занжирини узунлигига боглиқ бул-масдан, гидроксил ва карбоксил гурудларнинг моляр миқдорига борлиқдир.

Дарҳақиқат, полиэфирлар ҳар қандай полимерланиш дара-жасида полимер занжирининг иккала учида ҳам карбоксил ва гидроксил атомлар гуруҳи тутган булиб, у кислота ва спиртли хоссаларга эга булади. Шу сабабдан поликонденсатланиш кинетикасини ифодалашда ҳар иккала функционал атомлар гурудини фаоллиги бир хил деб олиб, улар полимер занжирини узунлигига борлиқ эмас, деган мулоҳазага асосланади. Бу қоида Флори кхои-даси деб дам юритилади. Бу қоида бир қатор тажрибаларда исботланган булиб, уни қуллаш амалий натижаларни ҳисоблаш-да бирмунча енгиллик турдиради. Шу билан бир қаторда физи-кавий ва химиявий омиллар таъсирида функционал гурудларнинг реакцияга фаоллиги узғариб туришини курсатувчи хулосалар ҳам бор.

Поликонденсатланиш кинетикасини аниқ ҳисоблаб чихиш учун мономернинг полимерга айланиш даражаси тушунчаедан фойдаланамиз. Полимерга айланиш даражаси вақт t бирлиги ичида узаро таъсир реакциясига хатнашаётган функционал

гуруҳлар ҚИСМИНИ ифодалайди. Маълум / вакл- бирлиги ичида реакцияга хатнашаётган функционал гурудларнинг миқдори бир-бирига тенг $[a] = [b]$ деб~поликонденсатланиш жараёнининг тезлигини хуйи-даги тенглама орқали ифодалаш мумкин.

$$-\frac{dCa}{dt} = -\frac{dCb}{dt} = k[Ca][Cb] \quad (1)$$

$$[a] = [b] \text{ бўлгани учун } \frac{dCa}{dt} = k[Ca]^2 \quad - \frac{dCa}{[Ca]^2} = k dt \quad (2)$$

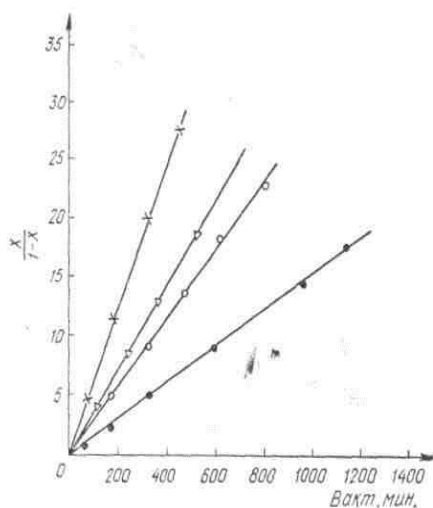
Бу тенгламани $Ca_0 \rightarrow Ca$ оралиқ учун интеграллаб, полимерга айланиш даражасини X билан ишораласак:

$$X = [Ca_0] - \frac{Ca}{[Ca_0]} \quad (3), \quad (2) \text{ дан } \frac{1}{[Ca]} - \frac{1}{[Ca_0]} = kt + K$$

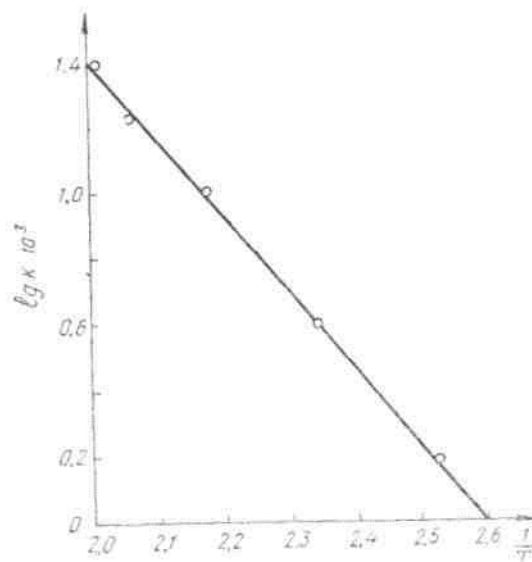
$$ktCa_0 = \frac{X}{1-X} \quad (4)$$

Бу тенглама қайтмас ва қайтар жараёнларнинг дастлабки бос-қичлари учун ханоатланарли ҳисобланади (чунки у ҳолда қайтар реакциянинг бориши эътиборга олинмайди). (4) тенгламадан узаро реакцияга киришаётган моддаларнинг миқдори уларнинг умумий молекулалари сони N га пропорционаллигини инобатга олиб, t вакд1 оралиги учун:

$$\frac{1}{N} = kt + K$$



22-расм. Полимерланиш даражасини реакция вақтига боғлиқлиги (адинин кислотасининг дека-метилглицол билан поликонденсатланиши).



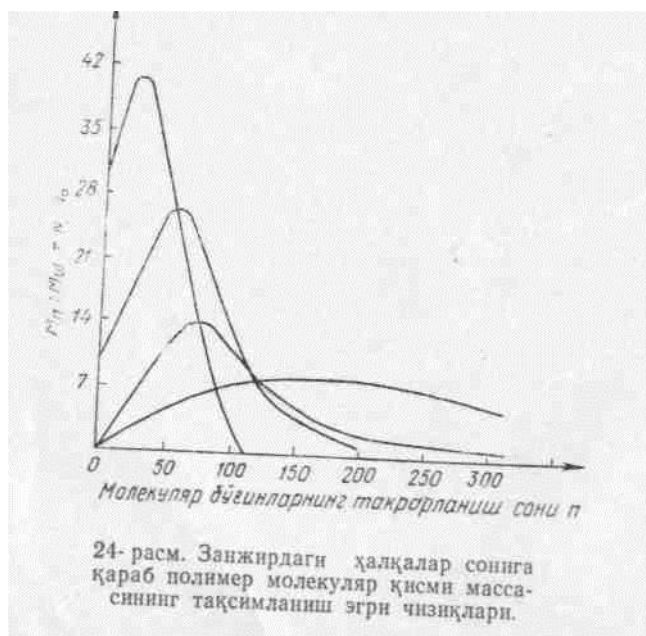
23-расм. Полимерланиш тезлиги доимийлигининг реакция ҳароратига боғлиқлик чизиги ($E_0 = 50$ кЖ/моль).

N кийматини $N_0 = N_x$ тенгликдан (5) га қуйсақ полимерга ай-ланиш даражаси вақтга нисбатан турри чизик тенгламасига эга буламиз

кузатилган амалий тажрибалар бу назарий тенгламанинг турри эканлигини исботлади (22, 23-раем).

Демак тажриба натижалари асосида поликонденсатланиш жараёни ҳақиқатан ҳам иккинчи тартибли реакциялар типига мансуб эканлиги аниқланди. Расмлар курсатадики, полимерла-ниш даражасининг юқри кийматларида ҳам чизқли крнуният сак/таниб крлади; Демак реакциянинг тезлиги функционал гуруҳ-ларнинг молекулалари улчамига боглиқ эмас. Шунингдек реакция тезлиги доимийлигини логарифмик қийматининг дароратнинг тескари қийматига турри чизикуш богланиши Аррениус тенгла-масини тула қаноатлантиради. Бу хрлатлар Н. А. Меншуткин айтган хулосани тасдиқлайди.

Поликонденсатланиш махрулотларини молекуляр массавий тақрим-ланишини дисоблаш учун $P_p = x_p \sim x (1 - x)$ (7) тенгламадан фойдаланилади; бу ерда P_p — поликонденсатланиш махрулотнинг молекуляр массавий тақримланиши, p — буринларнинг тақрорланиш сони (p — мерли молекулаларга оид киймат), x — реакцияга киришган функционал груп-палар сонининг дастлабки группалар сонига нисбати, уни реакциянинг тугалланиш даражаси (P) деб юритилади (24-раем). Реакциянинг тугалланиш даражаси канчалик катта булса, молекуляр масса шунча юқри ва унинг тақримланиш оралири ҳам шунча катта булади.



Жараённинг дастлабки босқичларида молекуляр массаси кичик булган полимерлар хреил булади.

Полифункционал мономерлар учун катрон хреил булиш нуқтасида полимерга айланиш даражаси, уларнинг функционаллигига боглиқ булади. Агар мономерларнинг функционаллик даражасини, дастлабки мономер молекулаларининг сонини, реакцияга киришаётган мономерларнинг функционал гурудларини умумий сонини реакцияга кириш-май долган мономерларнинг молекулалар сонини N билан ишоралаб жараённинг тугалланиш даражаси (P) қуйидагича ифодаланади.

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \cdot f}$$

Уртача поликонденсатланиш даражаси x деб, $N_0 = N_x$ дан булади десак у хрлда (8) Карозерс тенгламасини келтириб чиқарамиз.

$$\frac{1}{x} = \frac{N}{N_0}$$

$$P = \frac{2}{f} - \frac{2}{x \cdot f} \quad (9), \text{ бундан } \bar{x} = \frac{2}{2 - Pf}$$

Агар $f > 2$ булса, у ҳолда, юқридаги мулохазалар асосида булади. Демак $f > 2$ бўлганда, $\bar{x}$ нинг қиймати узлуксиз ортиб боради.

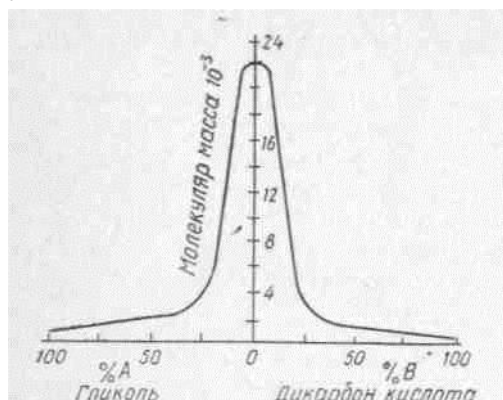
($P \rightarrow \infty$), у ҳолда нисбат $\frac{2}{x \cdot f} \rightarrow 0$ бўлиб, смолла хреил булиш нуқтасида жараённинг тугалланиш даражаси.

Бу ерда N_0 — реакцияга киришган реакцион актив марказлар сони, дастлабки реакцион актив марказлар сони, яъни поликонденсатланиш х даражасининг уртача климата. $\bar{x}_\infty = \frac{2}{f}$ (10) булади.

Демак $f = 2$ булса,

$$P = 1 - \frac{1}{x} \quad \bar{x} = \frac{1}{1 - P}$$

булади, яъни бу ҳолда система да турри занжирли полимер хреил булиши керак. Агар ёки ундан ортиқ булса, поликонденсатланиш жараённинг тугалланиш даражаси $P = 1$ бўлиб, уч улчамли турсимон тузилишга эга макромолекула хреил булади. Қайтар ва қайтмас поликонденсатланиш-нинг кинетик ифодаси бир-биридан катта фарқ қилади. Қайтар поликонденсатланиш жараёнлари полимерланиш тезлигининг кичик кМмат-лар билан, активланиш энергияси эса катта қийматлар (80—170 кЖ/моль) билан характерланади. Қайтмас жараёнларда активланиш энергиясининг қиймати кичик (8—42 кЖ/моль) бўлиб, полимерланиш тезлиги анча юқри булади. Шунинг учун жараён кучли экзотермик характерга эга булади. Поликонденсатланиш жараёнларида занжирнинг узиши асосий босқич ҳисобланиб, хреил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси ва унинг таркибини молекуляр массавий тақсимланиш оралирини ва бошқа хусусиятларини белгилайди. Занжир узинининг



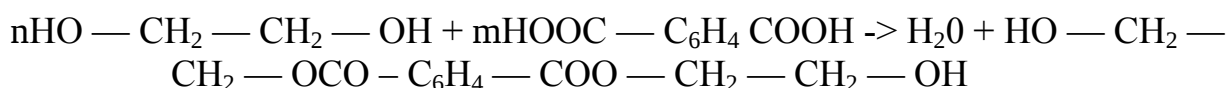
25-раем. Сополимер молекуляр массаси нинг дастлабки мономерлар мивдорига борлихлиги.

тухташига физикавий (система кховушқоклитининг ортиши, занжирдаги фаол марказларнинг эритувчи молекулалари билан тузилиши ва ҳ.к) ва химиявий омил-лар таъсирида содир булади. Юхорида келтирилган кинетик тенгламалардан реакцион аралашмада узаро таъсирлашаётган мод-даларнинг эквимолекуляр микдор-ларини ҳисоблаш учун фойдаланса булади.

Поликонденсатланиш жараёнида, оддий кон-денсатланиш реакцияларидаги каби реакцияга киришаётган моддалардан би,рининг (масалан, А нинг) моляр миқдорин ошириш йули билан реакциянинг қайтарлигини йуцотиш мумки эмас.

Чунки, компонентлардан бирининг моляр миқдори иккин чисиникидан ортиб кетса, шу компонент реакцияга катта тезлиш билан киришиб ҳосил булган полимер занжири эса шу компо нентнинг функционал

гуруҳларини тутган мономер бугини била: тугалланади. Натижада реакцияга киришувчи функционал гуруҳ-ларни тенглик шарт бузилиб жараён тез орада т>>хтаб холад* Масалан,



Шунинг билан бир каторда реакция натижасида ҳосил булётган маҳ' сулотнинг уртача молекуляр массаси ҳам камаяди (25-раем). }хосш булётган полимернинг уртача молекуляр массаси купайтмасининг қий-

мати $M = n \cdot t$ га тенг, бу ер да M такрорланувчи мономер бугини-нинг массаси.

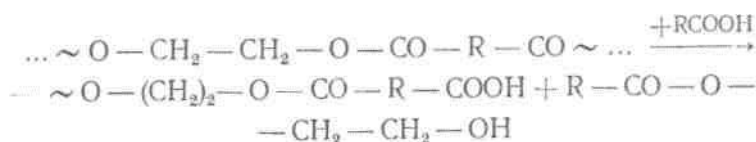
Реакциянинг тугалланиш даражасининг говори цийматида (ми-сол учун $P = 0,999$ да) уртача молекуляр масса жуда катта қий-матга етиши керақ Аммо поликонденсатланиш жараёнида молекуляр массаси унча катта булмаган полимерлар ҳосил булади. Бунинг сабаби цуйидаги холатлар орқали тушунтирилади:

1. Поликонденсатланиш жараёнида катнашувчи мономерлар таркибидаги функционал гуруҳларнинг эквивалент микдори бу-зилиши.

Поликонденсатланиш жараёнида ҳосил булётган қуйи молекуляр моддаларнинг реакцион мухитдан тулиқ ажратиш мумкин булмаганлиги (сув, кислота ва бошқалар).

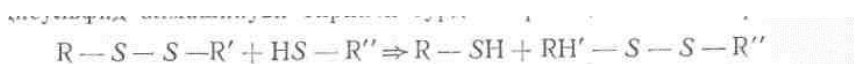
Поликонденсатланиш жараёнида, қушимча оралиқ реак-цияларининг содир булиши (ёки полимер занжирининг парчала-ниши, оксидланиши каби реакцияларнинг содир булиши). Бунлай реакцияларга мисол қилиб ацидолиз, гидролиз, аммонолиз ва бошқа реакцияларни келтириш мумкин.

Мисол тариқасида полиэфирнинг монокарбон кислота таъсирида парчаланишини келтириш мумкин:



Купчилик поликонденсатланиш жараёнларида занжирлараро 1 реакция таъсири кузатилади. Бундай реакциялар макромолекула занжири учидаги функционал гуруҳлар билан макромолекула ичидаги функционал гуруҳларнинг узаро таъсири туфайли ёки булмаса, бир-биридан фарқли икки функционал атомлари гуруҳи-нинг молекула ичида узаро таъсири натижасида содир булади.

Полисульфид каучукларининг макромолекуласи ичида тио-дисульфид алмашинуви биринчи турдаги реакция каби боради:

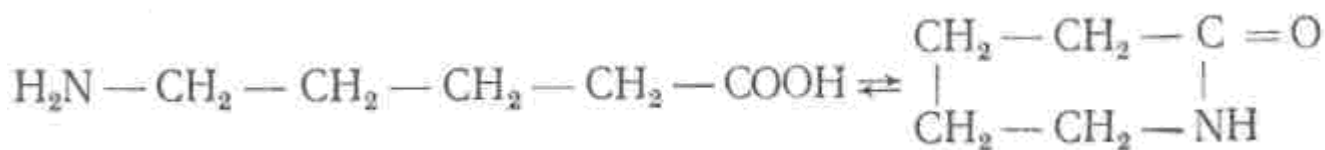


Мураккаб эфирларда эса занжирлараро алмашиниш реакция-си, карбоксил ёки гидроксил атомлар гуруҳи билан мураккаб эфир орасида ҳамда шу мураккаб эфир гуруҳлари орасида ҳам реакциялар содир булади.

Поликонденсатланиш жараёнида кузатиладиган реакциялар-дан бири, ёпик ҳалқали бирикмалар ҳосил булиш реакциясидир. Асосан бундай оралиқ реакциялар бифункционал мономерлар-нинг узаро ички молекуляр таъсири натижасида юзага

чицади.

Масалан, аминокислоталар молекуласидаги функционал гуруҳлар бир-биридан кам сонли метилен атомлар гуруҳи билан фарқ қилса, функционал гуруҳларнинг узаро таъсири туфайли ёпиқ ҳалқа тузилишига эга булган моддалар ҳосил булади. Масалан, аминокпропон кислотасининг капролактамага утиши бунга мисол була олади:



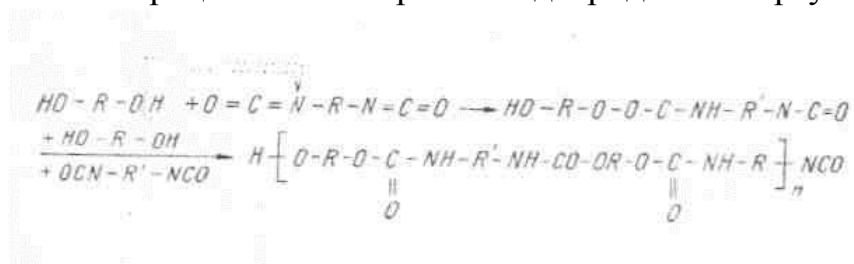
Бунда 5 та углерод атоми тутган аминокислота 6 аъзоли ёпиқ ҳалқали лактамага айланади. Шунингдек диалогенидларнинг натрий полисульфиди билан поликонденсатланиши давомида тетра-метил-дихлорид билан натрий полисульфиднинг узаро таъсири натижасида тиоциклопентан ҳосил булади. Бу реакция учун ҳал-қаланиш даражаси полисульфид таркибидаги олтингугурт атоми-нинг сонига, диалогениднинг тузилишига, дастлабки мономерлар-нинг миқдорига боғлиқ булади. Жараённинг ҳароратини пасай-тириб ва системадаги мономерларнинг миқдорини ошириш билан ички молекуляр узаро таъсир реакциясини тухтатиб, мономер-ларни ҳалқаланишдан ҳалос қилиш мумкин. Шундай қилиб, поликонденсатланиш усулининг энг қулай шароитларида олинган полимерларнинг молекуляр массаси, одатда 50000 дан ошмайди. Бунга сабаб юқорида куриб утилган бир неча оралиқ реакция-ларнинг бараварига содир булишидир. Бу поликонденсатланиш жараёнининг куп босқичли эканлигидан ҳам далолат беради. Поликонденсатланиш жараёнлари эластомерлар ишлаб чихаришда, синтетик толалар ва пластмассалар ишлаб чиқаришга нисбатан кам қулланилади.

Бу усул билан асосан турли хилдаги смолалар, силоксан каучуклар, полиуретанлар ва бопшча хил каучуклар олишда фой-даланилади.

2. МИГРАЦИОН (БОСКИЧЛИ) ПОЛИМЕРЛАНИШ

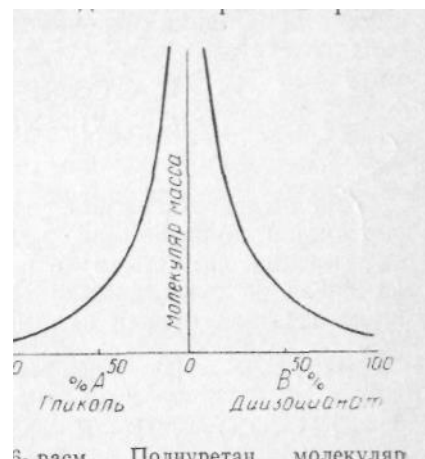
Полиуретанлар олиш усулларида бири миграцион (босқич-ли) полимерланишдир. Бу жараёнда усаётган занжир ҳар бир мономерни бириктириб олиш жараёнидан кейин ҳам реакция аралашмада барҳарор фаоллигини йук/этмайдиган актив мар-каз булиб қолади. Бирикиш жараёни усаётган молекула занжи-рига мономер молекуласидан водород атомининг кучиши нати-жасида содир булади.

Босқичма-босқич жараёнда ва аста-секинлик билан ҳосил булаётган полимернинг молекуляр массасининг ортиб бориши миграцион полимерланиш кхшуниятларини поликонденсатланиш жараёнига ухшаш ва яцин эканлигини курсатади. Фаҳат миграцион полимерланиш даврида занжир усиш жараёнида қуйи



молекуляр моддаларнинг ҳосил булмаслиги билан поликонденсат-ланишдан фарк қилади. Мономерларнинг бир-бири билан ва усаётган занжир билан бирикиш механизми ҳалигача чуқур ур-ганилмаган. Одатда бирикиш реакцияларида иккита полифункционал мономерлар катнашади ва, албатта, улардан бирининг молекуласида фаол ҳаракатчан водород атоми, иккинчисиникида эса уни бириктириб олиш хусусиятига эга булган гуруҳ бор бу-лиши керак. Баъзи ҳолларда жараёни тезлатиш мақсадида уч-ламчи аминлар қушилади. Миграцион полимерланишга мисол сифатида гликолар билан изоционатлардан полиуретанлар ҳосил булиш жараёнини келтириш мумкин:

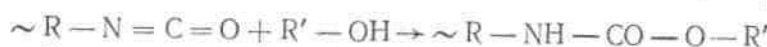
Куп атомли спиртлар билан триизоционатларнинг миграцион по-лимерланиши натижасида учламчи тузилишга эга булган (ёки тармоқланган) полимерлар олинади. Ароматик изоционатлар билан дикарбон кислоталарининг икки атомли спиртлари алифатик зоционатлар билан фенолларга Караганда полимеоланиш реакциясига фаоллиги кучлироқ булади. Чунки дикарбон кислота таркибидаги карбоксил гу,рухининг реакция фаоллиги, икки томли спиртлар таркибидаги гидроксил группасига нисбатан юқори булади. Шу сабабдан ҳам полимерланиш жараёни дикарбон кислоталари иштирокида киска вақт оралигида ҳамда куп микдорда иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради. Полиуретанларнинг ҳосил



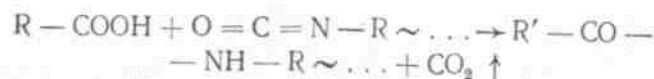
26- расм. Полиуретан молекуляр массасига компонентларнинг ўзаро микдорий нисбатини таъсири (гликоль изоционат)

булиш жараёни экзотермик реакциядир. Масалан, 1,6-гексаметилен-диизоционат ва 1,4-бутандиолнинг узаро таъсири натижасида 217 кЖ/моль массасига компонентларнинг узаро микдорий нисбатини таъсири ажралиб чиқади. Бу функционал мономерларнинг миграцион полимерланиш жараёни, поликонденсатланиш каби, иккинчи тартибли реакциялар кинетикаси асосида боради. Занжирнинг узилиш реакцияси полимер занжири учигади функционал гуруҳларнинг хбошқа атом-лар гурухи билан узаро таъсири туфайли содир булади. Полимерланиш даврида ҳосил булаётган полиуретанлар эритмасининг қовушоқлигининг ортиб бориши, реакция вақтининг ортиши билан полиуретаннинг уртача молекуляр массасининг ортиб боришидан далолат беради (26-раем).

26- раемдан куриниб турибдики, полиуретаннинг молекуляр массасини максимум қийматига эришиш учун мономерларнинг эквивалент нисбати реакция давомида сақланиб туриши керак экан (Коршак қондаси). Мономерлардан бирини микдори ортиб қолса, занжирнинг усиши иккинчи мономерни ҳаммаси сарф бу-лиши билан бирданига тухтаб қолади.

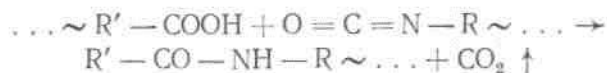


Миграцион полимерланиш жараёнида хреил булаётган полиуретаннинг молекуляр массасини назорат қилиш мумкин. Бу-нинг учун реакция муҳитга бир атомли спиртлар ёки бирламчи аминлар қушиш билан занжирни тухтатиш ёки секинлаштириш керак:

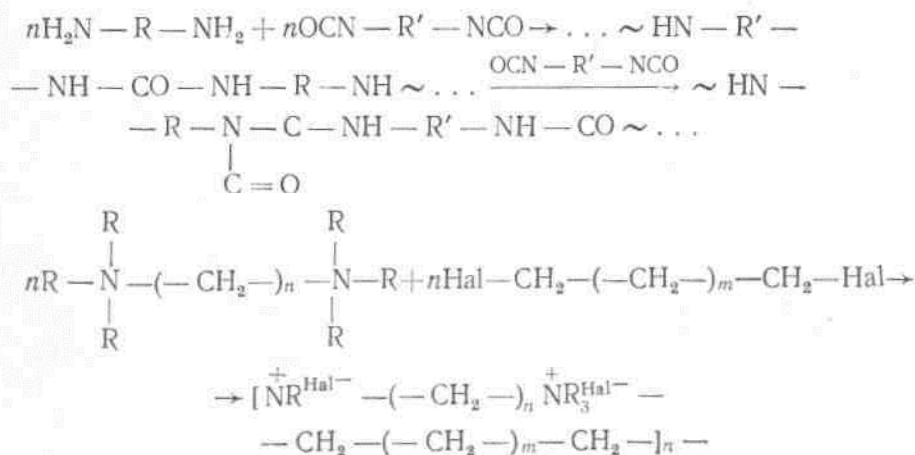


1

Кислоталар иштирокида изоционат гуруҳининг бир қисми улар билан таъсирлашиб, натижада CO₂ ажралиб чиқади. Бу жараён ишлаб чиқаришда пенопластлар олиш учун ишлатилади:



Шунингдек миграцион полимерланиш жараёни диизоционат-лар билан полиаминлар, алифатик аминларнинг узаро таъсири натижасида ҳам содир бўлади. Бундай ҳолларда купинча эри-майдиган ва суюкланмайдиган гидрофилъ ёки учламчи тикилган тузилишга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади.



Миграцион полимерланишга ухшаш полимерланиш жараёнлари-дан бири ионоген полимерларнинг ҳосил бўлиш реак-цияларидир. Бу реакциялар асосан полифункционал диаминлар билан диғалогенид бирикмаларнинг узаро таъсири натижасида руи беради, масалан:

VII БОБ

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ХИМИЯВИЙ УЗГАРИШЛАРИ

Барча полимер моддалар уз макромолекулаларнинг тузили-шига қараб, паст молекуляр органик моддаларга хос булган ҳамма реакцияларга кириша олади. Бундай реакциялар натижа-сида полимерларнинг хоссалари тубдан узгаради, бу эса уз нав-батида бир тур полимердан, хоссалари бутунлай бошқача булган иккинчи тур полимерлар ҳосил қилишга имкон беради. Одатда органик моддаларга хос булган гидрогенланиш, хлорланиш, суль-фоланиш, нитроланиш, алкилланиш ва ацилланиш реакцияларини полимерларда ҳам олиб борганимизда хоссалари бутунлай узгар-ган полимерлар олинади. Бу ходиса полимерларнинг модифика-цияланиши дейилади. Полимерларга хос булган бундай реакция-ни биринчи булиб 1833 йилда Бракконни табиий полимер—• целлюлозани нитролаб, органик эритувчиларда эриши, портлов-чанлик хусусияти ва бопща қатор хоссалари жихатидан целлюло-задан фарқ қилувчи нитрат целлюлозани олишни амалга оширган. Биринчи марта концентрланган нитрат кислотада пахтани эритиш орқали нитроцеллюлоза олинган.

Полимерларга хос реакциялар факатгина уларни модифика-циялаш учун қулланилмасдан, балки полимерларнинг тузилишини урганиш учун ҳам ишлатилади. Масалан, сирка ангидрид таъси-рида целлюлоза макромолекуласини ацетиллаш — целлюлозани модификациялаш реакциясига мисол була олади. Биринчидан, бу реакция ёрдамида целлюлоза макромолекуласидаги гидроксил группаларининг сони аниқланса, иккинчидан, ҳосил кхилинган аце-тилцеллюлозадан сунъий тола, плёнка ва пластмасса буюмлар тайёрланади.

хПолимерларга хос булган ҳамма реакцияларни полимерлар-даги химиявий узгаришлар ёки макромолекуляр реакциялар дейилади. Юқори молекуляр бирикмалардаги химиявий узгаришлар қуйидаги турт турга ажратилади:

Полимераналогик узгаришлар. Бундай узгариш-ларда макромолекулалар узидаги функционал группаси ҳисобига паст молекуляр реагентлар билан химиявий реакцияга киришади.

Макромолекулаларнинг функционал групп а-с и ҳисобига ёки паст молекуляр реагентлар таъсирида макромолекула ичида борадиган реакциялар.

Макромолекула л а-ро борадиган реакциялар. Бу реакциялар макромолекуланинг функционал группаси ҳисобига ёки паст молекуляр моддалар ёрдамида бориши мумкин. Бу ҳолатда макромолекулалар орасида кундаланг химиявий бог ҳосил булиши натижасида макромолекулалар тикхилиб қолади. Техникада бундай реакциялар вулқонланиш, ошлаш ва ҳарорат таъсирида қотиш жараёнлари дейилади.

Макромолекулалар занжирининг камайиши билан борадиган реакциялар ёки бошқача айтганда, деструкция реакциялар и. ҳ

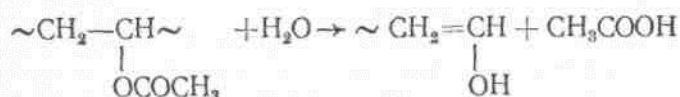
Энди юқорида қайд қилиб утилган макромолекулаларга хос турт тур реакцияларни алоҳида-алоҳида куриб чиқамиз.

1. ПОЛИМЕРАНОЛОГИК УЗГАРИШЛАР

Полимераналогик узгаришлар макромолекуланинг ён томони-да жойлашган функционал группалар тузилишининг узгариши билан боради. Бундай реакцияларда паст молекуляр моддалар-нинг атомлари ёки атомлар группаси макромолекулаларнинг ёни-га келиб утириши ёки мавжуд булган бошқа функционал

группалар билан урин алмашилиши мумкин. Лекин полимеранологик узгаришлар натижасида макромолекуланинг асосий занжирининг тузилишида ва шу занжирнинг полимерланиш даражасида ҳеч қандай узгариш бўлмайди. Полимеранологик узгаришлар ёрда-мида мономер моддаси бўлмаган полимерларни ҳам синтез қилиш мумкин. Буни яқдол мисоли сифатида поливинилацетатни ишхорий муҳитда гидролизлаб поливинил спирт олиш реакциясини кўрсатиш мумкин:

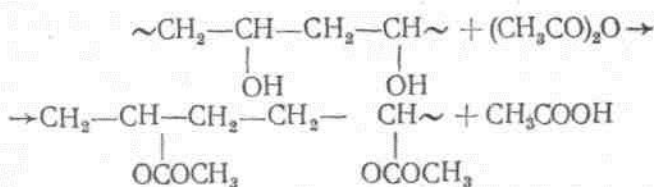
урғаниш мумкин.



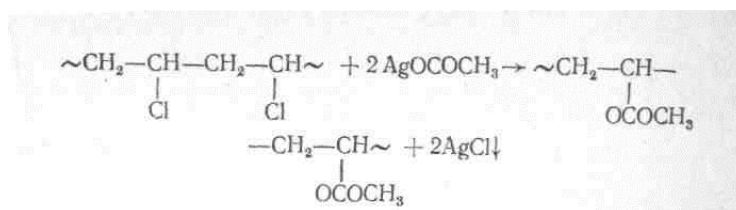
Мономер кўринишидаги винил спирт мавжуд бўлмаса ҳам саноат-да унинг полимери юқоридаги йул билан ҳосил қилинади. Одатда полимерлардаги химиявий узгаришларни полимер эритмала-рида амалга ошириш махсадга мувофиқдир. Агар бунда полимер эритмасининг концентрацияси қанча кичик бўлса, шу полимер макромолекуласининг реакцияга киришувчи реагентлар билан таъсирлашуви осонлашади ва реакция мумкин қадар охиригача боради. Баъзи ҳолларда полимерларни эритиш имконияти бўлмаса, реакциялар буктирилган полимерларда олиб борилади.

Албатта, бунда реакция тезлиги эритмасидаги ҳолатдан анча. кичик бўлиб, реакцияга киришувчи реагентнинг полимерга диффузияланиш хусусияти билан характерланади.

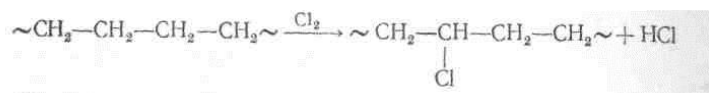
Агар биз юқорида ҳосил қилинган поливинилспиртга сирка ангидрид таъсир эттирсак яна поливинилацетатни ҳосил қилиши-миз мумкин:



ёки поливинил хлоридга кумуш ацетат таъсир эттирсак бунда ҳам поливинилацетат ҳосил бўлади:

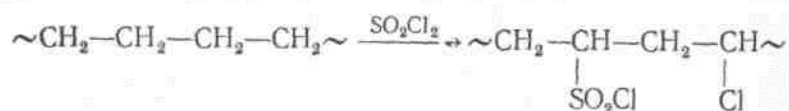


олинган поливинилацетатни уртача полимерланиш даражаси дастлабки поливинилацетатнинг полимерланиш Даражасига тенг бўлиб чиқади. Полиэтилен макромолекуласини хлорлаганимизда унинг структурасида функционал группа ҳосил бўлади:



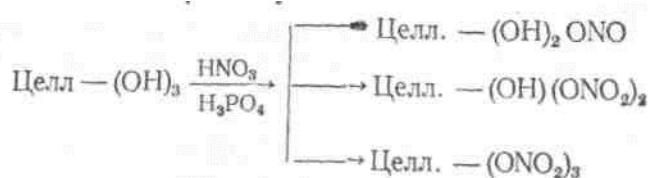
Полиэтилен макромолекуласига хлор атомининг кириши полимернинг кристалланиш даражасини камайтиради, зичлигини эса оширади. Полимернинг

термомеханик хоссалари ҳам узгара-ди. Агар хлорнинг полимердаги микдори 25—40% га етса, полиэтилен каучукларга хос булган хусусиятларга эга булади. Агар полиэтиленга бир вақтнинг узида сульфит ангидрид ва газ ҳол-даги хлор таъсир эттирсак макромолекуланинг структурасига хлор ҳамда сульфохлор группаларини киришини кузатишимиз мумкин:

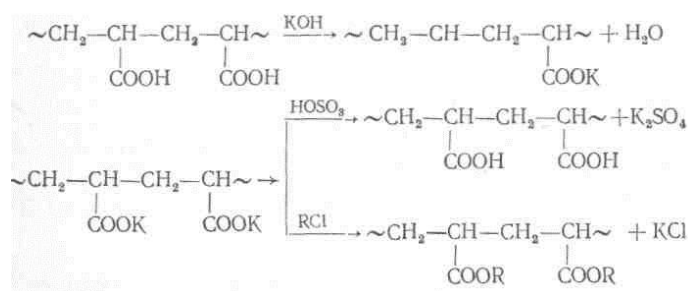


Хлорсульфоланган полиэтилен газларни утказмаслиги, юқори адгезияга эга булишлиги, шунингдек вулканизацияга учраш хусусияти борлиги билан фаркланади.

Целлюлоза нитрат ва фосфат кислоталар аралашмаси билан нитроланса, ҳосил булган нитроцеллюлозанинг полимерланиш даражаси дастлабки полимерникдан фарқ қилмайди. Бунда целлюлоза бугини таркибидаги учта гидроксид группанинг ҳаракат-чан водородларининг ҳаммаси ёки шароитга қараб битта-иккита-си нитрогруппа билан урин алмашиши мумкин. Реакция натижасида макромолекула бугинида битта, иккита ёки учта нитрогруппа булган целлюлоза ҳосил булади.

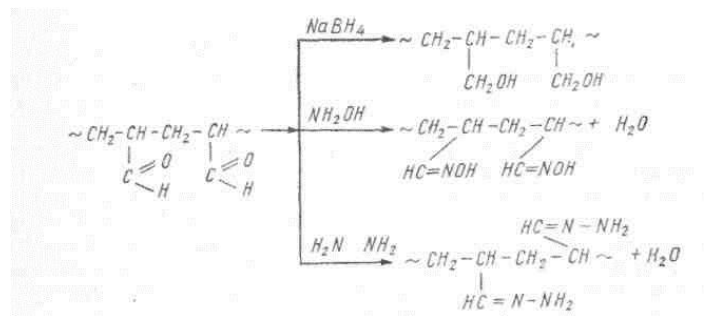


Полимераналогик узгаришларнинг оддий реакцияларидан бирини полиакрил кислотада кузатиш мумкин. Масалан, полиакрил кис-лотага ишқор таъсир эттирилса, туз ҳосил булади. Агар шу тузга кислота эритмаси қушилса, қайтадан полиакрил кислота аж-ралиб чиқади, галоидалкиллар таъсир эттирилса полиакрил кис-лотанинг мураккаб эфирлари ҳосил булади:

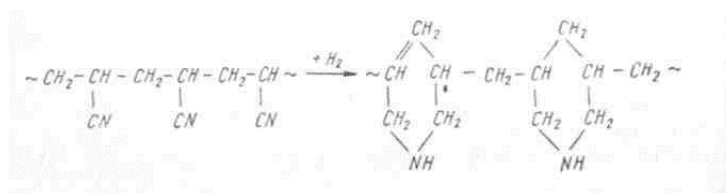


Бундай реакциялар натижасида ҳам макромолекулаларнинг полимерланиш даражаси узгармасдан қолади.

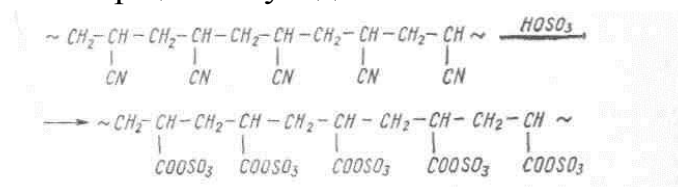
Полиальдегидлар ҳам, паст молекуляр алдегидлар каби урин олиш, бирикиш ва қайтарилиш реакцияларига осон киришади. Ма-салан', полиакролеин қайтарилганда полиаллилспирт ҳосил қил-са, гидроксиламин билан бирикканида эса оксим ххосил булади. Полиакролеинни гидразин билан реакцияси яна ҳам осон боради; бунда акролеиннинг полигидразони ҳосил булади. Реакциялар-нинг схемаси цуйидагича қурилишга эга:



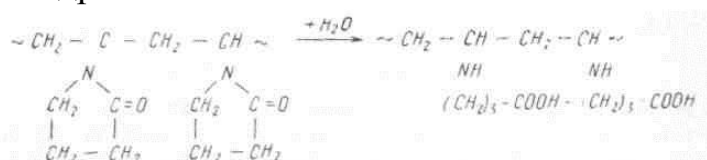
Полиакрилонитрилни гидрогенлаганимизда занжирда аминогруп-палар билан бир қатор пипиридин ххалқалари ҳосил булади.



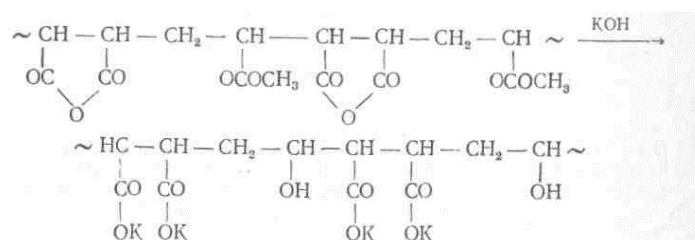
Агар шу полиакрилонитрилга спиртли муҳитда (400 К да) кон-центрланган сульфат кислота таъсир эттирсак таркибида 86% гача мураккаб эфир ва 5% гача карбоксил группа бўлган сополимер ҳосил булади:



Баъзи полимерлар ишқорий муҳитда гидролизга учратилса макромолекуланинг ёнида жойлашган ххалқалар пайдо бўлиши мум-кин. Масалан, поливинилпирролидонни гидролизланиши:



Бу реакцияга ухшаш жараёни малеин ангидрид ва виниланетат сополимерларида ҳам кузатиш мумкин:

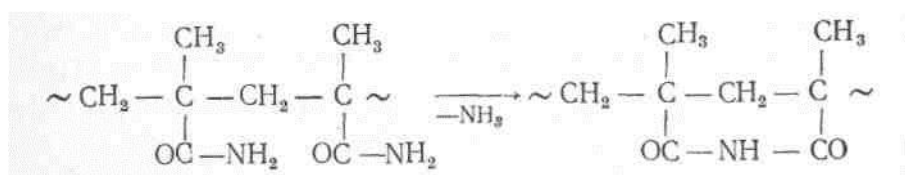


Юқорида келтирилган ҳар иккала ҳолатдаги полимерларнинг гидролизланиш реакциясида макромолекулаларнинг полимерланиш даражаси узгармайди.

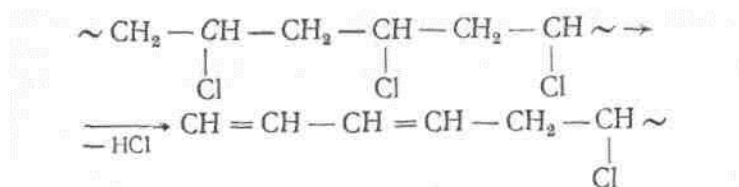
Демак полимераналогик узгаришлар ёрдамида полимер макромолекулаларнинг полимерланиш даражасини узгартирмаган ҳолда турли-туман хоссаларга эга бўлган полимерлар ва сополи-мерлар синтез қилиш мумкин.

2. МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ИЧИДА БОРАДИГАН РЕАКЦИЯЛАР

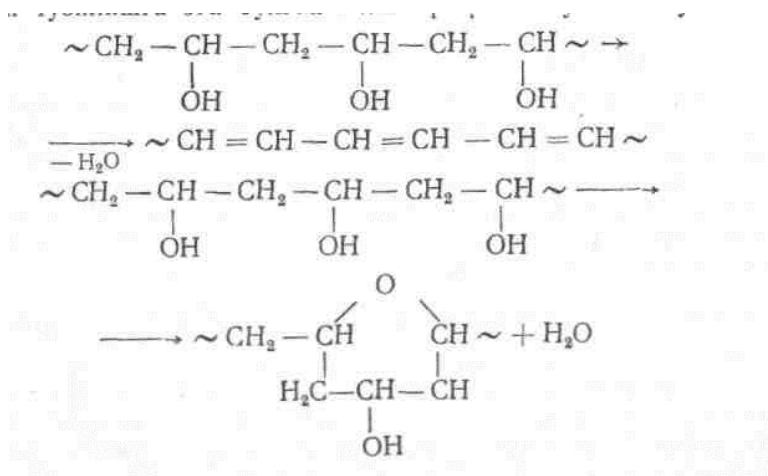
Макромолекулаларнинг ичида борадиган реакцияларда фақат шу макромолекуланинг функционал группалари ёки маълум атомлари иштирок этиши мумкин. Бунинг натижасида макромолекуланинг тузилишини, баъзи макромолекула таркибининг узгаришини кузатиш мумкин. Ленин бундай жараёнларда макромолекулаларнинг куйи молекуляр реагентлар билан бирикиши куза-тилмайди; одатда бундай реакциялар ёрурлик юқори энергияли нурлар, иссиқлик ва химиявий реагентлар (полимер билан реак-цияга киришмайдиган) таъсирида боради. Макромолекулаларнинг ичида борадиган узгаришлар бир неча турга булинади. Буларга асосан макромолекуланинг ёнида жойлашган группаларнинг уз-аро ички узгаришлари, макромолекуланинг асосий занжиридаги реакциялар, шунингдек макромолекулада ички изомерланишга олиб келувчи узгаришларни курсатиб утиш мумкин. Энди бир нечта реакцияларни куриб чиқайлик Агар метакриламидни полимерланиш жараёнида ҳарорат кутарилса, аммиак ажралиши билан полимернинг структурасида циклик тузилиш ҳосил булади:



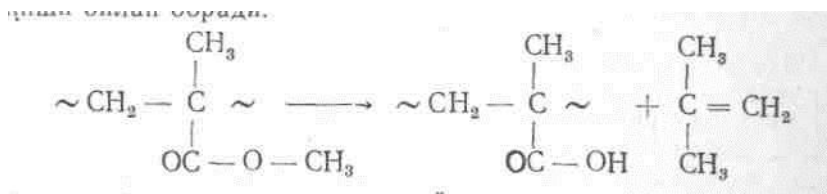
Поливинилхлорид макромолекуласида дегидрохлорлаш реакцияси натижасида ёнма-ён жойлашган углерод атомларида купгина кушборлар ҳосил булади. Бунинг натижасида полимер аста-секин қорамтир жигар рангга киради ва хоссалари ёмонлашади:



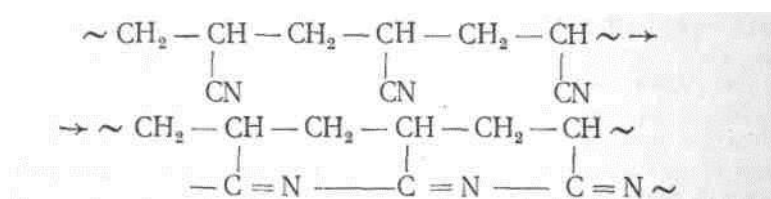
Поливинил спиртнинг дегидратланиш реакцияси мураккаб жара-ён бўлиб, бунда бир вақтнинг узида поливинилен ҳамда ёпиқ ҳалқали тузилишга эга булган полимер ҳосил бўлиши мумкин:



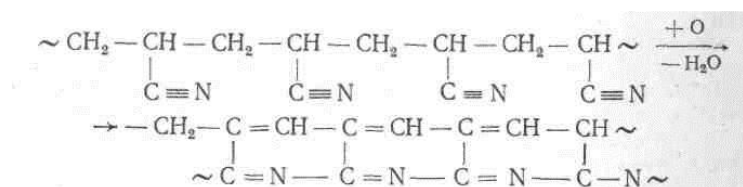
Полиметакрилатларда ҳам макромолекуланинг ёнидаги функционал группаларда ички қайта группаланиш кузатилиши мумкин. Масалан, учламчи бутилметакрилатни (430—440 К) пиролиз қи-линганди полиметакрил кислота ҳосил булади. Макромолекуланинг ички изомерланиш жараёни эса изобутиленнинг ажралиб чиқиши билан боради.



Баъзи полимерларни ҳавосиз жойда қиздирганимизда уларнинг макромолекуласида ёпиқ ҳалқали тузилиш ҳосил булади. Бу реакция акрилонитрил полимери мисолида куйидагича боради:

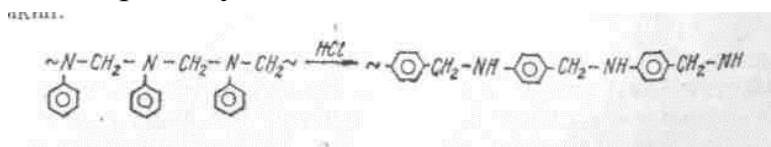


Полиметакрилонитрил ҳам пиролиз қилинганди юқоридагига ух-шаш ёпиқ ҳалқали тузилиш келиб чиқади. Агар шу ёпиқ ҳалқали тузилишнинг ҳосил булиш жараёни маълум миқдордаги кислород иштирокида олиб борилса, полимер таркибида куп миқдорда ёнма-ён жойлашган кушбор ҳосил булади. Бундай кушбогга эга булган полимер турли рангли куринишда булиб, иссиқликка ута чидамлидир.



Ҳосил булган бу маҳсулот «қора орлан» деб юритилади. У очик алангада 700—800°C да қисқа вақт оралирида хоссаларини уз-гартмайди. Шунинг учун бу полимерлардан юқори температура-ларда фойдаланилади.

Макромолекуланинг асосий занжирида буладиган ички изомерияга полиангидроформальдегиданилинни кислотали муҳитда по-либензиламинга айланиш реакциясини мисол сифатида келтириш мумкин.



Демак макромолекуланинг ичида борадиган реакциялар ту-файли баъзи ҳолларда уларнинг хоссалари яхшиланса, баъзи лолларда эса полимернинг физикавий-механикавий хоссалари ёмонлашади.

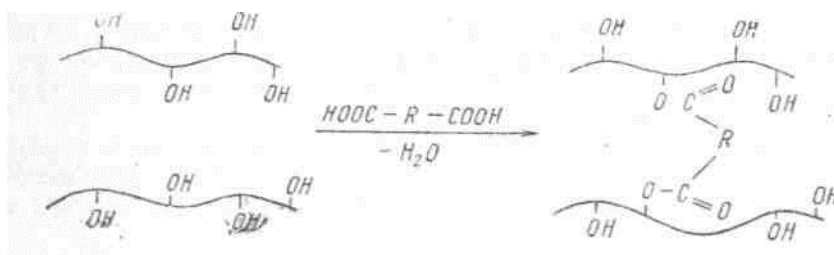
3. МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРАРО РЕАКЦИЯЛАР

Макромолекулалараро реакциялар деганда, асосан макромо-лекулаларни кундаланг боглар орхали бир-бирлари билан тики-лиш реакцияларини тушунмок керак Бундай реакциялар нати-жасида фазовий (яъни турсимон тузилишга эга булган) полимер-лар ххосил булади. Макромолекулаларнинг чокланиши туфайли уларнинг термодинамик хамда кинетик мустақиллиги йуқолади. Шунинг учун бундай полимерлар иссикушк таъсирида суюклан-майди, эритувчиларда эса эримайди. Макромолекулаларда чок-ланиш туфайли технологик жиҳатдан ххар томонлама кулай ва яхши хоссалар вужудга келиши мумкин. Фикримизни далили си-фатида вулканланиш реакцияларини қайд қилиб утишимиз мумкин. Шу биргина вулканланиш жараёнини урганиш ва унинг ил-мий натижаларини саноат ва техникада татбиқ хилиш катта-кат-та икд-исодий самарадорликка олиб келади. Демак макромолекулалараро борадиган реакцияларни урганиш хам илмий, ҳам ама-лий ахамиятга эга.

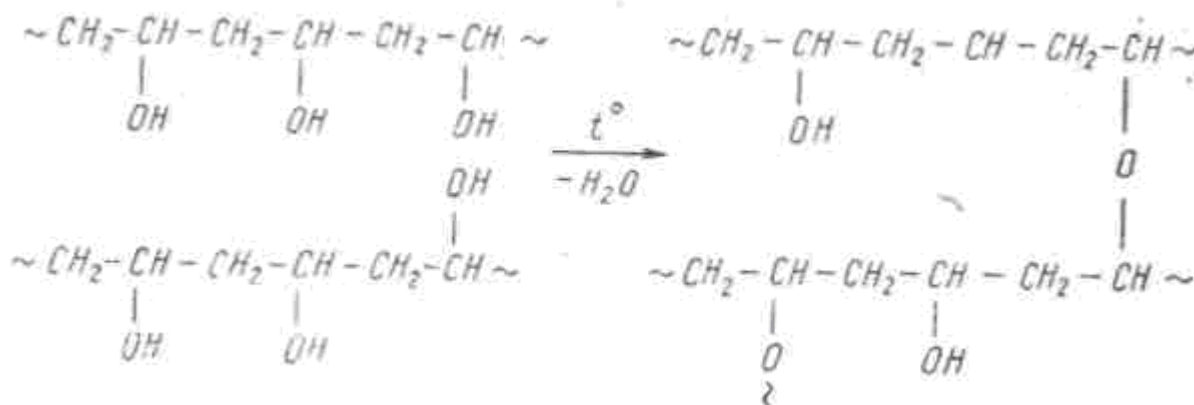
Одатда турсимон полимерлар асосан икки усул билан олинади.

Б и р и н ч и усул, тайёр полимер макромолекулаларини чок-ловчи реагентлар иштирокида тикиш, шунингдек иницирланиш реакцияларини руёбга чиқарувчи омиллар, радиацион нурланти-риш, юқори температура таъсир эттириш билан амалга оширилади.

Иккинчи усул полифункционал мономерлар ёки шунга ухшаш олигомерлар бизга аниқ булган полимерланиш ёки поликонден-сацияланиш реакциялари буйича чокланади. Чизиксимон тузи-лишдаги макромолекулаларни икки функционал группалари булган бирикмалар билан узаро чоклаш схемасини қуйидагича тас-вирлаш мумкин:

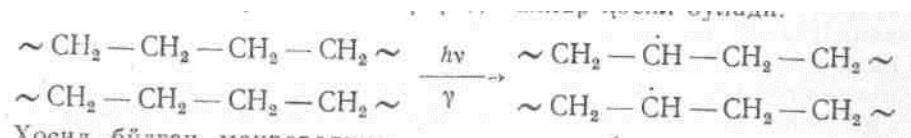


Турсимон полимерлар чокловчи реагентлар булмаганда ххам мак-ромолекуланинг реакцияга кириш қобилятига эга булган функционал группалари хисобига чоклана олади. Масалан, поливинил спиртни юқори температурада қиздирганимизда сув ажралиши билан чокланиш содир булади:

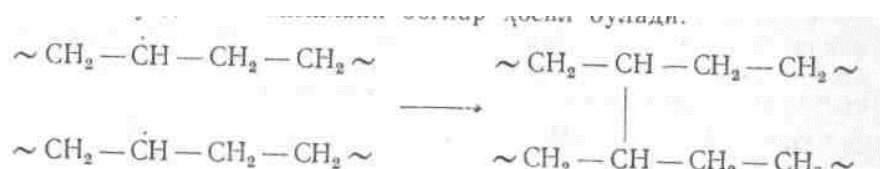


Полимерларни (радиацион ёки фотохимиявий усулда) нурлантир-ганимизда эркин радикаллар пайдо булади, бу радикаллар узаро бирикканида

макромолекулалараро чоклар ҳосил булиши мумкин. Полиэтиленни нурлантирганимизда — CH_2 — группалардан водо-родни ажратиш ҳисобига макрорадикаллар ҳосил булади:



Ҳосил булган макрорадикалларнинг рекомбинацияланиши натижасида кундаланг химиявий боғлар ҳосил булади:

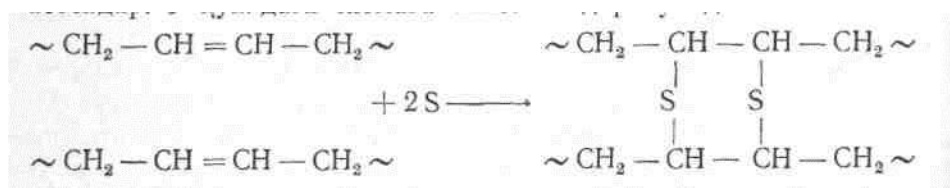


Агар боғлар нисбатан кам булса, полимерларнинг хоссалари ре-зинаникига ухшаш булади, боғлар купайиб кетса, эбонитсимон қаттиқ жисм ҳосил булиб, эритувчиларда мутлақо букмайдиган Ҳолга келади. Макромолекулалар чокланганида уларнинг моле-куляр массаси кескин ортиб кетади. Одатда чизиксимон макромолекулаларнинг максимал молекуляр массаси 108 дан ошмайди. Чокланган полимерларда эса молекуляр масса шу полимер синтез қилинаётган идишнинг ҳажмига боғлиқ булади. Буни қуйидагича тушуниш мумкин. Мономер молекуласининг массаси 100 булса, полимерланишни олиб борувчи идишнинг ҳажми 1000 см³ га тенг деб олинса, у ҳолда турсимон тузилишга эга булган полимернинг молекуляр массаси 1027 га тенг булиши керак эди. Бу эса чизиксимон полимернинг молекуляр массасидан чексиз катта демакдир. Амалда эса бундай булмайди. Чунки макромолекулаларнинг яхлит битта гигант қурилишида ҳосил булишига қарши-лик кўрсатувчи кинетик ва термодинамик омиллар мавжуд. Шунинг учун турсимон полимерларда яхлит йирик-йирик молекуляр (лекин чексиз катта булмаган) заррачалар булиши билан бир қаторда, системада ажратиб олиш имконияти булган золь заррачалари пайдо булади. Шунини қайд қилиб ўтиш керакки, чокланган полимерларнинг морфологияси чокланиш даражаси билан боғлиқ булади. Агар макромолекулалар жуда сийрак чокланган булса, уларнинг морфологияси чизиксимон полимерлар морфологиясидан деярли фарқ қилмайди. Сийрак чокланган полимерларда чизиксимон полимерларга хос булган глобуляр, сферолит, фибриляр тузилишлар мавжуд булиши мумкин. Макромолекулалар «зич» чокланган булса фақат глобула қурилишидаги структура ҳосил қилиш имкониятига эга булади. Одатда бундай полимерлар учун факат аморф қурилиш мавжуддир, чунки макромолекулалар — аро чоклар занжирнинг зич жойлашишига ҳалақит беради.

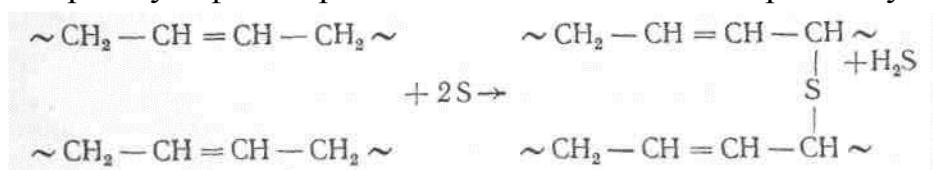
4. ВУЛКАНЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Каучук макромолекулаларининг кимёвий боғлар орқали чокланиш реакциялари — вулканланиш дейилади. Табиий каучукни вулканлаш 1832 йилда Чарлз Гудир томонидан кашф этилган. Вулканлаш натижасида каучукнинг физикавий-механикавий хоссалари кескин ўзгаради. Каучукни вулканлаш одатда олтингугурт билан тезлаштирувчилар ва активаторлар иштирокида олиб борилади. Тезлаштирувчилар

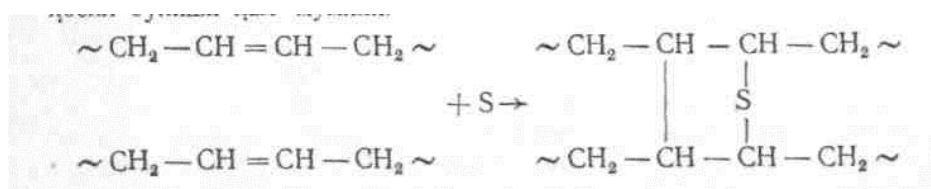
сифатида купинча, мер-каптанлар, цианидлар ва шунга ухшаш моддалар, активаторлар сифатида эса куп валентли металлларнинг оксидлари ишлатилади.-*
Олтингугуртнинг каучук макромолекуласи билан узаро таъсир-ланиш механизмини куриб чиқайлик. Каучук макромолекуласи-нинг олтингугурт атомлари билан чокланиши бу реакциянинг асосидир. У қуйидаги схемага биноан содир булади:



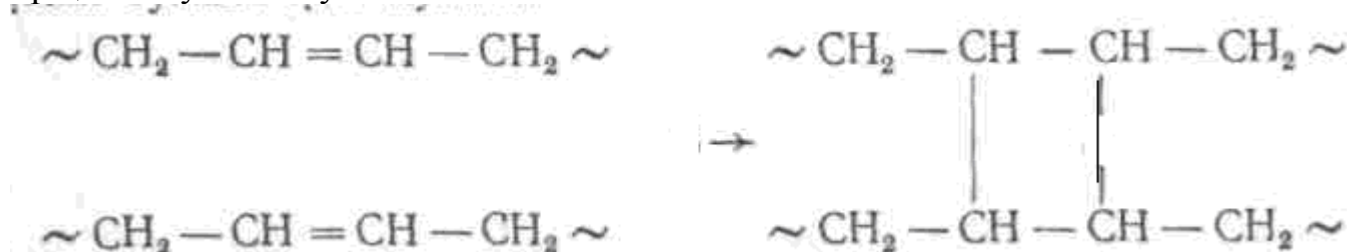
Реакция икки макромолекуланинг водород атомлари олтингугурт билан алмашилиб, водород сульфид ажралиб чиқиши билан ҳам бориши мумкин:



Вир атом олтингугурт бирикканда қуйидаги куриниш беш аъзоли цикл ҳосил бўлиши ҳам мумкин:

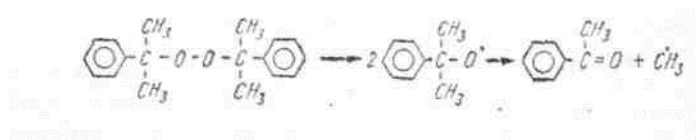


Вулканланиш жараёнида қушбоғлар очилиб узаро туйиниши ва тур-симон полимер ҳосил бўлиши мумкин:



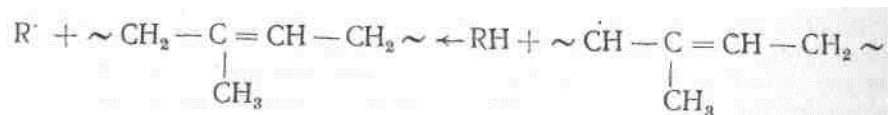
Техникавий вулканизат таркибида олтингугурт микдори полимернинг бир элементар ҳалқасига 0,01 дан то 1 атомгача турри ке-лади. Химиявий богланган олтингугурт микдорининг ортиши каучукнинг қаттиқлиги ва зичлигини оширади. Масалан, каучукнинг барча қушборлари олтингугурт куприклари (>35%) билан бор-ланса, техникада эбонит деб аталадиган кхаттиқ ва мурт маҳ-сулот ххосил булади.

Каучукни вулканлаш учун нитробирикмалар, пероксидлар, диазобирикмалар ишлатилиши ҳам мумкин/ Бу моддалар водород акцепторлари ҳисобланади ва улар билан чоклаш, кумил перок-сиди мисолида қуйидагича бориши мумкин. Вулканлаш реакция-си натижасида кумил пероксиди 411—422°К да парчаланиб эркин радикал ҳ;осил қилади:

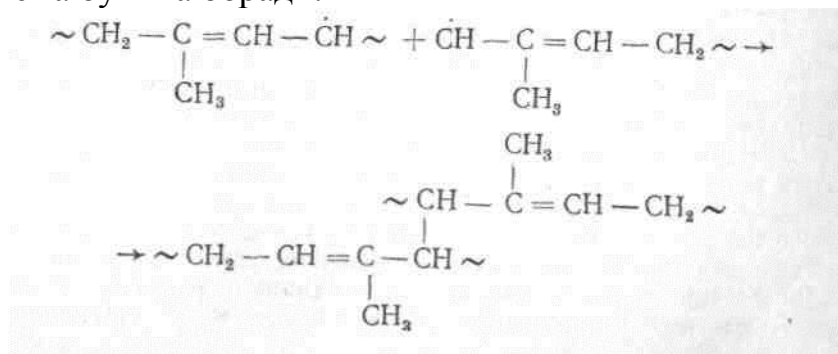


Пероксиддан ҳосил булган эркин радикаллар анчагина актив булган метилен

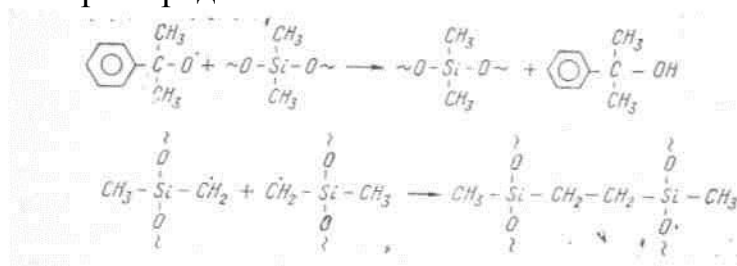
водороди билан узаро таъсирлашганда каучук макрорадикаллари ҳосил килади:



Макрорадикаллар узаро рекомбинацияланганда вулканланган каучук ҳосил бўлади. Реакция куйидаги схема бўйича боради:



Айниқса диметилсилоксан, этиленпропилен ва бошқа туйинган каучукларни вулканлашда пероксидлар боища типдаги вулкан-ловчи моддаларга Караганда яхши самара беради.



Пероксидли туйинган вулканизатлар, масалан кремний органик каучуклар совуқ ва иссиқ иқлимли шароитларда ишлатилиш хоссаси билан бошқа каучуклардан фарқ қилади.

5. ҲАРОРАТ ТАЪСИРИДА ПОЛИМЕРЛАРНИ ҚОТИРИШ

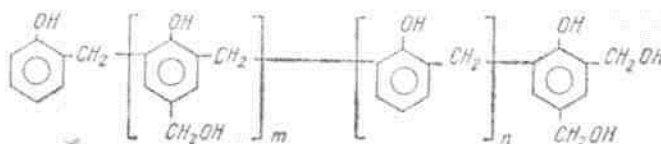
Ҳарорат таъсирида қотириш ёки оддийроқ қилиб айтганда қаттиқлаштириш деб полифункционал мономерлар ёки олигомерлар-дан турсимон тузилишдаги қаттиқ полимерлар ҳосил қилиш жараёнига айтилади. Бу жараёнда содир буладиган узгаришлар поли-мерланиш ёки поликонденсатланиш реакциялари қонуниятлари асосида боради.*Суюқ ҳолатдаги мономер/ ёки олигомер моддаси-нинг қаттиқ ҳолатга ўтказишдан мақсад, бирор бир конструкцион буюмга шакл бериш ва шу шаклни полимерларнинг фазовий тузи-лиши ҳрлатида сақлаб қолишдир.

Қотиш механизми олигомерларнинг химиявий тузилишига, хотирувчи моддаларнинг табиатиға, шунингдек қотиш жараёнини хайси усулда олиб бориш шароитига борлиқ булади. Қотиш жараёни асосан икки боскичда боради. Биринчи боскичда фазовий ту-зилиш ҳосил булишлиги туфайли реакцион аралашма эрувчанли-ги ва оқувчанлигини йукотади. Иккинчи система эрувчанлигини йукотиб ивиқсимон ҳолға утган вакл'ини гелъ ҳ о с и л рлиш нуқтаси дейилади. Кртувчи моддалар қушилган ваклдан бош-лаб, системани оқувчанлик ва қайта ишлаш имкониятини йуқот-гунча утган даврни аралашманинг яшаш қобилияти дейилади. Одатда системанинг яшаш қобилияти температураға ва қотирувчи моддаларнинг

микдориға боғлиқ булади.

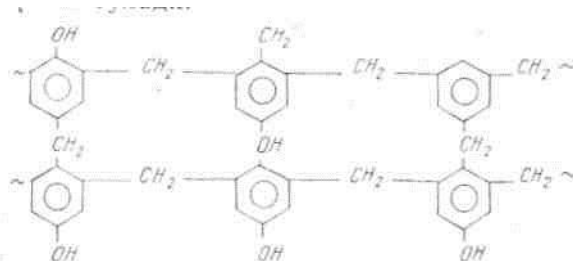
Аралашманинг қотиш кинетикаси ва крвушоқлигининг ортиши кртиш жараёнини бошлангич ҳолатдаги механизмига боғлиқ булади. агар қотиш жараёни полимерланиш механизми буйича борса, қотиш жараёнини бошланиши узок индукцион даврни талаб қила-ди. Бунда котувчи аралашманинг қовушоқ;лиги жуда секин узга-ради. Қотиш жараёни поликонденсатланиш механизми асосида борса, қотишнинг индукцион даври кузатилмайди. Аралашманинг қовушоқлиги эса қотирувчи моддалар қушилган даврдан бошлаб гель ҳосил булгунча кескин ортиб боради.

Қотишнинг иккинчи боскичида система тулиқ чокланади. Қотиш тезлиги гель ҳосил булиш давридан бошлаб аста-секин сусаяди. Бунинг асосий сабаблари системада функционал группалар миқ-дорининг камайиб бориши, диффузияланиш жараёнининг кескин Қийинлашуви, шунингдек қотаётган пйлимер сегментларининг Ҳаракатчанлиги камайишидир. Қотиш'кинетикасига температура самарали таъсир курсатади. Қотиш жараёни тулиқ; ҳолда бориши учуй харорат аралашманинг шишаланиш хароратидан юқори бу-лиши керақ Қотиш жараёнининг экзотермик эканлиги, қотиш ки-нетикасига ва хароратига таъсир этади. Қотиш реакцияларига тегишли булган бир нечта мисолларни куриб чикайлик Фенолфор-мальдегид смолалари асосида пластмассалар ишлаб чикаришда асосий хомашё олигомер куринишидаги резол смоласи булиб, унинг тузилиши куйидаги куринишдадир:

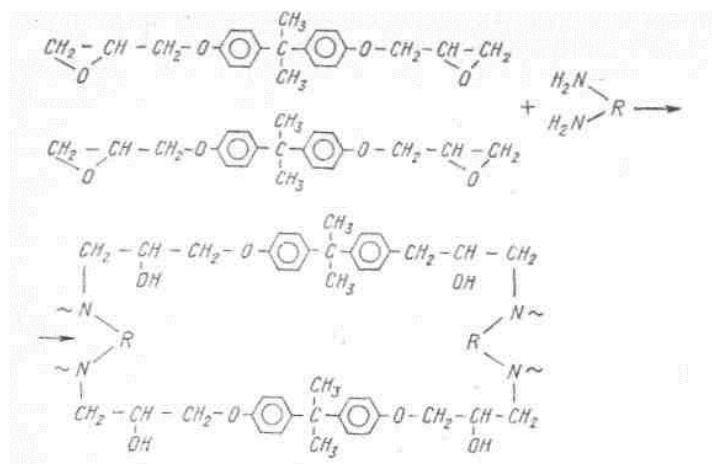


Бу ерда ($t = 2—5$; $n = 4—10$) олигомерни молекуляр массаси 400—1000 атрофида.

Резол смоласи қиздирилганда поликонденсация реакцияси боради. Натижада куйидаги фазовий тузилишга эга булган полимер-резит ҳосил булади:



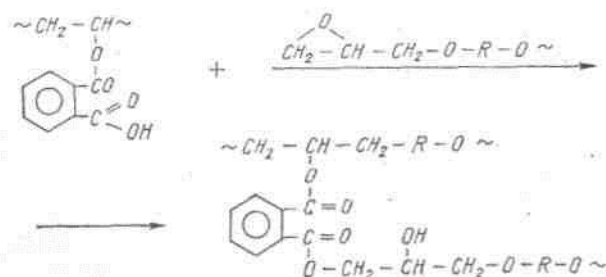
Резит қиздирилганда юмшайди, эритувчиларда эса букмайди ва эри-майди. Таркибида эпоксид ($=C—C=$) ёки глицидил $—CH_2—CH=CH_2$ группаси булган олигомерлар мономерлар ёки полимер иш-тирокида ххам қотиши мумкин. Бу эса уз навбатида қотиш жараёнининг, шунингдек олинаяётган полимернинг хоссаларини кенг куламда узгартиришга имкон беради. Куп холларда хо'тиш жара-ёнида қиздирилмасдан ҳам бориши мумкин. Масалан, алифатик диаминлар иштирокида қотиш жараёни совуқ ҳолда ҳам боради:



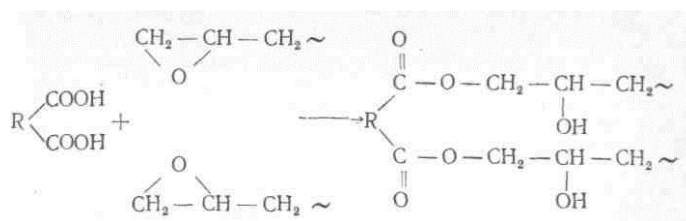
Дикарбон кислоталар ёки уларнинг ангидридлари иштирокида қотиш жараёнлари эпоксид смолаларидаги гидроксил группалари хисобига боради:



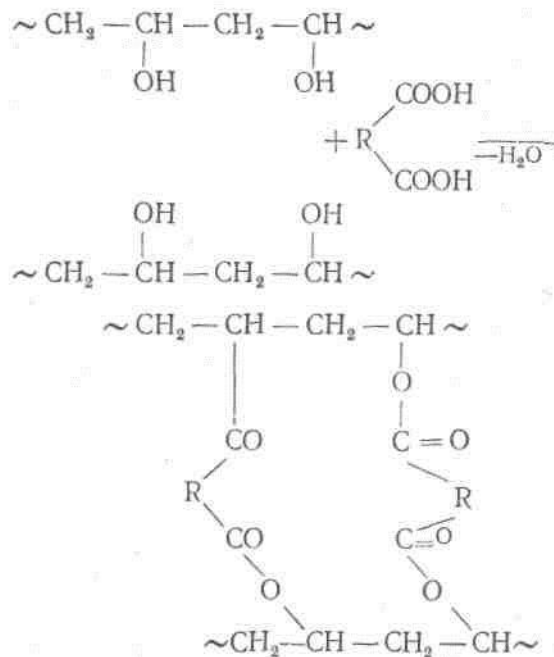
Ҳосил булган карбоксил — COOH группдаги ҳаракатчан водород атоми уз навбатида эпоксид группаси билан реакцияга ки-ришиб янги гидроксил группани ҳосил қилади:



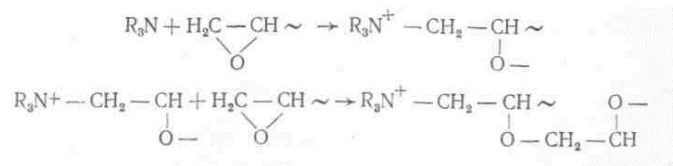
Ҳосил булган янги гидроксил группа боища ангидрид молекуласи билан узаро таъсирлашиб фазовий тузилишга эга булган полимер молекуласини ҳосил қилади. Қотиш жараёни бикарбон кислоталар иштирокида борганда ҳам карбоксил группаси эпоксид ёки гидроксил группалари билан узаро реакцияга киришади:



ёки поливинил спиртида қотиш реакцияси қуйидагича боради:

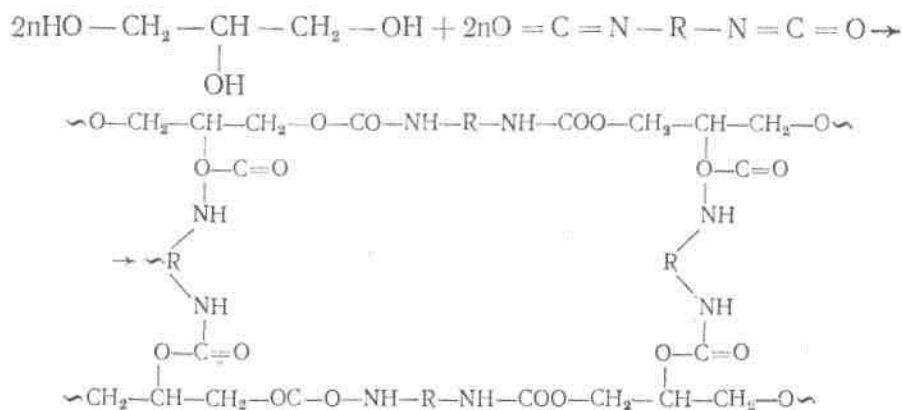


Эпоксид смолаларини полимерланиш механизми буйича қотирган-да қотирувчи реагент сифатида триэтиламин ва унинг ҳосилалари, шунингдек HCl ни аминлар билан ҳосил қилган КЗИ-HCl типдаги комплекси ишлатилади. Эпоксид смолаларни учламчи аминлар иштирокида қотирганда, полимерланиш жараёни эпоксид халқаси иштирокида анионли механизм буйича боради:

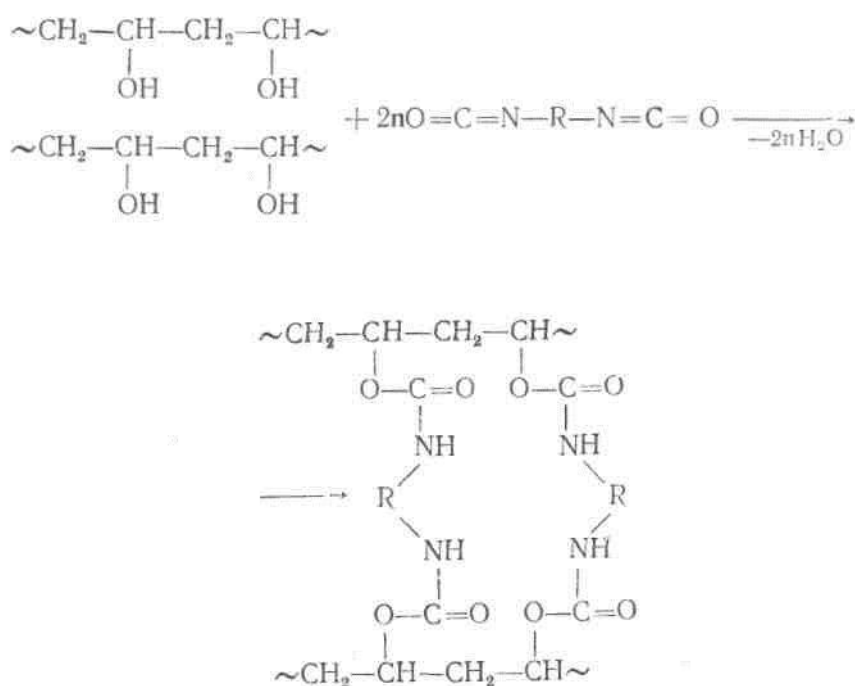


Амалда лок буёқ қопламаларини шакллантиришда қотиш жараёнлари муҳим роль уйнайди. Бу ҳолларда ҳам қотиш жараёнлари полимерланиш ёки поликонденсатланиш механизми буйича бора-ди. Саноатда полиэфир қопламаларини хоотиришда турли хил мономерлар (стирол, метилметакрилат, хлорстирол) ишлатилади. Бу мономерлар полиэфирлар билан сополимерланади ва к/этганда пишиқ ва мустаҳкам қоплама қаватини ҳосил қилади. Полиэфир смолаларининг қотиш жараёни радикалли механизм буйича бора-ди. Бунда пероксид ёки бошқа типдаги инициаторлар ишлатилади ва системанинг ҳарорати 350—420°K оралирида тутиб турилади. Агар тезлаштирувчи моддалар (яъни учламчи аминлар, кислота-лар) ишлатилса, қотиш жараёни совуқ ҳолда боради.

Полиуретан қопламаларини ҳосил бўлиши ҳам поликонденсатланиш механизми буйича боради. Бу ҳолда структурасида гидроксил группаси бор булган мономер ёки олигомерлар изоцианатлар билан реакцияга киришади; натижада турсимон қуринишдаги пластмассалар ҳосил булади:



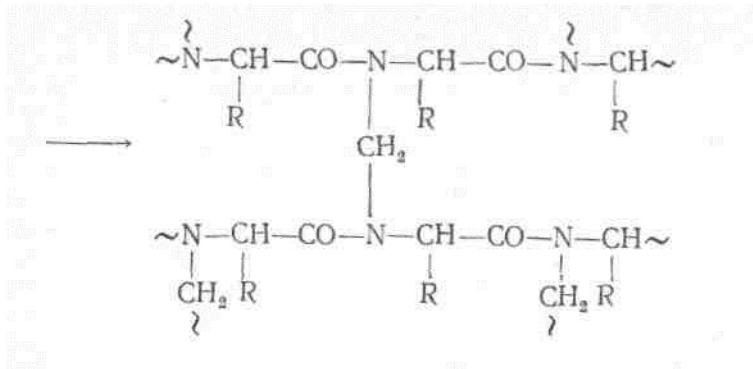
Поливинил спирти изоцианатлар иштирокида чокланган поливинил-карбамидларни ҳосил қилади:



6. ОҚСИЛ МОДДАЛАРНИ ОШЛАШ

Оқсил моддалар макромолекуласининг функционал группалаши ошловчи моддалар билан узаро таъсирлашиб кундаланг хи-аявий борлар билан бирикишига ошлаш дейилади. Ошлаш жа-1ёни чарм ва муйна ишлаб чиқариш саноатида асосий боскич хи-бланади. Тери ва муйналарни ошлаш махсус дарслик адабиёт-1рида куриб чиқилади. Бу ерда бу масалани полимерлар химияси -физикаси нуқтаи назаридан қараб чиқамиз. Асосан оқсиллардан фкиб топтан териларнинг ошланиши — табиий полиамидларни ;миявий реакцияга учратишдир. Бу реакция натижасида чоклан-н полимер ҳосил булади. Чокланиш териларнинг асосини ташкил шган оқсил модда коллаген макромолекуласи орасида боради. унинг натижасида эримайдиган ва кам букадиган гидрофоб ва зшқа турли фойдали механикавий хоссаларга эга булган чарм а муйна ҳосил қилинади.

Оқсилларни чумоли альдегид билан ошлаш реакциясини схе-атик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Одатда коллаген макромолекуласида химиявий табиати жиҳа-тидан турли куринишдаги функционал группалар мавжуддир. Шу функционал группалар металл ионлар билан комплекс ҳосил қи-либ чокланиши мумкин.

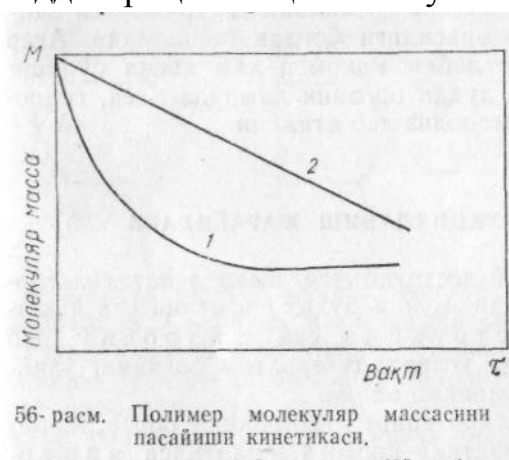
The diagram illustrates the cross-linking of two polymer chains using chromium ions (Cr^{3+}). On the left, two separate polymer chains are shown, each with carboxylic acid (COOH) and hydroxyl (OH) groups. An arrow with Cr^{3+} above it points to the right, where the chains are cross-linked by oxygen atoms coordinated to a central chromium ion (Cr).

Коллаген ошлаш механизмини урганиш анча мураккаб жараён-дир, чунки коллаген структурасининг узи ҳозирга қадар ту-лиқ урганилган эмас. Металл комплекслари билан ошланган те-риллар ҳам узларининг физик-кимёвий ва физик-механикавий хос-саларини кескин узгариши билан ошланмаган теридан тубдан фарқ кхилади. Шундай қилиб, муйна ва териларни ошлаш жара-ёнлари ҳам макромолекулалараро борадиган узгаришларга кира-ди. Бундай узгаришлар натижасида ҳосил булган чарм ва м;уй-надан ҳар хил буюм ва деталлар тайёрланадиган ярим хомашё-лар олинади. Энди макромолекулаларнинг молекуляр массасини камайиши билан борадиган реакцияларни курайлик

VIII БОБ ПОЛИМЕРЛАРДА ДЕСТРУКЦИЯ

Полимер макромолекулаларида полимерланиш даражасининг камайиши билан борадиган реакцияларни деструкция реакциялари дейлади. Полимерлардан фойдаланиш, уларни сақлаш ва қайта ишлашда, шунингдек химиявий узгариш-ларга учратиш вақтида деструктив жараёнлари содир булади. Деструкция натижасида полимерларнинг купгина физик-химиявий ва механикавий хоссалари узгаради (яъни ёмонлашади)

Бунга асосий сабаб деструкция вақтида полимер макромолекуласида борадиган парчаланиш реакцияларидир. Демак деструктив жараёнлар куп ҳ/элларда мақсадга мувофиқ келмайдиган зарарли оқибатларга олиб келади. Бундан деструкция жараёнларининг ҳаммаси зарарли деб ҳулоса чиқариш хато булур эди. Куп лолларда табиий ва синтетик полимерлардан деструкция ёрдамида қимматбаҳо паст молекуляр моддалар ҳосил қилиш мумкин. Ма-салан, крахмал ва целлюлозани гидролизлаб



глюкоза олинади ёки табиий окосил коллагенин гидролизланганда медицинада ва озиқ-овқат саноатида ишлатиладиган хар хил аминокислоталар-нинг аралашмаларини ҳосил қилиши мумкинхки бирор бир полимернинг структурасини ур-ганиш учун куп ҳолларда уни деструкцияга учратиш ва анализ қилиш фойдадан холи эмас. Синтетик полимер

полиметилметакрилат деструкцияга учратилганда мономер метилметакрилат олинади. Демак деструкция жараёнлари шароитга қараб фойдали

ёки харарли будиши мумкин. И/ чV Деструкция жараёнлари икки қонуниятга:— тасоди-фий ёки деполимерланиш қонуниятларига буйсунган ХОЛДа борЭДИ. ДеПОЛИМврланиш—полимерланишнинг тескари жараёни булиб, макромолекула таркибидан мономер молекуласини кетма-кет ажралиб чиқиши билан борадиган реак-циялардир. Бу иккинчи ҳолатда полимернинг молекуляр массаси тасодифий қонуниятга буйсунувчи ҳолатдагига нисбатан секин узгаради (56- раем) /Полимерларнинг деструкция жараёни тасодифий қонуният буйича узгарса, г вақт оралигида ҳосил булаётган макромолекуланинг уртача статистик узунлиги шу макромолеку-ланинг уртача полимерланиш даражаси P_x ва шу полимернинг даст лабки полимерланиш даражаси P_0 ҳамда боғларнинг уртача сони 5 би-лан қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\bar{P}_x = \bar{P}_0 / (S + 1)$$

Бу ҳолда деструкция реакциясининг тезлиги қуйидаги формула буйи-ча аниқланади:

$$V = \ln \left(1 - \frac{1}{P_0} \right) - \ln \left(1 - \frac{1}{P_x} \right) = k\tau$$

Бу ерда k — парчаланиш тезлиги константаси. τ — парчаланиш вақти.

Деструкция жараёнлари қандай танци таъсир остида бориш-лигига қараб бир нечта турга ажратилади.

Деструкция механик кучлар таъсирида борса, бунга механо-деструкланиш, нур таъсирида — фотодеструкция, иссиқлик таъсирида — термодеструкланиш, радиация таъсирида — радиацион деструкция, оксидловчилар иштирокида борса — оксидланиш деструкцияси; бактерия ва замбурурлар таъсирида борса — биологик деструкция дейилади.

Гетерозанжирли полимерларнинг химиявий деструкцияси яхши урганилган. Бундай полимерларнинг химиявий деструкцияси зан-жирдаги углерод-гетероатом орасидаги богдан бошланади. Агар деструкция тулик борса, дастлабки мономер ҳам ҳосил булиши мумкин. Бундай реакциялар, худди органик химиядагидек гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аммонолиз деб аталади.

I. ХИМИЯВИЙ ДЕСТРУКЦИЯЛАНИШ ЖАРАЁНЛАРИ

Полимерларнинг химиявий деструкцияси, амалда катализатор-лар иштирокида олиб борилади. Бунда муҳит сифатида сув ишла-тилса, гидролитик деструкция ёки гидролиз деб аталади. Гидролиз жараёнида углерод-гетероатом богининг узил-ган жойига сув молекуласи бирикиб олади.

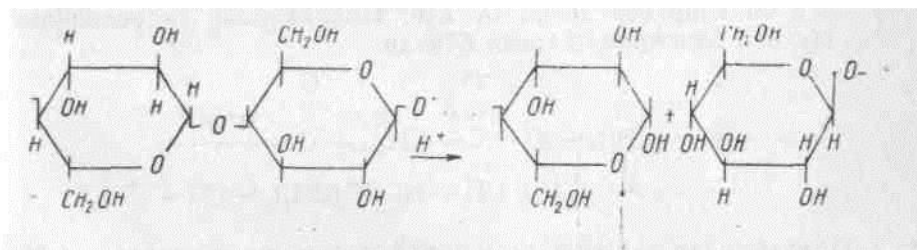
Агар деструкция реакциялари спирт иштирокида борса, жара-ён алкоголиз, муҳхит сифатида кислота ишлатилса ацидолиз деб аталади. Бу жараёнлар ичида катта амалий аҳамиятга эга булгани гидролиз реакциясидир.

Гидролиз. Куп тарцалган химиявий деструкция реакциялари булиб, жараён водород ёки гидроксил ионлари иштирокида тез-лашади. Шунинг учун ҳам гидролиз реакцияларида катализатор сифатида купинча кислота ва ишқорлар ишлатилади.

Гидролитик жараён полимердаги ён группалар, шунингдек асосий занжирдаги боглар ҳисобига кетиши мумкин. Масалан, поливинилацетат ва ацетилцеллюлозанинг гидролизида реакция фақат ён группалар ҳисобига кетади. Гетерозанжирли полимер асосий занжирининг гидролитик деструкциясида ҳосил буладиган группалар полимердаги дастлабки функционал груп-палардан фарқ қилмайди. Макромолекулалар элементар бурын-лари орасидаги богларнинг узилиши натижасида ҳосил булган занжир охиридаги группалар сонини химиявий усул билан аниқ топиш мумкин. Карбоксил группаларнинг купайиб боришига қараб полиамидларнинг деструкланиш даражасини, альдегид группаларнинг ортиб боришга қараб полисахаридларнинг гидролиз-ланиш даражасини ҳисоблаш қийин эмас. Полиамид ва полиэфир-ларнинг гидролизи куп ҳолларда назарий аҳамиятга эга, полисахаридлар гидролизи эса саноат миқёсида аҳамиятга эга булган-лиги учун унинг устида мукамалроқ тухталиб утамиз.

Усимлик моддаларида целлюлоза билан бир қаторда катта амалий аҳамиятга эга булган бошқа полисахаридлар: пентозан-лар (ксилаи ва арабанлар) учрайди. Целлюлоза тула гидролиз-ланганда — фақат глюкоза, ксилан гидролизидан эса — ксилоза, беш атомли спиртлар, фурфурол ва бопшцалар; арабан тула гидролизланганда арабиноза ҳосил булади.

Полисахариддаги ярим ацетал, яъни глюкозид богларнинг гидролитик узилиши натижасида биринчи углерод атомида альдегид (ярим ацеталь — цикл шаклида) ва туртинчи углерод атомида эса гидроксил группа ҳосил булади:



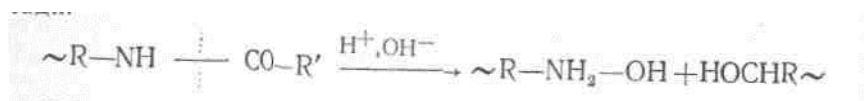
Полисахаридлар минерал кислоталар иштирокида осон гидро-лизланади. Саноатда катализатор сифатида купинча сульфат ва хлорид кислота ишлатилади. Полисахаридларда гидролиз жараёнининг тезлиги кислотанинг концентрациясига боғлиқ булади. Полисахаридлар суюқ кислота иштирокида жуда секин гидролизланади, уни тезлатиш учун жараён юқрри ҳарорат ва катта босимда олиб борилади.

Полисахаридлар гидролизида концентрланган минерал кислоталар ишлатилса, реакция тезлашади. Бунда кислота фақатгина катализатор булиб қолмай, балки олигосахаридлар учун яхшиги-на эритувчи булиб ҳам хизмат қилади.

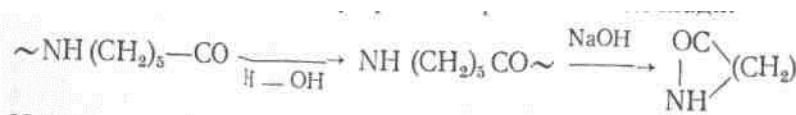
Саноатда купинча 80—100% водород фторид, концентрланган водород хлорид, 60—80% сульфат киглота ва концентрланган фосфат кислоталар. катализатор сифатида кулланилади.

Молекуласида амид боғлари булган полимерлар ҳам кислота ва ишкорлар иштирокида осон гидролизланади. Бунда гидролиз махсулотлари структурасида карбоксил ва амин группалар ҳосил булади.

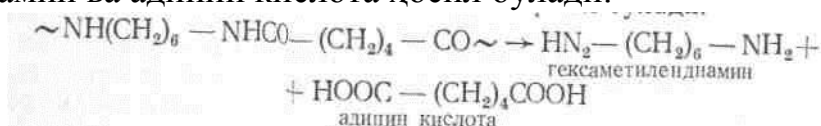
Маълумки, оксил моддаларининг таркибида амид (пептид) группалари мавжуд булиб, бу группалар кислота, ишкрр ва фер-ментлар таъсирида гидролизланади. Бунинг натижасида 22 хил «-аминокислота, желатина ва шунга ухшаш моддалар ҳосил булади.



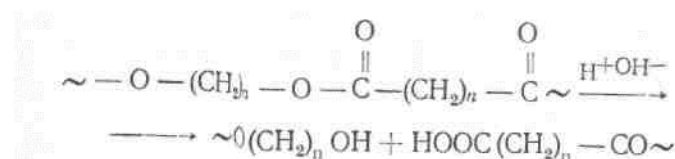
Поликапролактамини ишқорий муҳитда қиздириб гидролизга учратганда 75—85 фоиз микдорда капролактамин олинади:



Нейлон гидролизланиши натижасида икки дастлабки мономер гексаметилендиамин ва адипин кислота ҳосил булади.



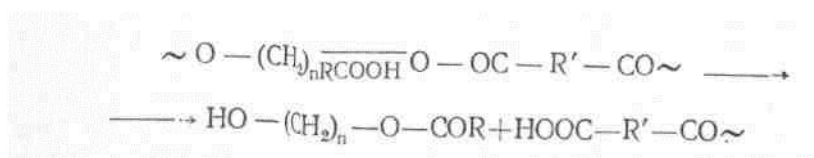
Одатда, мураккаб эфирлар гидролизга учратилганда карбон кислота ва спиртлар ҳосил булади. Полиэфирлар гидролизидан ҳам шундай бирикмалар ҳосил булади:



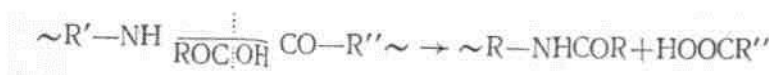
Полиэфирлар гидролизланишида кислота ва ишкорлар катализатор сифатида

ишлатилиши мумкин.

Ацидолиз жараёнлари сувсиз кислоталар иштирокида боради. Мураккаб полиэфирлар карбон кислоталар таъсирида парчаланганда асосан қуйидагича реакция боради.



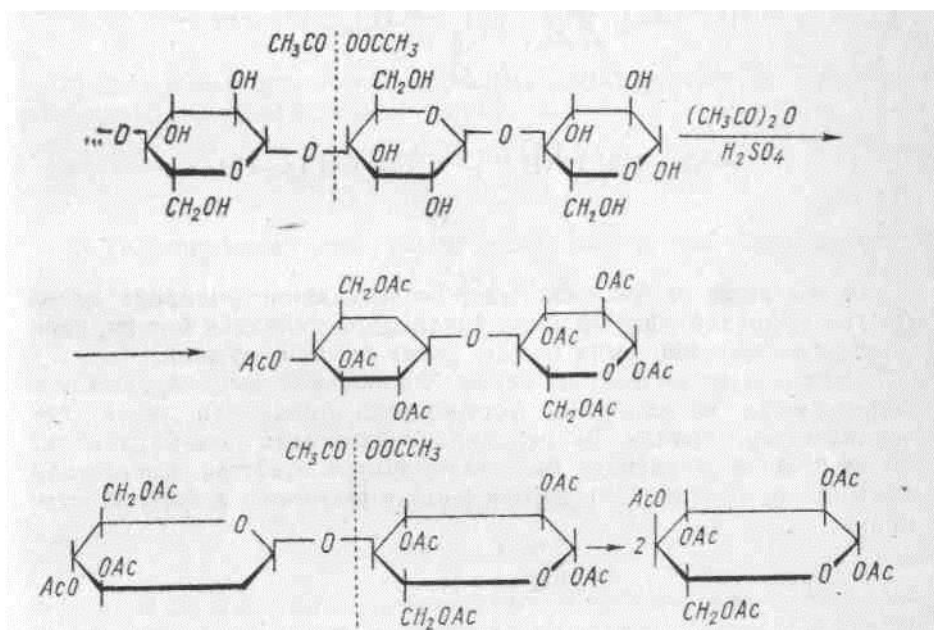
Полиамидлар ацидолизи қуйидагича реакция бўйича содир бўлади:



Хосил бўлган аминогруппанинг миедориға ёки эритма қовушоқлигининг узғаришиға қараб, ацидолиз реакциясини тулиқ борган ёки бормаганлигини аниқлаш мумкин. Ацидолиз реакция-сининг тезлиги кислотанинг табиатиға ҳам боглиқ булади. Маса лан, полиакрилатлар адипин кислотанинг таъсирида изофтал кис-лотаға Караганда бир неча марта тез деструкцияға учрайди. Агар полимернинг молекуляр массаси жуда юкори булса, унинг молекуляр массаси ацидолиз жараёнида нисбатан кичик молекуляр массаға эға булган аналогига Караганда тез пасаяди.

Купинча, ацидолиз яхши бориши учун сувсиз сирка кислота ва кислотали катализаторлар ишлатилади.

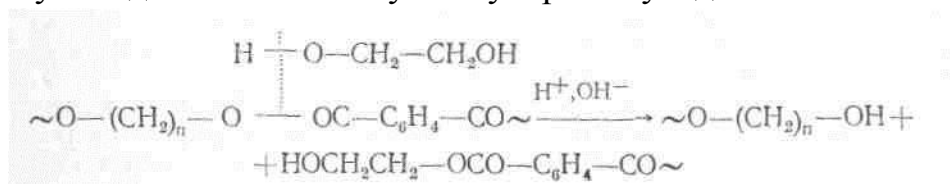
Полисахаридларни ацидолизға учратиш йули билан тетрамер, тример, димер ва мономерларни кристалл ҳолда ажратиб олиш мумкин. Агар целлюлоза говори температурада мул сульфат кислота иштирокида сирка ангидрид билан ишланса, ацетиллаш реакцияси билан бир қаторда макромолекула элементар бугин-лари орасидаги глюкозид боглар узилиб ацидолиз жараёни ҳам содир булади. Реакция ниҳоясида эса асосан димер — октаацетат целлобиоза ва пентаацетат глюкоза ҳосил булади.



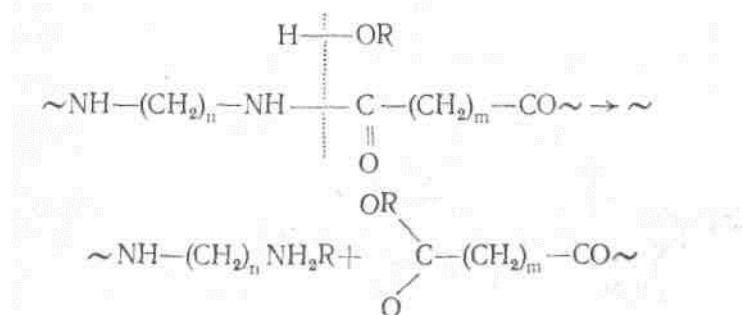
Целлюлозанинг тула ацидолиз жараёнидан, асосан, октаацетат- целлюлоза, сунгра эса уни гидролиз қилиб целлобиоза олинади.

Алкоголиз — бу полимерларнинг спиртлар таъсирида пар-чаланиш реакцияси булиб, купгина полисахаридлар, мураккаб полиэфирлар ва полиамидлар спиртлар таъсирида парчаланadi. Алкоголиз жараёниларида ҳам гидролиз реакцияларига ухшаш кислота ва ишкорлар катализатор сифатида ишлатилиши мумкин. Поликарбонатлар алкоголиз реакцияларига тез учрайди. Одатда алифатик полиэфирларнинг алкоголиз реакцияси тезлиги арома-тик полиэфирларникига қаоаганда юкорироқ булади.

Полиэтилентерефталатни хайноқ этиленгликол таъсирида хиз-дирсак терефтал кислотанинг дигликол эфири ёки олигомер ку-ринишида полиэфир ҳосил булиб, унинг охириги бугинида гликол молекуласи утирган булади:

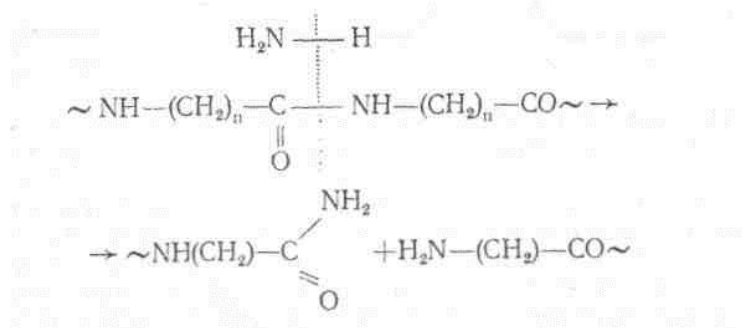


Полиамидлар алкоголиз реакциясига учраганда цуйидагича реакция боради:



Бу реакция натижасида макромолекуланинг учларида х/эсил булган мураккаб эфир ва амин группалари к;айтадан бир-бирлари билан таъсирлашиб амид богини ҳосил цилиши мумкин.

Аминолиз ва аммонолиз реакцияларида полиамидлар, анилин-формалдегид ва карбомид формалдегид смолалари, шунингдек полиамидлар учрайди. Бу реакциялар системада полимерларнинг ҳосил булиши жараёнида бевосита иштирок этаётган мономерлар диаминлар, аминокислоталар ва анилин иштирокида бориши мумкин:

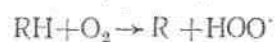


Одатда аммонолиз реакциялари полиамидларни ҳосил қилиш жараёнида аммиак ажралиб чиқиши билан боради.

2. ОКСИДЛАНИШ ДЕСТРУКЦИЯСИ

Барча карбозанжирли ва гетерозанжирли полимерлар оксид-, ланиш деструкциясига учрайди. Оксидланиш деструкциясининг механизми химиявий деструкция механизмидан тубдан фарқ қилиб, занжир реакциялар қонуниятига бўйсунди. Оксидланиш деструкциясида полимер асосий занжирининг узилиши ва оксидланиши билан бир кхаторда ундаги функционал группалар ҳам оксидланади. Оксидловчилар сифатида кислород, озон ва шунга ухшаш бошқа оксидловчи моддалар иштирок этади. Полимерларда оксидланиш реакциясини бошқариш жуда хийин, чунки бундай реакциялар эркин радикалли занжирсимон механизм бўйича боради. Полимерларнинг оксидланиш жараёни қуйидаги элементар босқичларни ўз ичига олади:

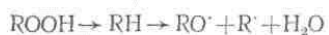
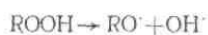
- 1) Эркин макрорадикалларнинг ҳосил бўлиши, масалан:



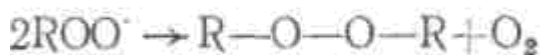
- 2) Занжирнинг узатилиши, пероксид радикалларнинг ва гидропероксидларнинг ҳосил бўлиши:



- 3) Гидропероксидларнинг парчаланиши, занжирнинг тармокланиши:



- 4) занжирнинг узилиши.

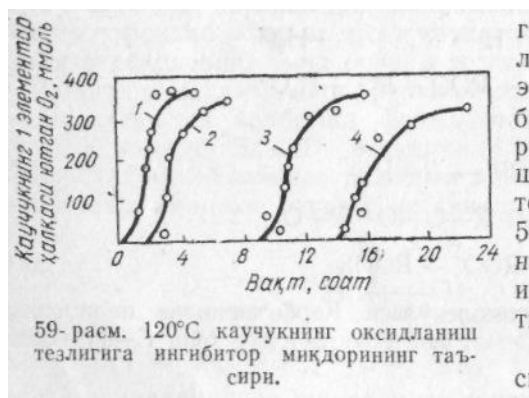


бу ерда К полимернинг макромолекуласи. Карбозанжирли полимерларда оксидланиш реакцияси α- метилен группасидаги бўш С—Н боғлар ҳисобига боради.

Полимер молекулаларининг оксидланиш реакцияларини тезлаштириш учун эркин радикалларни ҳосил қилиш осон бўлган моддалар — инициаторлар ва узгарувчан валентликка эга бўлган металллар: темир, мис, марганец, никель бирикмаси қушилади. Бу металл катионлари оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида иштирок этиб, эркин радикаллар ҳосил бўлишини тезлаштиради.

Каучукнинг оксидланиш деструкцияси тезлигига бензоил пероксид ва темир стеаратнинг таъсирини 57 ва 58-расмлардан куриш мумкин. 57-расмда келтирилган эгри чизихлардан куринадики, пероксид миндорининг ортиши билан каучук деструкциясининг тезлиги ортиб боради. Темир стеарат микдорининг ортиб бориши билан ҳам оксидланиш деструкциясининг тезлиги ортиб боради (57-расмга қarang).

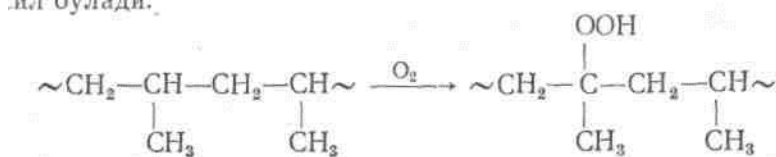
57-расм. 100° да каучукнинг окисланиш деструкциясига инициаторнинг таъсири. 1. Инициаторсиз деструкцияланиш; 2. 0,44% 3. 0,55%; 4. 1,0% бензоил пероксид иштирокида



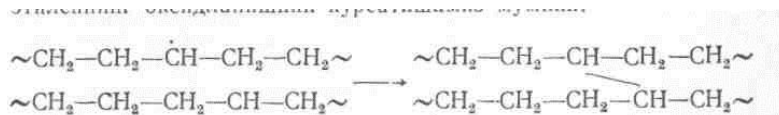
Оксидланиш деструкция-ининг тезлиги полимер тезлиги тузилишига боғлиқ булади. Одатда туйинган полимерлар туйинмаган богга эга бул-ган полимерларга Караганда оксидланиш

$$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \xrightarrow{\text{O}_2} \sim\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{O}\cdot}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ \swarrow \quad \searrow \\ \sim\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim \qquad \sim\text{CH}_2-\underset{\text{OOH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}\sim \\ \downarrow \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \downarrow \quad \downarrow \\ \sim\text{CH}_2-\underset{\text{O}\cdot}{\text{CH}}-\underset{\text{O}\cdot}{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}+\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim \end{array}$$
$$\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \xrightarrow{\text{O}_2} \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OOH}}{\text{CH}}\sim$$

структурасида учламчи углерод атоми булган полипропиленни оксидланишида ҳам дастлабки маҳсулот сифатида гидропероксидлар ҳосил булади.



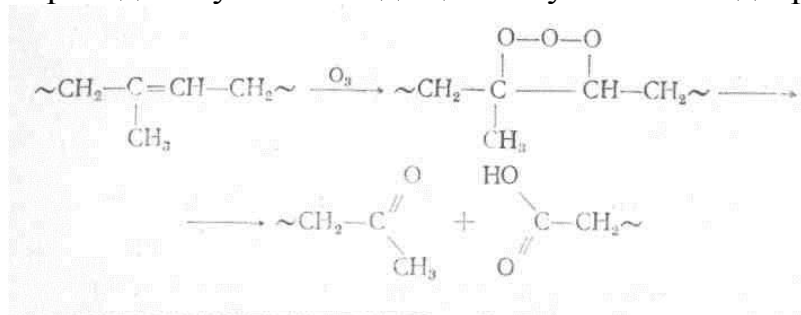
Оксидланиш деструкцияси вақтида макрорадикалларнинг рекомбинацияланиши туфайли занжир узилиши мумкин. Бу ҳолатда макромолекулалараро чокланиш бўлиб, турсимон тузилишдаги эри-майдиган полимерлар ҳосил булади. Бунга мисол сифатида поли-этиленнинг оксидланишини кўрсатишимиз мумкин:



Шуни қайд қилиб ўтиш керакки, оксидланиш деструкцияси вақтида полимернинг таркиби ўзгариб боради. Чунки, оксидланиш жараёнида полимер структурасида карбонил, карбоксил ва гид-роксил группалар ҳосил булади. Табиий полимерлардан целлюлозанинг оксидланиши жуда мураккаб жараён бўлиб, охиригача тулиқ урганилган эмас. Лекин шунга қарамасдан целлюлозада оксидланишнинг купгина босқичлари турли оксидловчи реагент-лар таъсирида тула урганилган. Целлюлозани қайта ишлаб оддий эфирлар олиш жараёни унинг оксидланиш деструкциясига асос-лангандир.

Турли оксидловчиларнинг таъсир этиши натижасида целлюло-задан ҳосил булган маҳсулот оксидцеллюлоза деб аталади. Бунда целлюлозаинг оксидланиш жараёни жуда мураккаб бўлиб, бир неча босқичда боради. Биринчи босқичда целлюлозадаги спирт группасининг маълум бир қисми оксидланади, сунгра макромолекуланинг асосий занжирида оксидланиш боради. Оксидловчилар билан яна таъсирлашуви натижасида қуйи молекуляр моно ва дикарбон кислоталар ҳосил булади. Целлюлозаинг тула оксид-ланишидан карбонат ангидрид (CO₂) ва сув (H₂O) ҳосил булади.

Озонлаш ва озонотиз реакциялари ҳам оксидланиш деструкциялари жумласига киради. Озонлаш реакциясида озон молекуласи туйинмаган бирикмалар билан таъсирлашади. Озонотиз реакциясида эса озонланиш жараёнида ҳосил булган маҳсулотлар парчаланиб, паст молекулали спиртлар, кислоталар ва карбонил группаси булган бошқа моддаларни ҳосил қилади. Озон таъсиридаги деструкция тасодифий қонуниятга бўйсунди. Бунда озон молекуласи бирор бир қушборга бирикади ва ўз навбатида ҳосил булган озонидлар парчланади.





Озонидларнинг парчаланинима эканлиги маълум булгашидан ҳосил булган моддалар нидан кейин шу туйинмаган полимернинг структурасини урганишимиз мумкин. Бундан функционал группалар булган олигомерлар синтез килиш мумкин. ташқари полиолефинларни озонлаш реакциялари ёрдами-да чекка ҳалқасида кислород-ли функционал группалар бўлган олигомерлар синтез килиш мумкин.

Полимерлардан ҳосил қилинган юпка пардаларга озоннинг ютилиш кинетикасидагидек 5-симон курилишида бўлади (60-расм). Полимер таркибидаги туйинмаган боғларнинг озонланиши нисбатига етгандан сунг, озон билан функционал группалар ва оксидланишдан ҳосил булган маҳсулотлар реакцияга киришади. Қаттиқ ёки суюқ ҳ/эдаги полимерларда озонлаш реакцияларини доимийликлари бир-биридан деярли фарқ қилмайди. «Пекин шишаланиш температурасида полимерларнинг озон билан реакцияга кириш хусусияти ўзгаради.

3. ФИЗИКАВИИ ДЕСТРУКЦИЯ ЖАРАЁНЛАРИ

Полимерлар фақат оксидловчилар, кислоталар, ишқорлар таъ-сирида эмас, балки турли физикавий омиллар таъсирида ҳам парчаланиши мумкин. Асосан ёруғлик радиация, механик иссиқ-лик ва ультратовуш каби физикавий омиллар полимерларни пар-чаланишига сабаб бўлади. Куп ҳолларда полимерларнинг оли-ниши, қайта ишланиши ва улардан фойдаланиш жараёнларида деструкция боради. Умуман айтганда физикавий деструкция — кунгилсиз додиса, чунки бунинг оқибатида полимерларнинг даст-лабки физика-механикавий хоссалари ёмонлашиб, полимер буюм-ларнинг тезда ишдан чиқиши ва эскиришига олиб келади.

Физикавий деструкция механизмини ҳар томонлама мукамал урганиш деструктив жараёнларнинг олдини олиш, синтез шароит-ларини турри танлаш, полимерларни қайта ишлаш жараёнини ил-мий асосда ташкил этиш ва улардан тугри фойдаланиш йулла-рини топишга имкон яратади. Полимерларда борадиган физикавий деструкция жараёнини уч босқичда боровчи занжирли жараён деб қараш мумкин. Биринчи босқичда актив марказлар ҳосил булади, иккинчи босқичда занжир усади ва учинчи босқичда узи-лади. Натижада деструкцияланувчи полимерларда молекуляр масса камайибгина ҳолмай, балки янги боғлар ва янги функционал группалар ҳосил булади. Бу эса полимер моддасининг рангини узгаришига ҳам олиб келади.

Термик деструкция

Полимерлардаги парчаланиш реакциялари фактдт иссикушк таъсирида борса, у ходисани термик деструкция дейилади. Полимерлардаги термик деструкция жуда кенг тарқалган ҳодиса булиб, занжирли механизмга мувофиқ содир булади. Деструкция натижасида полимерларнинг молекуляр массаси камаяди. Термодеструкция билан бир вақтда дегидратация, циклланиш ва шун-га ухшаш жараёнларнинг содир булиши полимер таркибида янги функционал группалар пайдо

булишига сабаб булади. Барча занжирли реакциялар каби термик деструкция жараёни осой радикал ҳосил қилувчи моддалар иштирокида тезлашади. Эркин радикал акцепторлари иштирокида эса секинлашади. Пероксид, узгарув-чан валентликка эга булган металл ионлари, азо ва диазобирик-малар деструкция жараёнини тезлаштиради. Масалан, каучукнинг суюқ эритмаси инициатор иштирокида 100° гача қиздирилса, унинг молекуляр массаси жуда тез пасаяди. Концентрланган эритмаларда эса деструктив жараёнлар билан бир қаторда чокланиш ҳам кузатилади.

Баъзан термик деструкция жараёни мономер молекулаларини ҳосил булиши билан бориши мумкин. Бунда ажралиб чиқаётган мономернинг миқдори полимер тузилишига боғлиқ булади.

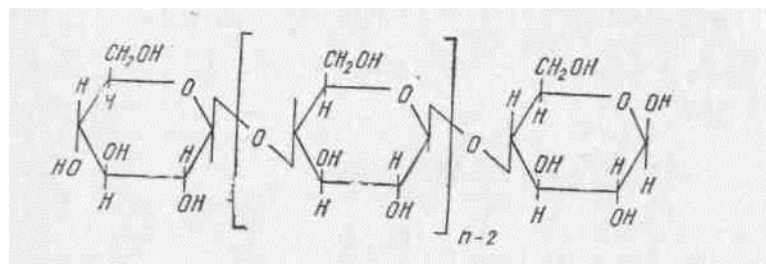
Целлюлоза

Целлюлоза табиатда энг куп тарқалган табиий полимер бу-либ, у барча усимликлар хужайраларининг асосий қисмини ташкил этади. Дарахт ва усимликлар орирлигининг 60% и целлюлозадан иборат. Жумладан пахта чигити толасининг 95—98 фоизи, канош толасининг (жут, рами) 60—65 фоизи, ёғоч толаси туқ.има-сининг 40—55 фоизи, усимлик япроқлари, танасининг 10—15 фоизи целлюлозадан иборат. Саноатда целлюлоза асосан дарахтдан оли-нади вауёрош целлюлозаси деб аталади. Уни олиш учун дастлаб дарахт майдаланади ва кальций бисульфит эритмасига солиниб, 0,4—0,5 МПа босим, 125—150°С ҳароратда 10—15 соат қайнатилади. Маълумки, кальций биосульфит таркибида 3—8% гача олтингурут бор. Қайнатиш натижасида ёрош таркибидаги лигнин ва осон гидролизланувчи полиозалар эритмага утиб, целлюлоза иккиламчи узга маҳсулотлардан тозаланади. У сув билан яхшилаб ювилади ва натрий гипохлорит ёки водород пероксид эритмасида оксидирилади. Олинган целлюлоза сульфит целлюлоза деб аталади. Унинг тозалиги 90—98% атрофида булади.

Энг тоза целлюлоза саноатда пахта линтидан олинади. Линт таркибида 96% гача целлюлоза булади. Тоза целлюлоза олиш учун линт 1,5% л-и ишкор эритмасида 0,3—1 МПа босим остида 3—6 соат қайнатилади ва сунгра гипохлорит эритмаси ёки водород пероксид билан оксидирилади. Бундай усул билан тозаланган пахта линти таркибида 98—99% целлюлоза булади. Утозалашжа-раёнидан кейин ҳам узининг дастлабки тоза шаклини сақлайди. Қайта ишлаш мақсадлари учун саноатда зарур булган целлюлоза-нинг тозалиги 94% дан юкори булиши шарт. Целлюлозанинг физикавий, химиявий, механикавий ва шунга ухшаш хоссалари унинг полимерланиш даражаси, макромолекулаларининг узаро ва макромолекула ичра элементар бугинларининг бир-бирига нисбатан жойланишига боғлиқ.

Целлюлозанинг тузилиши ва хоссалари

Целлюлоза макромолекуласи тузилиши — чизик/ш тармоқ, -ланмаган стереотартибда жойлашган Д-глюкопираноза ангидри-ди алкаларининг узаро 1,4-β-глюкозид (ацеталь) борлари билан борланган қисмларидан иборат:



Техник целлюлозанинг макромолекуласи ҳам худди шундай тузи-лишга эга булиб, яъни гексоза, пентоза каби моносахаридлар кдл-дик,ларидан иборат.

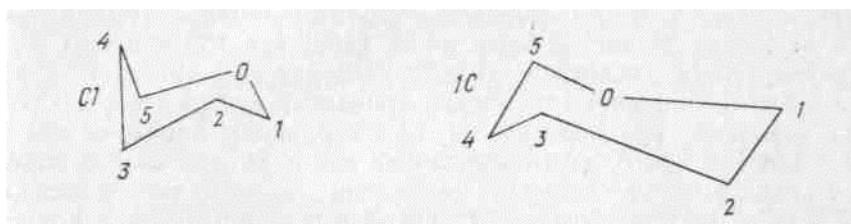
Пахта целлюлозасининг полимерланиш даражаси 1400—125000 атрофида булади. Очилмаган кусакдаги пахта толасининг 90 фоизи целлюлозадан иборат булиб, унинг полимерланиш даражаси 1400 га тенг булади.

Целлюлоза макромолекуласи тузилиши жих.атидан куйидаги хусусиятларга эга булади:

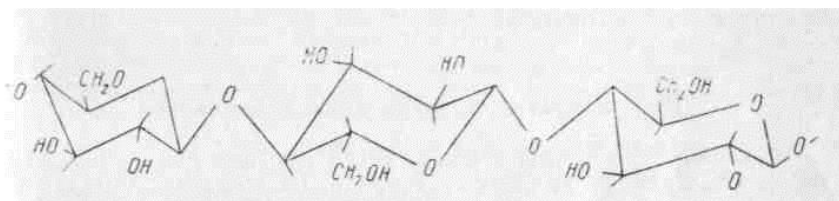
1) целлюлозанинг молекуляр бугинлари, пираноза х.алк.аларидан иборат булиб, у «курси» шаклидаги конформация тарзида молекуляр занжирда жойлашган булади (C — конформация);

2) пираноза хал^алари узаро 1,4-глюкозид боғланиш деб аталувчи полуацетал бор х/эсил к.илиб боғланган;

3) ^ар бир молекуляр бугин таркибида учта гидроксил атомлар гурух_и мавжуд; биттаси бирламчи булиб, олтинчи углерод атомида ва икkitаси иккиламчи булиб, иккинчи ва учинчи углерод атомларига мансубдир. Иккиламчи гидроксиллар бир-бири билан узвий борлик.лигига кура а-гликоларни эслатади. Иккинчи угле-роддаги гидроксил ацеталь богга нисбатан а- холатда жойлашганидан ишкорий мух.итда борадиган реакцияларда сезиларли кислотали хоссага эга. Учинчи гидроксил реакциялари унга мойил-лик курсатмайди. Бу хол глюкопираноза х.алк.а конформацияси-нинг ишкорий мух.итда узгариши эх.тимоллиги билан боғлиқ. булса керак. Олтинчи углероддаги бирламчи гидроксил бошк.аларга Караганда этерификация реакцияларга осон киришади.



Ангидроглюкопираноза гетероатом тутган 6- аъзоли х^лца бул-ганидан «курси» икки хил конформацион курунишида булиши мумкин (C1 ва 1C).



Шу нарса ани^ланганки, целлюлозанинг ангидро-Д-глюкопирано-за х.алк.аси C1 курунишида барк.арордир. Бу курунишда глюкопи-ранозанинг барча

гидроксиллари экваториал жойлашган:

Демак, молекуладаги барча атомлар энергетик жих^{ат}дан энг макнул холатда булади. Целлюлозанинг молекуляр массаси ун минглардан бир неча миллионларгача булиши мумкин. Макромо-лекуласининг стереотартибли тузилиши ва элементар х;алк.аси конформацион холатининг барқ,арорлиги сабабли целлюлоза барча полисахаридлар ичида алох.ида уринни эгаллайди. У бошқ;а полисахаридлардан узининг ижобий физика-механикавий хоссалари ва турли химиявий таъсирларга чидамлилиги билан ажра-либ туради.

Целлюлоза нисбатан к.аттик. занжирли полимер; молекуляр бу-рини элементар ^{ал}алардан иборат булгани учун унинг макромолекуласи говори ассиметрик даражага эга. Макромолекуляр занжирда кучли к,утбланган ОН ^{группасининг}мавжудлиги ту-файли молекулалараро узаро таъсирнинг кучлилиги (Вандерва-альс кучлари) целлюлоза макромолекуласи к.аватма-к.ават холида жойлашган кристалллардан иборат. Шунинг учун целлюлозанинг макромолекуляр занжири эгилувчан эмас, макромолекула ута тартибли булгани учун у зич жойлашган. Пахта ва канопдан аж-ратиб олинган целлюлозанинг кристаллик даражаси (рентгено-график усул) 70 фоизм, ёгоч целлюлозаси 60% ни ташкил к.ила-ди. Бу, уз навбатида, целлюлоза хдр хил эритувчиларда эмас, балка айрим эритувчилардагина эрийди. Бу эритувчилар мис — аммиак комплекси ва турсимон туртламчи аммоний асосларнинг концентрланган эритмаларидир.

Одатда полимерланиш даражаси 800—2000 булган техник целлюлоза а-целлюлоза ва гемицеллюлозага булинади. Техник цел-люлозани 17,5% ли натрий ишк.орининг эритмаси билан ишлаб ажратиб олинадиган, ишкорда эрмайдиган тури а-целлюлоза дейилади.

Ишк.орнинг 17,5%ли эритмасида к.олган целлюлоза гемицеллю-лоза дейилади. Унинг полимерланиш даражаси 150 дан кам. Ге-мицеллюлозани кислота мух.итида чуқтириб, ажратилган тури р-целлюлоза, инцорий эритмадаги эрийдиган к.исми эса у-целлю-лоза дейилади, р-целлюлозанинг полимерланиш даражаси 50— 150 атрофида булса, у-целлюлозаники эса <50 дан кам булади.

а-целлюлозанинг сульфит целлюлоза таркибидаги микдори 90% дан кам булмаслиги, пахта целлюлозаси таркибида эса 98—■ 99% целлюлоза булиши керак.

Целлюлозанинг зичлиги 1,4—1,55 га тенг. Унинг молекуляр массаси усимликнинг усиш шароити ва турига к.араб х,ар хил к.ийматларга эга булади. Жадвалда х.ар хил целлюлозанинг молекуляр массаси келтирилган.

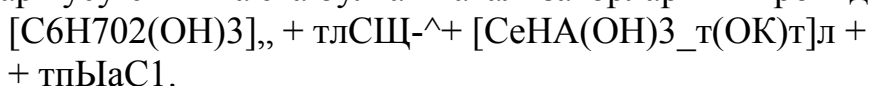
Целлюлозани деструкцияланиш реакциялари

Гидролиз. Целлюлоза турли мух.итда (кислота ёки ишк.ор) сув билан таъсирлашиб гидролизга учрайди. Бу жараёнда молекуляр бугинлар уртасидаги глюкозид боғлар узилиб, узилган к.исмлар билан сув молекуласи бирикиб, тегишли сахарид ёки моносахаридлар ^{осил}булади. Целлюлозани кислота мух.итида гидролиз-ланиш жараёнини к,уйидагича ифодалаш мумкин:

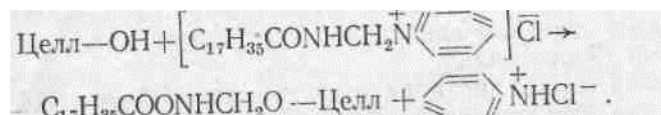
Целлюлозанинг тури	Полимерланиш даражаси	Молекуляр массаси
Каноп толаси	36000	5900000
Рами толаси	12400	2000000
Крапива толаси	11600	1900000
Пахта толаси	10800	1750000
Оқартирилмаган линт	9300	1500000
Оқартирилган линт	4700	1200000
Арча целлюлозаси	4700	1200000
Арча целлюлозасидан олинган вискоза толаси	460	75000
β -целлюлоза	170	27000

Целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирлари

Целлюлозага ишқорий муҳитда галоген алкиллар, галогена-риллар, алкил ва арилсульфатлар ҳамда алкиленоксидлар таъсир эттириб целлюлозанинг оддий эфирлари олинади. Купчилик целлюлозани о — алкиллаш реакциялари турли хил асослар хусусиятига эга булган катализаторлар иштирокида олиб борилади:

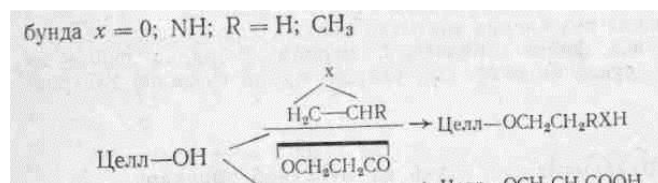


Жараёни олиб бориш шарт-шароитларига кўра целлюлозанинг бир нечта гидроксил атомлар гуруҳини эфирлаш мумкин. Са-ноатда метил- ва этилцеллюлоза олиш учун купинча метил- ва этилхлоридлар ишлатилади. Реакцияга киришиш хусусиятига кўра алкилйодидлар алкилхлоридларга Караганда фаол булади. Молекуласининг тузилишида туйинмаган α -ушбоғ, учламчи боғ бор алкилловчи бирикмаларнинг целлюлоза билан реакцияга ки-ришиши натижасида целлюлозанинг таркибида к.ушбор, учламчи бор бор оддий эфирлари олинади. Гидратцеллюлозанинг монохлор сирка кислота билан узаро таъсири натижасида сувда эрий-диган эфири карбоксиметил целлюлозанинг натрийли тузи олинади. Шунингдек, целлюлозанинг диаминоэтилхлорид $[C_1H_2N_2]_n$ билан реакцияси натижасида кучсиз асосли хос-сага эга булган ионалмашгич бирикма олинади. Шунингдек, гидратцеллюлоза билан акрилонитрилнинг узаро таъсир реакцияси натижасида цианэтилцеллюлоза, этиленамин билан аминоктилцеллюлоза, турли хил асосли тузлар таъсирида эса, целлюлозанинг сувда эрийдиган тегишли аммонийли тузлари ҳосил булади.



Целлюлозани 3 ёки 4 аъзоли гетерох.алк.али бирикмалар таъсирида алкиллаганда цуйидаги этерефикация реакцияси содир булади:

Кўйида целлюлозанинг баъзи оддий эфирларини полимерланиш да-ражасини уртача микдори келтирилган:



Пахта 5000 ва ундан ортик..

Охорланган пахта толаси (линт)— 3000—5000

Охорланган ёгоч целлюлоза толаси 600—2000

Вискоза толаси 200—600

Нитроцеллюлоза:

пироксилин 3000—3500

коллоксилин 550—760

ацетатцеллюлоза 250—360

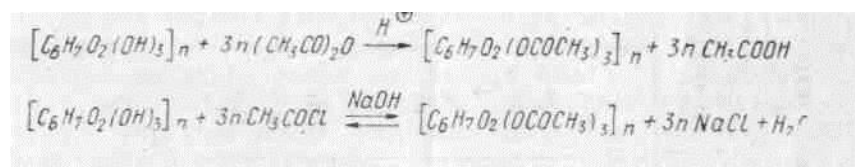
этилцеллюлоза 450—600

карбоксиметилцеллюлоза 300—800

Целлюлоза оддий эфирларининг баъзи хоссалари (полимерланиш даражаси 4004-450)

Эфирнинг номи	Юмшаш ларорати СС	1 Нам ютиши 20СС ва ^авонинг нисбий	Диэлектрик утказувчанлик 50 гц да
Метилцеллюлоза	320—	8,0—	3,6
гил целлюлоза Тропи	340 190—	0,9 2,0—3,0	3,3
гцеллюлоза >ут ил	200 140—	0,8—1,1	3,0 2,7 2,3 3,1
целлюлоза	150 160—	0,3—0,5	

Целлюлозанинг мураккаб эфирлари ҳам минерал ва органик кислоталарнинг ангидридлари ва галогенангидридлари целлюлозага таъсир этирилганда ҳосил булади. Этерификация жараёни ацелловчи би[^]тйСм-арахб[^]иик- булиб, кислотали ва ишкюрий мух.ит-ларда бориши -Мумкин. Масзлан[^]-ацетилцеллюлозани кислотали мух.итда целлюлозага сирка ангидрид ёки ишкюрий мух.итда сирка хлорангидрид таъеър этириб олиш мумкин:

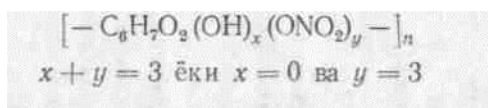


Целлюлозанинг мураккаб эфирларини олиш жараёнлари, купчи— лиги к.айтар жараёндир. Эфирланиш жараёни эритмада (гомоген), цаттик. фазада (гетероген) бошланиб эритмада тугалланиши мумкин. Целлюлоза оддий эфирларининг хоссалари к.айси омилларга боглик. булса, мураккаб эфирларининг хоссалари ҳам шуларга борлик. булади.

Целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирлари асосида саноат-да синтетик толалар, плёнкалар, турли пластмассалар олинади. Улардан газламалар тук,илади ва буюмлар тайёрланади. К,уйида целлюлозанинг айрим мураккаб эфирларини алох,ида

куриб ута-миз.

Нитроцеллюлоза



Нитроцеллюлоза целлюлозанинг нитрат кислота билан берган мураккаб эфири — энг биринчи пластмассадир. У биринчи марта 1832 йилда пахта толасини концентранган нитрат кислотада эри-тиш билан олинган.

Целлюлозани нитратлашдан олдин активлаш лозим. Актив-лаш толалардаги чигалларни ёзиш ва целлюлозани таркибида 1,5% нам қолгунча қ.уритишдан иборат. Одатда, толанинг чигали турли машиналарда ёзилади. Нитролаш учун дастлабки хомашё сифатида пахта линти олинади. Унга нитроловчи аралашма, яъни нитрат кислота, азот оксидлари ва сульфат кислота аралашмаси таъсир эттирилади.

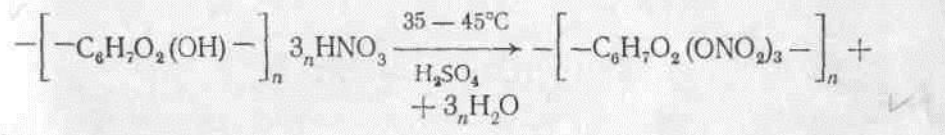
16-жадвал

Целлюлоза мураккаб эфирларнинг физик – химиявий хоссалари

Мураккаб эфирнинг номи	Кислота кол-дирида °C атомлар	Харорат °C		Нам ютиши				Зичлиги, г/см ³	Мустахкам лиги чузишда Мн/м ² (кгс/мм ²)
		Суюқ-ланиш	кайнаш	25%	50%	75%	95%		
Целлюлоза	0	-	-	5.4	10.8	15.5	30.5	1.52	-
Ацетатцеллюлоза	2	306	>315	0.6	2.0	3.8	7.8	1.08	73(7.3)
Пропионатцеллюлоза	3	234	>315	0.1	0.5	1.5	2.4	1.23	49(4.9)
Бутиратцеллюлоза	4	183	>315	0.1	0.2	0.7	1.0	1.17	31(3.1)
Валератцеллюлоза	5	122	>315	0	0.2	0.3	0.6	1.13	19(1.9)
Капроатцеллюлоза	6	94	>318	0	0.1	0.2	0.4	1.10	14(1.4)
Гептилат целлюлоза	7	88	290	0	0.1	0.2	0.4	1.07	11(1.1)
Капратцеллюлоза	8	86	315	0	0.1	0.1	0.2	1.05	9.0(0.9)
Капратцеллюлоза	10	88	310	0	0.1	0.2	0.5	1.02	7.0(0.7)
Лауратцеллюлоза	12	91	>315	0	0.1	0.1	0.3	1.00	6.0(0.6)
Миристатцеллюлоза	14	105	315	0	0.1	0.1	0.2	0.99	6.0(0.6)
Пальметатцеллюлоза	16	105	315	0	0.1	0.1	0.2	0.99	5.0(0.5)

Реагентларнинг узаро нисбати олинadиган нитроцеллюлоза олдида қ.уйиладиган талабга мувофиқ булади. Агар нитроцеллюлоза пластмасса, лок, плёнка (целлюлоидлар) тайёрлаш учун мулжалланган (коллоксилин) булса, аралашма цуйидаги нисбатда тайёрланади: нитрат кислота 18—21%, азот оксидлари 5% дан кам, сульфат кислота 55—60% атрофида ва сув 16,5—20%. Тутунсиз порох олишда ишлатиладиган нитроцеллюлоза (пироксилин) х.осил килиш учун ишлатиладиган ара-лашманинг таркиби: нитрат кислота 20—30%, сульфат кислота 60—70% ва сув 5—10%. реакция амалга оширилган шароитга қараб, нитроцеллюлоза таркибидаги нитрогруппалар микдори турлича булади (азот микдори қупи билан 14,14%). Коллоксилин таркибида азот 11 —12%, пироксилин таркибида 11,5—14% булади. Реакция натижасида целлюлозанинг сульфозфирлари хдм Х.ОСИЛ булади, бироқ, улар бекдрорлиги туфайли парчаланиб кетади — сульфат кислота тикланади. Целлюлоза таркибида қол-ган сульфат кислота целлюлоза ва унинг эфирларини деструк-цияга учратиши мумкин. Шунинг учун нитроцеллюлозани ста-биллаш мак.садида аввал қдйнок. сув билан (сульфозфирлар парчаланади), сунг совук. сув

билан (нитроловчи аралашмадан к.утулиш учун) яхшилаб ювилади. Нитроцеллюлозанинг х.осил булиш реакцияси к.уйидагича:



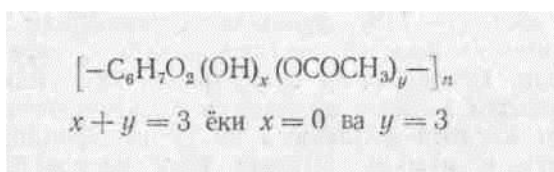
К,урук, нитроцеллюлоза шиддатли ёниш ва портлаш хусусия-тига эга булиб, уни сакдаш ва ишлатиш кдйин. Одатда нитроцеллюлозанинг намлиги 30% гача булади. Нитроцеллюлозани сакдаш ва ишлатишда хавфсизлик техникаси кдидаларига риоя кдлиш зарур.

Саноатнинг турли тармоқларида ишлатиладиган нитроцеллюлоза азот микдори ва эфирланиш даражасига кдраб бир неча хилга булинади. Масалан, тутунсиз порох олиш учун таркибида 11,5—14,0% азот булган нитроцеллюлоза, сунъий тола ва киноплёнка тайёрлаш учун эса таркибида 11,0—12,0% азот булган нитроцеллюлоза, эфирланиш даражаси 200—400, пластмассалар тайёрлаш учун эса, таркибида 10,5—11% азот булган нитроцеллюлоза, эфирланиш даражаси 180-200 ишлатилади.

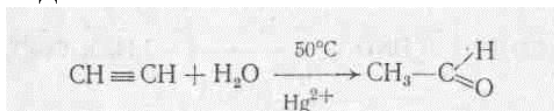
Нитроцеллюлоза ок. толасимон енгил полимер булиб, ацетон, спирт, этилацетат каби эритувчиларда яхши эрийди. У механи-кавий хоссалари ва сувни шиммаслиги жихатидан целлюлоза-нинг боища эфирларидан анча уступ туради. Нитроцеллюло-занинг асосий камчилиги унинг ёнувчанлигидир. Шунинг учун нитроцеллюлоза к.улланиладиган куп сох.аларда, жумладан, кинолента, тола, лок тайёрлаш саноатида х.озир, иложи борица, целлюлозанинг боцща эфирлари ишлатилмокда.

Нитроцеллюлозадан асосан, тутунсиз порох ва пластмасса-лар тайёрланади. Целлюлоид бошк_а пластмассаларга нисбатан анча арзон ва ташк,и куриниши жихатидан чиройли. Целлюлоид-дан турли шакл ва х.ажмдаги листлар, турли диаметр ва узун-ликдаги найлар (трубалар), улчов асбоблари ясаш учун ншлатиладиган синмас ойналар, х,исоблаш машиналарининг механизм-лари, шкалалар, уйинчоклар, атторлик буюмлари ва хоказолар тайёрланади. Нитроцеллюлозадан аъло сифатли локлар ва эмаллар х.ам тайёрланади.

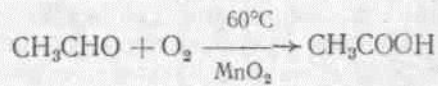
Ацетилцеллюлоза



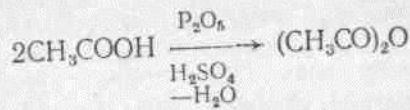
Ацетилцеллюлоза целлюлозанинг сирка кислота билан хосил к_илган мураккаб эфиридир. Целлюлозани ацетиллаш учун зарур булган сирка кислота саноатда асосан ацетилендан олинади. Ацетиленга Кучеров реакциясига мувофик. сув таъсир эттириб, сирка альдегид олинади:



Ацетилен 60° да симоб оксид эритилган сульфат кислота ор-к^али утказилса, сирка альдегид х.осил булади. Сирка альдегид турли металл (марганец, темир, кумуш, ванадий ва бошк.алар) оксидлари катализаторлигида 60° да х.аво кислороди билан ок-сидланиб, сирка кислотага айлантиради:



Сирка кислотадан ангидридловчи моддалар (фосфор (V)-оксид, сульфат кислота ва бошк.алар) таъсирида сирка ангидрид олинади:



Сирка кислота оддий шароитда уткир ҳидли рангсиз суюқлик, $16,7^\circ\text{C}$ да музлайди ва $118,2^\circ\text{C}$ да ҷайнайди. Сирка ангидрид ҳам оддий шароитда уткир ҳидли рангсиз суюқлик, -73°C да музлайди ва $+139^\circ\text{C}$ да қайнайди.

Целлюлозани сирка ангидрид билан ацетиллашдан олдин у активланади. Бунинг учун целлюлоза алоҳида-алоҳида толалар-гача титилади. Сунгра $40\text{—}50^\circ\text{C}$ да сирка кислотада буктирилади. Активловчи муз сирка кислота микдори ацетилланувчи кислота-лар массасидан $10\text{—}14$ барабар қуп булиши мумкин. Активлаш учун олинган сирка кислотанинг деярли ҳаммаси центрифуга ёрдамида ажратиб олинади ва қайтадан активлаш жараёни учун ишлатилади. Ацетиллаш гомоген ёки гетероген шароитда олиб борилади. Ацетилцеллюлозани гомоген шароитда синтез қилишда ацетиллашни метиленхлорид иштирокида олиб борилади. Реакция нисбатларида ҳосил булган ацетатцеллюлоза реакция аралаш-мада эриган ҳолда бўлади. Бу усулдан қупинча диацетат целлюлоза олиш учун фойдаланилади.

Гетероген усулда ацетилцеллюлозани реакция муҳитида эритмай, узининг дастлабки тола шаклини саклаб қоладиган шароит яратилади. Бунинг учун реакция муҳитида эришга ҳалакит берувчи суюқликлар (бензол, толуол, ксилол) қўйилади.

Целлюлоза қуйидагича ацетилланади: ацетиляторга активланган целлюлоза солиниб, устига ацетилловчи аралашма қўйилади ва яхшилаб аралаштирилади. Ацетилловчи аралашманинг таркиби: 3 қисм сирка ангидрид, 4 ёки 6 қисм сирка кислота ва 0,01 қисм сульфат кислотадан иборат. Целлюлоза билан ацетилловчи аралашма узаро $1:10$ нисбатда бўлиб, ацетиллаш жараёни $35\text{—}40^\circ\text{C}$ да ва $4\text{—}7$ соат давом этади. Реакция охирида триацетилцеллюлоза ҳосил бўлади. Гомоген ацетиллаш усулида триацетилцеллюлоза аралашмада қўюқ қиймсимон ҳолда бўлади. $8\text{—}10\%$ ли қўюқ, сирка кислота қўйилса, триацетилцеллюлоза-нинг чуқмага тушади, у филтрлаб ажратиб олинади. Сирка ва сульфат кислота қолдиқларидан ювиб тозаланади. Бундай триацетилцеллюлоза қисман гидролизланиб, диацетилцеллюлозага айлантирилади. Бунинг учун реакция охирида олинган триацетилцеллюлоза қиймига сув ва сульфат кислота қўйилса ҳосил бўлади. Сувни шундай микдорда қўйиш керакки, натижада эритмадаги сирка кислота концентрацияси $92\text{—}95\%$ гача қамайсин. Сульфат кислота эса дастлабки целлюлоза массасига нисбатан 15% микдорда қўйилади. Реакция $40\text{—}45^\circ\text{C}$ атрофида $12\text{—}14$ соат давом этади. Бунда триацетилцеллюлоза таркибидаги ацетил группа-ларнинг бир қисми гидролизланиб, диацетилцеллюлоза ҳосил бўлади. Ҳосил булган диацетилцеллюлоза ҳам реакция муҳитида эриган ҳолда бўлиб, унга $8\text{—}15\%$ ли сирка кислота эритмаси қўйилса, чуқмага тушади. У сув билан ювилади ва қуритилади.

Теридаги оксил моддалар .

Чарм ва мўйна саноатида ҳайвонларнинг терилари асосий хом ашё ҳисобланади. Териларнинг кимёви шу пайтга қадар ҳали тўлиқ ўрганилмаган.

Териларнинг кимёвий таркиби ва таркибий қисмларнинг хоссаларини тадқиқ этиш, чарм ва мўйна саноати ишлаб чиқариш жараёнларини тушуниш учун муҳим аҳамиятга эга. Чунки турли хил ишлов беришларда терида рўй берадиган ҳамма ўзгаришлар, тери таркиби ёки унинг таркибини ташкил этувчи моддалар хоссаларининг ўзгариши билан боғлиқ.

Терининг таркибий қисмини неорганик ва органик моддалар ҳосил қилади. Неорганик моддалар сув (50-70%) ва минерал моддалар (0.35-0.5%) ҳисобланади. Органик моддалардан тери таркибига липидлар (ёғ ва ёғсимон моддалар), углеводлар (моносахаридлар-глюкоза ва галактоза, гомополисахарид-гликоген ва мукополисахаридлар-гиалурон кислотаси, хондроитинсульфат В, хондроитинсульфат С) оксиллар синфига тегишли бўлмаган азот соқловчи моддалар ва терининг гистологик структурасини ҳосил қилувчи оксиллар киради. Биокимёвий функциялар нуктаи назаридан, органик моддалардан ферментлар ва витаминларни қайд этмоқ зарур.

Тери таркибига кирувчи ҳамма моддаларнинг муносабати, ҳайвоннинг тури, жинси, ёши ва яшаш шароитига қараб ўзгаради.

Тери дермасининг реакцияси нейтрал муҳитга яқин, рН 6,2-7,8 атрофида тебранади. Терининг асосий таркибий қисмини турли хил синф ва гуруҳларга тегишли бўлган оксиллар ташкил этади. Улардан энг муҳимлари тўлчинсимон оксиллар – коллаген, кератин, эластин ва ретикулин ҳисобланади. Бундан ташқари тери таркибида глобуляр оксиллар-альбуминлар, глобулинлар ва мураккаб оксиллар бўлади. Тери таркибидаги турли хил оксилларнинг миқдори ҳайвонларнинг ёши, тури, зоти ва жинсига қараб ўзгаради. Масалан, эрувчан оксилларнинг миқдори, ҳайвон ёшининг ортиши билан камаяди.

Терининг ўртача оксиллар таркиби, куруқ дерма массасидан % ҳисобида:

Коллаген – 64-80; эластин – 0.3-1.0; альбуминлар – 1.0-3.5; глобулинлар – 1.0-3.2; мураккаб оксиллар – 0.5-3.5;

Коллаген.

Коллаген – муҳим ва кенг тарқалган оксиллар гуруҳи бўлиб, фақат ҳайвон дунёсида учрайди. Коллагендан бирикувчи тўқималар ҳосил бўлади. Коллаген чарм қопламаси, суяклар ва пайларнинг асосий моддаси ҳисобланиб, ҳайвон организмидаги ҳамма оксилларнинг 30% га яқинини ташкил этади.

Коллагеннинг асосий белгиларида бўлиб қуйидагилар: физиологик шароитларда узунликнинг ўзгаришига қаршилиги; тортилган ҳолатда, кимёвий инерт янги айниқсапротеолитик ферментлар таъсирига; махсус аминокислотали таркиби ва сувдаиситганда желатинга ўтиш қобилияти ҳисобланади.

Коллаген келиб чиқиш манбаи (бирикувчи тўқима турлари, ҳайвонларининг тури ва ёши), ўзининг элементи рва кимёвий таркиби, хоссалари ва морфологик тузилиши бўйича фарқланади. Авваламбор фарқланиш иссиқ сув таъсирига муносабати, элементар таркиби ва гидролитик парчаланиш маҳсулотларига қараб ифодаланади. Коллагенни фарқлаш кўпинча иссиқ сув таъсирида желатин ҳосил қилиш қобилиятида намоён бўлади. Ушбу белги бўйича коллаген қуйидаги турларга бўлинади:

- 1) толали (тери дермаси ва пайларда жойлашган)
- 2) гиалинли (суяк тўқималарида учрайди, осийн)
- 3) хондринли, хряў таркибига киради.
- 4) ихтулинли, балиқ пуфаги таркибига киради (ихтиокол).

Юқорида келтирилган коллаген турлари ўз навбатида структураси ва молекулалараро боғларнинг кўриниши билан фарқланади.

Турли хил ҳайвонлар терисининг дермасидаги толалали коллагенни батафсил кўриб чиқилди. Коллагенинг элементар таркиби қуйидагилардан иборат:

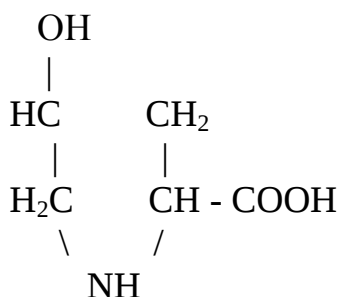
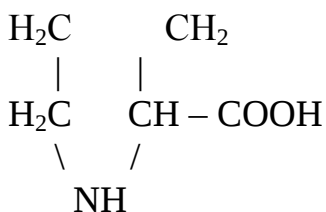
Углерод	50,2 – 51,1 %
Азот	17,0 – 18,1 %
Водород	6,4 – 6,5 %
Кислород	25,1 – 26,1%
Олтин гугурт	0.1 – 0.3 %

Коллагеннинг структурасини унинг мураккаблаши даражаси бўйича бир неча босқичда кўриб чиқилади.

Коллагеннинг бирламчи структураси.

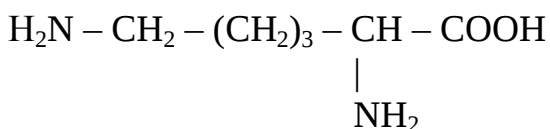
Коллаген энг оддий “ғиштчалар” яъни NH_2 аминогуруҳлардан қурилган. Шунинг учун азот оксилга хос характерли элемент ҳисобланади. Азотнинг оксилдаги вазний улуши озми ёки кўпми доимий бўлиб, 16-18% ни ташкил этади. Коллагенинг сон жиҳатдан миқдори, азот миқдори бўйича аниқланади.

Коллагенга хос аминокислоталардан глицин – $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, коллагендаги ҳамма аминокислоталарнинг 1/3 қисмини ташкил этади. Шунингдек пролин ва оксипролин

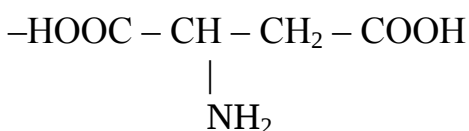


нинг биргаликдаги улуши ҳам аминокислоталарнинг умумий миқдоридан 1/3 қисмга тўғри келади.

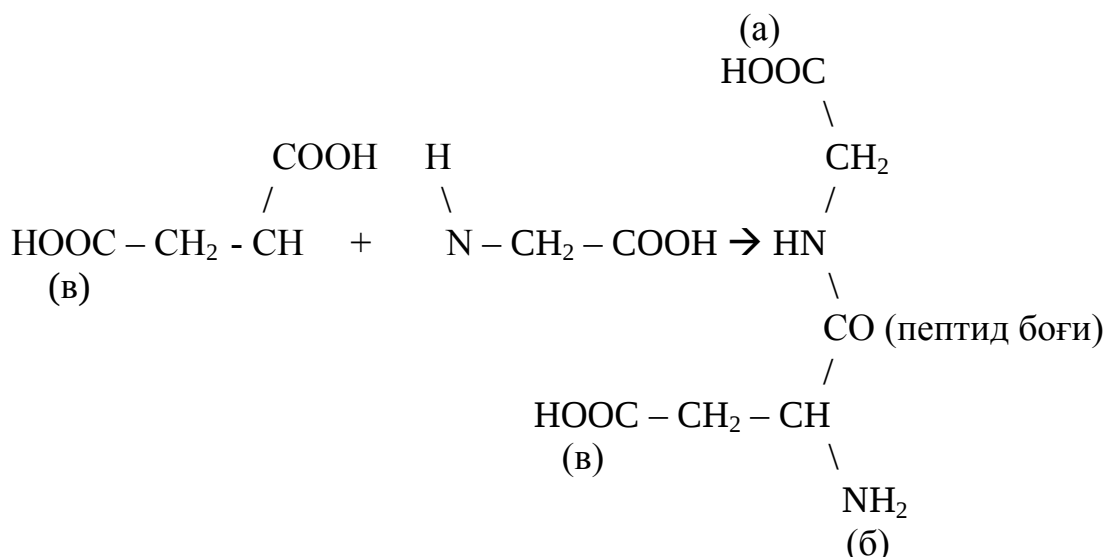
Ҳаммаси бўлиб, коллаген таркибига 20 хил аминокислоталар киради. Жумладан иккита аминогуруҳли аминокислота – лизин –



Иккита карбоксил гуруҳли аминокислота – аспарагин кислотаси -



Алоҳида аминокислоталар бир-бири билан пептид боғи орқали бирикади



Охирги (а) ва (б) гуруҳлар бошқа аминокислоталар билан ўзаро таъсир қилиш қобилиятига эга бўлиб, бир неча юз аминокислоталар бирикиб, полипептид занжирини ҳосил қилади.

Расм, Архипов 14 бет

Ҳар бир оксил учун аминокислоталар қолдиқларининг ўзига хос навбатларининг кетма-кетлиги мавжудким, буни коллагеннинг *бирламчи структураси* дейилади.

Масалан, коллагеннинг полипептид занжирида глицин ҳар учинчи ўринни эгаллайди.

Коллагеннинг аминокислотали таркиби, коллагеннинг асосий структуралари – полипептид занжирлар, уларнинг ён занжирларининг тузилиши ва коллагеннинг хоссаларини, унинг турли хил реагентлар таъсирида ўзгаришини белгиловчи, молекулалараро ва молекулаида боғлар ҳосил қилишда фаол қатнашувчи гуруҳлар ҳақида тасаввур беради.

- таблицада коллаген ва желатиннинг аминокислотали таркиби келтирилган.

Коллаген ва желатиннинг аминокислотали таркиби

Аминокислота	Новвос дермасининг коллагени		КШМ дермасининг коллагени, 100г куруқ оксилга	Новвосдан олинган желатин г, 100 г куруқ
	Моль 10 ⁵ г Оксилга	Аминокислоталар қолдиқларининг умумий сонидан		

		% ҳисобида		оксилга
Глицин	329	32.9	26.57	27.5
Аланин	106	10.6	10.32	11.0
Валин	22.4	2.3	2.46	2.59
Лейцин	26	2.6	3.73	3.33
Изолейцин	12.5	1.3	1.88	1.72
Пролин	133	13.3	14.42	16.35
Оксипролин	88	8.8	12.83	14.1
Аспарагин	48	4.8	6.95	6.7
кислотаси				
Глуталин	76	7.6	11.16	11.4
кислотаси				
Аргинин	48	4.8	8.22	8.8
Лизин	26	2.6	3.96	4.5
Окси мезин	6.4	0.6	1.15	0.97
Гистидин	5.2	0.5	0.7	0.78
Серин	33	3.3	4.27	4.21
Треонин	17.3	1.7	2.26	2.22
Цистин	-	-	-	-
Метионин	5	0.5	0.97	0.89
Фенилаланил	13.3	1.3	2.35	2.23
Тирозин	3.8	0.4	0.4	0.29
Триптофан	-	-	-	-
Амидли азот	39	3.9	0.66	0.11
Умумий азот	-	-	18.10	18.14

Ҳамма аминокислоталарнинг қолдиқлари, полипептид занжири бўйлаб бир хил узунликка эга, аммо уларнинг массаси ён занжирларнинг ҳар хиллиги туфайли аҳамиятли миқдорда фарқ қилади. Шунинг учун бир дона аминокислотали звенонинг ўртача массаси катталигидан фойдаланилади. Уни ҳисоблаш учун алоҳида аминокислоталарнинг моляр миқдори ҳақидаги маълумотлар ва 10^5 г оксилдаги ҳамма аминокислоталарнинг моллар сони йиғиндисидан (998,9 га тенг) фойдаланилади.

Ҳисоблашда гидролиз натижасида ажратиб олинган аммиакнинг коллагендаги миқдори (17,39%) ҳам эътиборга олинади. Бир дона звенонинг ўртача массаси $100000 - 17,39 : 988,9 = 100$ га тенг.

Коллаген таркибида оксипролин борлиги, коллагенга хос тавсифлигини эътиборга олиб, бириктирувчи тўқималардаги коллагеннинг миқдорини аниқлаш учун унда иштирок этган оксипролиннинг миқдори бўйича аниқлаш тавсия этилади, %:

1 мл гидролизатдаги оксипролиннинг миллиграмлари сони
 ----- * К * 100

1 мл гидролизатдаги тўқиманинг микрограммлар сони

Оксипролиннинг коллагенга қайта ҳисоблаш коэффиценти К, маълум турдаги коллаген таркибидаги оксипролиннинг миқдорига боғлиқ. Катта шохли моллар дермаси учун бу коэффицент 7,46 га тенг деб қабул қилинган.

Чарм саноатида ишлатилган оқава сувлар гидролизатида оксипролиннинг миқдори бўйича йўқотилган коллагенни ҳисоблаш мумкин. Коллагеннинг

аминокислотали таркиби қуйидаги хусусиятларга эга: 1) кўп миқдордаги глициннинг қолдиқлари; 2) кўп миқдордаги кутбсиз қолдиқларнинг борлиги (64% атрофида, шундан глицин 39% атрофида); 3) оксипролин ва кўп миқдорда аминокислоталарнинг (пролин ва оксипролин) борлиги; 4) кўп миқдорда оксикислоталар қолдиқларининг борлиги (ҳамма аминокислоталар қолдиқларининг 14% атрофида); 5) кутбли аминокислоталарнинг (дикарбон ва диаминокислот) аҳамиятли миқдори; 6) ароматик аминокислотларнинг кам миқдорда бўлиши; 7) цистин ва триптофаннинг йўқлиги.

Ён занжирнинг тузилишига қараб, коллаген тиркибига кирувчи аминокислоталар қолдиқларини умумий кўринишда урта гуруҳга бўлиш мумкин: ён занжирсиз; кутбсиз ён занжирли; кутбли ён занжирли. Дикарбон, диамино – ва оксиаминокислоталарнинг борлиги туфайли, коллагеннинг ён занжирларидан фаол гуруҳлар : карбоксил, амина ва оксигуруҳлар жойлашган бўлиб, булар коллаген структурасида турли хил ички ва молекулалараро боғлар ҳосил қилишда муҳим аҳамиятга эга.

Турли хил тўқималардаги α - занжирли бир-бири билан генетик жиҳатдан аминокислотали таркиби ва аминокислоталар қолдиқларининг кетма-кетлиги бўйича фарқ қилади. Полипептид α - занжир $\alpha 1$ [I], $\alpha 1$ [II], $\alpha 1$ [III], $\alpha 1$ [IV] турларга бўлинади. Бундан ташқари $\alpha 2$ – занжир тури ҳам мавжудким $\alpha 1$ – занжир $\alpha 2$ – занжирдан кўпроқ фарқ қилади. Ҳар бир занжирнинг молекуляр массаси тахминан 120000, аминокислоталар қолдиқларининг сони 1000 атрофида.

Занжирда иминокислоталар ҳисобланадиган пролин ва оксипролиннинг борлиги, улар жойлашган жойда – CO – N – боғ ҳосил бўладиким, бу боғ

|

одатдаги пептид боғига нисбатан, бошқа хусусиятлар намоён этади.

Коллаген структурасида амина ва иминокислоталарнинг қолдиқлари, шунингдек, амид гуруҳларидан ташқари бир оз миқдорда пептид занжирлар билан ковалент боғланган углеводлар ва алдегидли гуруҳчалар жойлашган.

Пептид боғларнинг беқарорлиги уларни ҳосил қилган аминокислоталар турига боғлиқ. Коллагеннинг полипептид занжирлари таркибига кирувчи аминокислоталар қолдиқларининг ранг-баранглиги мустаҳкамлиги ҳар хил бўлган пептид боғларнинг ҳосил қилишига олиб келади. Масалан: нисбатан юқори беқарор пептид боғи серин ва треонин орасида, шунингдек оксипролиннинг иминогуруҳлари иштирокидаги боғлар, глицин ва пролиннинг карбоксил гуруҳлари ҳосил қилган пептид боғлар ҳам беқарор ҳисобланади. Айниқса аспарагин ва глуталин кислоталари орасидаги пептид боғ беқарордир.

Глицин ва пролин ёки оксипролин орасидаги боғ (- CO – N =) мустаҳкам боғ. Пролин ва оксипролин орасидаги пептид боғ ҳам бошқача.

Пептид боғларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини 4000 дан 16000 КДЖ/КМОМ гача тебраниши, боғлар мустаҳкамлигининг ҳар хиллигини кўрсатади.

Коллагеннинг полипептид занжиридаги аминокислоталар қолдиқларининг жойланиш кетма-кетлигини ўрганиш жуда мураккаб. Шунга қарамасдан анча илгари $\alpha 1$ [I] полипептид занжиридаги аминокислота қолдиқларининг жойланиш кетма-кетлиги аниқланган.

Коллагеннинг полипептид $\alpha 1$ [I] занжирида 1052 аминокислота қолдиғи (звено) жойлашган. Занжир шартли равишда уч бўлакка бўлинади: 1011 аминокислота қолдиғидан ташкил топган ўрта қисм; 16 аминокислота қолдиғидан ташкил топган ва занжирнинг аминли якунида жойлашган – пептид тана; полипептид ўрта қисмининг

карбоксилли якунида жойлашган ва 25 та аминокислота қолдиғидан ташкил топган – пептидтани. Ўрта қисм улушига ҳамма полипептид боғнинг 96,1% тўғри келади. Ўрта қисмининг хусусияти шундаки бу қисм 337 трипептиддан ташкил топган бўлиб, уларнинг ҳар бири глицин қолдиғидан бошланади. Бу трипептидларнинг қолган аминокислота қолдиқлари нотекис тақсимланган. Полипептид боғида гидрофил ва гидрофоб зоналар бўлиб, улар галма-гал ўрин алмашинади. Гидрофил зоналар бир неча ёнма-ён жойлашган трипептидлардан ташкил топган бўлиб, унда кутбли ён занжирли аминокислота қолдиқларининг (аргинин, лизин, оксилезин, аспарагин ва глюталин кислоталари, серин, треонин) каттагина қисми тўпланган. Гидрофоб зоналарда кутбсиз ва кам кутбланган углеводородли ён занжирли полипептидлар йиғилган. (глицин, аланин, валин, лейцин, пролин, фенилаланиннинг қолдиқлари) .

Страхов (61 бет) Оксипролин қолдиқлари икала зонада ҳам жойлашган.

Коллаген молекуласида кутбли (а) ва кутбсиз (б) аминокислоталарнинг жойлашган схемаси. Коллагеннинг кўпгина хоссалари полипептид занжирдаги глицин қолдиқларининг текис тақсимланиши ва гидрофил ва гидрофоб зонларнинг галма-гал ўрин алмашиниши билан аниқланади.

Коллагеннинг иккиламчи структураси.

Маъруза.

Мавзу: Ферментлар.

Режа:

1. “Фермент” тушунчасининг таърифи.
2. Ферментларнинг табиат ва техникадаги аҳамияти.
3. Ферментларни синфлаш ва уларнинг номланиши.
4. Ферментларнинг хоссалари.

Фойдаланадиган адабиётлар.

1. Г.П.Андрианова и др. “Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха”. М., Легпромбытиздат, 1987. 464 стр.

2. М.Диксон и др. «Ферменты» М., Мир, 1982.

3. А.Минджер «Биохимия» М., Мир.

Ферментлар - биологик катализаторлар бўлиб, улар жониворлар ва ўсимликлар организмнинг ҳужайраларида ҳосил бўлади. Ферментлар организмда ёки унга боғлиқ бўлмаган ҳолда таъсир этади ва энг катта махсус оқсиллар тури ҳисобланади. Улар организмда, шунингдек организм ва ташқи муҳит орасидаги моддалар алмашинуви жараёнида асосий роль ўйнайди. Тирик организмга хос бўлган деярли ҳамма функциялар ва уларда кечадиган кўпгина кимёвий жараёнлар, қатор ферментатив реакциялар орқали амалга ошади. Жумладан, нафас олиш, авқат ҳазм қилиш ва организмнинг бошқа функциялари фермент ёрдамида содир бўлади. Келиб чиқиши ўсимлик ва жониворлардан бўлган хом ашёни қайта ишловчи ҳамма саноат корхоналаридаги технологик жараёнлар ва хом ашёни сақлашда ферментлар муҳим аҳамиятга эга.

Ферментатив жараёнлар қадимдан маълум бўлган ва амалда қўлланиб келинган. Буларга аввало ачитиш, крахмалнинг шакар ва декстринга айланиши, тамаки ва

чойнинг ферментациялари мисол бўла олади.

Чарм ва мўйна ишлаб чиқаришда ферментлар гўлакни юмшатишда, сочсизлантиришда, терини ачитиш ва нордонлашда, шунингдек ивитиш жараёнини яхшилаш ва жадаллаштириш мақсадида қўлланиб келинмоқда.

Чарм ва мўйна сақлаш жараёнида ферментлар уларни бузиши мумкин. Бу нохуш таъсир теридаги микроорганизмлар ишлаб чиқарадиган ферментлар, шунингдек териларнинг ўзидаги хужайралар ва тўқималардаги ферментлар иштирокида содир бўлади.

“Ферментация” термини лотинча сўздан келиб чиққан бўлиб, “fermentation” – ачитиш деган маънони англатади. Ҳамма жониворлар, ўсимликлар ва микроблар хужайраси ферментларни синтез қилади. Анна шу ферментларни ажратиб олиш ва улар иштирокида турли хил кимёвий жараёнлар учун катализни таъминлаш мумкин. Ферментлар таъсир этадиган моддалар субстратлар деб аталади.

Ферментларнинг хоссалари.

Ферментлар – юқори молекулали бирикмалар бўлиб, кимёвий табиати бўйича оксиллар ҳисобланади. Ферментларнинг молекуляр массаси 10000 дан 1000000 гача бўлади. Масалан, кристалсимонтрипсиннинг – 24000, кристалсимон пепсинники – 35000, каталаза – 248000, уреаза – 480000 га тенг ферментлар элементар таркиби ва гидролитик парчаланиш маҳсулотлари бўйича бошқа оксилларга ўхшайди.

Кўпгина ферментлар сув глициринда эрийди, аммо қатор органик эритувчиларда эримайди. Ферментлар эритмалардан кристалланиш қобилиятига эга. Оксилларнинг ҳамма асосий реакциялари: рангли, чўктириш, иситганда ўзгариш, кислота ва ишқорлар билан ўзаро таъсир реакциялари, ферментлар ва уларнинг эритмаларига хос бўлган жараёнлардир. Кўпчилик ферментлар денатурацияга учрайди ва суюқлик-газ бўлиниш сиртида инактивацияланиш қобилиятига эга. Улар бўлиниш сиртида мономолекуляр қатлам ҳосил қилади. Шунинг учун фермент эрималарида кўпик ҳосил бўлишига йўл қўймаслик лозим. Одатда САМлар қўшилганда шундай бўлади. Улар юзги парда ҳосил қилиб, ферментларни эритма юзасига чиқишига тўсқинлик қилади. Ферментлар амфолитлар сингари таъсир этади.

Ферментлар бошқа катализаторлар каби янги реакциялар ҳосил қилмайди, жуда кам микдорда иштирок этиб, амалдаги реакцияни тезлаштиради. Ферментлар катализланадиган реакциялар, катализланмайдиган ҳуди шу реакцияларга нисбатан $10^8 - 10^{20}$ марта катта тезлик билан боради. Ушбу реакцияни сунъий катализаторлар билан тезлаштириш, ферментларга нисбатан $10^8 - 10^9$ марта кам самара беради.

Ферментатив реакцияни бошланғич тезлигини аниқловчи асосий факторлар фермент ва субстратнинг концентрацияси, рН, ҳарорат, активатор ёки ингибаторнинг иштироки ҳисобланади.

Ферментатив реакцияларнинг фарқли хусусиятларидан бири, қўшимча маҳсулотларнинг ҳосил бўлмаслигидир.

Ферментлар бошқа катализаторлар каби реакция вақтида сарфланмайди ва охирги маҳсулот маҳсулот таркибига кирмайди. Ферментлар ўзига хос бир қатор хусусиятлар: маҳсус таъсир, термобеқарорлик, муҳит реакциясининг ўзгаришига ва кимёвий моддалар таъсирига сезгирлиги билан ажралиб туради.

Ферментларнинг маҳсус таъсири деганда, ҳар бир фермент фақат маълум бир моддага (субстрат) ёки кимёвий таркиби бўйича бир-бирига яқин, молекуласида аниқ турдаги боғлари ва ферментлар билан боғланадиган бир ёки бир неча

функционал гуруҳлари бўлган чегараланган миқдордаги субстратларга таъсири ва фақат бирта реакцияни катализлаши тушунилади. Субстрат молекуласининг ёки уни бирор қисмининг структураси, ферментнинг актив марказини структурасига геометрик жиҳатдан аниқ мувофиқ келиши керак, яъни калит-қулфга мувофиқ келиши каби. Бунда субстрат ва фермент сиртларининг танлаб ёпишиши кузатилади. Ферментларнинг махсус таъсири уч кўринишга бўлинади: абсолют, нисбий ва стереокимёвий.

Абсолют махсус таъсир деб ферментларнинг маълум турдаги боғ, аниқ кимёвий тузилиш ва структурага эга бўлган фақат бирта субстратга ёки бимолекуляр реакциядаги фақат бир жуфт субстратларга таъсир этишига айтилади. Масалан, уреаза фақат мочевинани парчалайди, аммо унинг ҳосилаларига таъсир этмайди.

Нисбий махсус таъсир деганда, ферментларнинг аниқ турдаги кимёвий боғ, лекин ҳар хил кимёвий тузилишга эга бўлган кўп сонли субстратларга таъсири айтилади. Бунга гидролазалар мисол бўлиши мумкин. Стереокимёвий махсус таъсир этишда, ферментлар учун моддаларнинг структурали ва фазовий конфигурациялари муҳим аҳамиятга эга. Масалан, цис, - ва транс –изомерлар.

Турли хил фермент гуруҳлари махсус таъсир даражаси билан бир-биридан фарқ қилади. Масалан, синтезалар юқори махсус таъсирга эга, гидролитик ферментлар – эстеразалар ва пептидазалар камроқ махсус таъсир этиш қобилиятига эга. Катта ва мураккаб гуруҳчалари, яъни бир-биридан аниқ масофага жойлашган кўп сонли функционал гуруҳлари бўлган субстратларга таъсир қила оладиган ферментлар юқори махсус таъсир эга ҳисобланиб, улар субстрат билан бирданига бир неча нуктада ўзаро таъсир қилади.

Ферментларнинг термикбеқарорлик хусусияти, уларни ҳўлланган шароитда юқори ҳароратга сезгирлигини ифодалайди. Ҳароратни ошириш бир вақтнинг ўзида иккита жараённинг бошланишига олиб келади: реакция тезлигининг ошиши ва ферментларнинг денатурацияси, шунинг учун ферментлар таъсир этишнинг оптимум ҳароратига эга.

Оптимум ҳарорат деб, шундай ҳароратга айтиладики, бунда ферментатив реакцияни тезлаштирувчи омиллар, ферментни парчалайдиган иссиқлик таъсири билан мувозанатда бўлади. Кўпчилик жониворларнинг хужайра ва тўқималаридан ажратиб олинган ферментларнинг оптимум ҳарорати 37-40 С га тенг. Хона ҳароратига нисбатан ҳароратни 10 С га ошириш, ферментларни эритмадаги активлигини қарийиб икки мартага кўпайтиради. Бу ҳолат ҳарорат 40-50 С га етгунга қадар давом этади, бундан ошириб иситиш ферментлар активлигини пасайиши ва 70-100 С атрофидаги ҳароратда активликнинг умуман йўқолишига олиб келади. Ферментларнинг иссиқлик таъсиридаги инактивацияси оксилларнинг денатурацияси натижасида содир бўлади. Инактивация даражаси фақатгина ҳароратга боғлиқ бўлмасдан, иссиқликнинг таъсир этиш давомийлигига ҳам боғлиқ.

Амалда 100 С ҳароратгача иситганда чидайдиган оз миқдорда термобарқарор ферментлар мавжуд. Масалан, бўғинларда жойлашган аденилаткиназа ферменти; трипсин – ошқозонности шарбати ферменти, иситганда инактивлашгандан сўнг ўз активлигини мустақил тиклайди. Ферментлар қуритилган ҳолатда термикбарқарор. Улар ҳароратнинг пасайишига ҳам чидамли. Ҳарорат аҳамиятли даражада, ҳатто суюқ ҳаво ҳароратигача пасайганда вақтинчалик ўз активлигини йўқотиб, оптимал ҳароратгача иситганда қайта тиклайди.

Ферментлар таъсирига муҳит реакциясининг аҳамияти.

Ферментларнинг каталитик таъсири, ҳар бир ферментнинг максимал активлиги маълум бир рН да аниқроғи оптимал рН да намоён бўлишини ифодалайди. Қуйидаги баъзи ферментларнинг таъсири учун рН нинг оптимал қиймати келтирилган.

Пепсин	1.5-2.5
Трипсин	7.8-8.5
Катепсин	3.0-5.0
Протеаза	5.5-7
Липаза	7.0-8.5

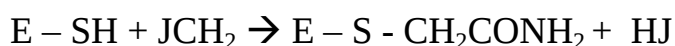
Оптимал рН субстратга боғлиқ ҳолда бир мунча ўзгариши мумкин. Ферментнинг максимал барқарорлиги кўпинча унинг изоэлектрик ҳолатига мувофиқ келади. рН нинг ферментлар таъсирига боғлиқлик сабаблари ҳар хил. Фермент ва субстрат фаол гуруҳларининг ионланиши, бўқиши ҳам рНга боғлиқ.

Ферментларнинг активлигига эритмада иштирок этадиган бир қатор кимёвий моддалар муҳим таъсир қилади. Улардан баъзилари ферментларнинг активлигини оширади ва улар *активаторлар* деб номланади. Бошқалари, аксинча, активликни камайтиради ва *ингибиторлар* деб номланади.

Бу моддалар махсус таъсирга эга: бир фермент учун активатор ҳисобланган мода, бошқаси учун ингибитор бўлиши мумкин, ёки унинг акси. Масалан, цианидларнафас олиш ферментларининг активлигини камайтирса, катепсин ва папаиннинг активлигини оширади.

Металл ионлари, баъзи қайтарувчилар, иккивалентли катионлар, аминокислотасининг кальцийли тузлари, альбумин, цианид кислотаси ва бошқалар активаторлар бўлиши мумкин. Оғир металлларнинг (мисс, симоб, кумуш, қурғошин) тузлари, кучли оксидловчилар (хлор, бром, йод), ционид, пирогликофосфорит ва фторид кислоталарининг тузлари, органик асослар (анилин, ўзларининг каталитик таъсири маҳсулотлари ва бошқалар – ингибиторлар бўлиши мумкин. Гексафторсиликат натрий тринининг активлигини пасайтирса, хлорамин моғорли замбурик протеиназасини тўлиқ инактивлаштиради.

Ферментларни ингибиторлашқайтар ва қайтмас бўлади. Қайтмас ингибирлашда ферментларнинг бузилиши ёки функционал гурӯҳларнинг модификацияси кузатилади. Бундай ҳолат ферментлар активлигининг қайтмаслигига олиб келади. Алкиловчи агентлар ҳам қайтмас таъсир этади. Масалан, йодацетамид ферментнинг -SH фаол гуруҳлари билан қайтмас реакцияга киришади:



Қайтмас ингибирлаш рақобатли ва рақобатсиз ингибирлашга бўлинади. Рақобатли ингибирлашда субстрат ва ингибитор орасида бир ферментнинг маркази билан боғланиш учун рақобат юз беради. Ингибиторнинг E ферментга J мойиллиги миқдоран ингибирлаш константаси K_i билан ифодаланади. Ўз навбатида ингибирлаш константаси фермент ва ингибитор EJ комплекснинг диссоциаланиш константасини билдиради:

$$K_i = \frac{[E][J]}{[EJ]} ;$$

Рақобатли ингибирлашни субстрат концентрациясини кўпайтириш орқали сусайтириш ёки бартараф этиш мумкин.

Рақобатсиз ингибирлаш деб, ингибиторнинг нафақат эркин фермент *E* билан, балки фермент субстрат комплекси *ES* билан ҳам боғланишига айтилади. Рақобатсиз ингибирлаш субстрат концентрациясининг ўзгаришига боғлиқ эмас.

Чарм ва мўйна ишлаб чиқаришда қўлланиладиган ферментлар ва ферментли препаратлар.

Чарм ишлаб чиқаришда асосий ферментли жараён гўлакни юмшатиш ҳисобланади. Шунингдек ферментлар ёрдамида сочсизлантириш жараёни олиб бориш мумкин. Мўйна ишлаб чиқаришда киселлаш, ачитиш ва юмшатиш каби жараёнларида ферментли препаратлар қўлланилади. Чарм саноатида юмшатиш жараёнининг моҳияти гўлакни асосан протеолитик ферментлар сақлаган ферментлар билан ишлов беришдан иборат. Кўпроқ ошқозон ости безидан олинадиган ферментли препаратлар кенг тарқалган. Ошқозон ости ажратадиган шарбат ёки ошқозон ости тортмаси таркибига қуйидаги протеолитик ферментлар киради: протеиназа (трипсин), проталиназа (карбоксипептидаза В), пролиназа, аминопептидаза, карбоксипептидаза, карбоксипептидаза и дипептидаза; бундан ташқари липаза ва амилазак ҳам бўлиши мумкин. Сочсизлантириш ва юмшатиш жараёнларида озиқланувчи муҳитда микроорганизмларни ўстириш билан олинадиган препаратлар, масалан протосубтилин ГЗХ, протофрадин ГЗХ, липогеатрин ГЗХ, липаваморин ГЗХ ва уларнинг аралашмалари қўлланилади. Мўйна ишлаб чиқаришда юмшатиш жараёни учун микроблардан келиб чиққан, гликозидазли активликка эга бўлган препаратлардан (масалан, мальтаваморин Г10Х) фойдаланилади.

Ачитиш-мураккаб жараён бўлиб, ферментлар айниқса, крахмалин парчалайдиган амилаза, мальтаза ва протеолитик ферментлар катта рол ўйнайди. Шундай қилиб, чарм ва мўйна ишлаб чиқаришнинг ферментатив жараёнларида 3 синф – гидролазаларга таалукли ферментлар, яъни протеазалар, эстеразалар ва эфизазалар муҳим аҳамиятга эга.

Протеолитик ферментлар (протеазалар) ёки 34 пептид-гидролазалар пептид боғларнинг парчаланиши ва синтезини, шунингдек ўз навбатида оксиллар ва полипептидларнинг гидролизини катализлайди. Бу гуруҳ иккита гуруҳчага: пептидазалар ва протеиназаларга бўлинади.

Трипсин (3.4.21.4) – трипсиноген кўринишида ошқозон ости бези ажратадиган фермент. Трепсин рН 7.0-9.0 ҳолатида ёки ингичка ичакларнинг шиллиқ пардаси ишлаб чиқарадиган энтерохиноза таъсирида автокаталитик фаоллашади. Ошқозон ости безидан кристалл кўринишидаги трипсиннинг ингибитори-гексапептид ажратиб олинган. Гексапептид рН 3-7 да трипсин билан бирикиш вар Н-8 да қайта парчаланиш қобилятига эга. Майдаланган ошқозон ости безидан янги тайёрланган тортмалар фаол эмас.

Янги панкреатин шарбати ва тоза ошқозон ости бези экстрактларининг ихтиёрий фаоллиги, уларга калций ва бошқа ишқорий ер металлларининг тузларини қўшиш билан тезлашади. Тузларнинг таъсири катион ва анионларга боғлиқ.

Трипсин бирламчи таъсир этадиган фермент ҳисобланмайди. Юқори даражада оксилларга жуда секин ва кучисз таъсир қилади ёки умуман уларни парчаламайди. Иситиш йўли билан денатурацияга учраган, кислота ишқор, тузлар ва пепсин билан ишлов берилган ферментларга трипсин осонгина таъсир қилади. Трипсин карбоксил гуруҳлари асосий аминокислоталарга (лизин ёки аргинин) тегишли бўлган боғларни (пептид, амид ва мураккаб-эфирли) гидролизлайди.

Пепсин (3.4.23.1) – фаол бўлмаган пепсиноген кўринишидаги ошқозон шиллик пардаси хўжайралари ажратиб чиқарадиган, ошқозон шарбати ферменти. Ушбу фермент хлорид кислотаси иштирокида автокаталитик фаоллашиб, пепсинга айланади.

Пепсин бирламчи таъсир этадиган фермент ҳисобланиб, деярли ҳамма юқори даражада тартибли оксилларни парчалайди. Узоқ муддатли таъсир натижасида 30% атрофида пептид боғлар боғларни гидролизлайди. Пепсин бошқа протеиназаларга нисбатан оксилларни секинроқ гидролизлайди, пептидларга янада кучсироқ таъсир этади. Гидролизланадиган боғдаги аминокислоталардан бирининг ён занжирида ароматик ҳалқанинг борлиги, шунингдек дикарбонли аминокислоталарнинг иштироки пепсиннинг таъсирига кўмаклашади. Ён занжирдаги карбоксил гуруҳини амидлаш қайсидир даражада пепсин таъсирининг самарасини камайтиради. С-охириги карбоксил гуруҳини амидлаш гидролизга тўсқинлик қилади. Шунингдек гидролизланадиган пептид боғининг бевосита яқинидаги эркин α -аминогуруҳларнинг борлиги ҳам субстратни парчалашни тўхтатади. Пепсин таъсир қиладиган асосий маҳсулотлар – пептидлар, шунингдек камроқ миқдордаги аминокислоталар ҳисобланади. Пепсин кератинга, шойи фиброинига, спонгин, конхиолин, муцин, овамуконид, протаминлар ва паст молекуляр массали оксиллар гидролизнинг маҳсулотларига таъсир қилмайди. Осмотик босим усули билан аниқланган кристалл кўринишидаги пепсиннинг молекуляр массаси 35000га тенг

Пепсин рНнинг 1,5-2,5 қийматида оптимал таъсир қилади. Пепсин таъсири учун 37-40 С оптимал ҳарорат ҳисобланади. Пепсиннинг аминокислотали таркиби аҳамиятли миқдордаги тирозин, оксиаминокислота ва моноаминодикарбон кислоталар билан тавсифланади.

Пепсиннинг эритмалари аста-секин автолизга учрайди, яъни пепсин ўзини ўзи парчалаши мумкин. Бунда автолиз маҳсулотларидан бири тирозин ҳисобланади.

Катепсин (3.4.22.1) – ҳамма жониворларнинг тўқималарида жойлашган фермент. Тўқималардаги катепсин ноактив ҳолатда бўлади, лекин шу билан биргаликда катепсиндан ажратиб олиш мумкин бўлган табиий активатор – зоокиназа ҳам бўлади. Катепсин асосан ароматик аминокислота сақлаган бирикмаларга таъсир этади. Таъсири бўйича катепсинни N – охириги пептидларни парчаловчи ферментларга киритилади. Унинг таъсири учун эркин α -амино гуруҳ зарур. N – охириги аминокислотанинг глицин, аланин ёки сериннинг қолдиғи каби унча катта бўлмаган ён занжири бўлиши керак; шунингдек охирида пролин ҳам бўлиши мумкин.

Одатда катепсин автолиз вақтида оксилларни гидролизлайди. Нейтрал муҳитда катепсин фаол эмас. рН 4-5 оптимал таъсир қилади. Катепсин синил кислотаси, цистеин туридаги қайтарувчилар ёрдамида активлашади.

Қайтарувчилар катепсиндаги – S – S - боғларни парчалаб –SH гуруҳига айлантириш билан уни фаоллаштиради деб ҳисобланади.

Ҳайвон ўлишидан сўнг тўқималарда, жумладан, чарм ва мўйна хом ашёсида сутли ва бошқа кислоталарнинг йиғилиши натижасида нордон муҳит ҳосил бўлади.

Натижада катепсин, тўқимали оксиллар гидролизига каталитик таъсир этиш қобилиятига эга бўлади. Буни хом ашёни бирламчи ишлов беришда эътиборга олиш зарур. Хусусан уни ўз вақтида консерваланг лозим.

Коллагеназа (3.4.24.3 клостридиопептидаза) - юқори даражада тартибли коллаген ёки коллаген типига тузилган ва пролин сақлаган синтетик пептидларга, физиологик ҳароратга яқин ҳарорат ва рН-7 да таъсир этадиган фермент ҳисобланади. Коллагеназа коллагенни пептидларга парчалайди, бунда аминокислоталар ҳосил бўлмайди. Коллагеназа коллаген толаларининг ёруғ қисмига таъсир қилади деб тахмин қилинади.

Коллагеназа коллагенга нисбатан желатигна кучлироқ ва синтетик пептидларга кусизроқ таъсир этади. Бошқа оксилларни коллагеназа парчаламайди. Коллагеназа бактериялар, чивин личинкалари ва баъзи ҳашоратларнинг экскретларидан ажратил олиш мумкин.

Ҳозирги вақтда коллагеназа асосан клостридиум бактерияларининг культурасидан ажратиб олинади. Тозаланган коллагеназанинг молекуляр массаси 109000 га тенг, изоэлектрик нуқтаси тахминан 8,6. Оптимал активлиги рН-7 да намоён бўлади. Тозаланган коллагеназа таркибида лизин, аргинин, глицин ва пролин сақлайди. Коллагена кальций ионлари ёрдамида фаоллашади. 50 С ҳароратда 30 минут давомида иситганда ўз активлигини тўлиқ цўқотади.

Пролиназа (3.4.13.9 –пролин – дипептидаза) ичакнинг шиллиқ пардаси, ачитқи ва сут таркибида бўлади. Ушбу фермент пептид боғлари ҳосил бўлишида пролиннинг карбоксил гуруҳи қатнашадиган ва эркин аминогуруҳи бўлмаган пептидларни гидролизлайди. Пролиназа рН – 7.6 да таъсир этади. Унинг таъсири кумуш ионлари билан бостирилади.

Эстераза (3.1. гуруҳи) – гидролизнингқайтар реакциясини ва мураккаб эфирлар синтезини катализловчи фермент.

Липаза (3.1.1.3 – глицерин эфирларининг гидролазаси) – ошқозиности шарбати таркибидаги фермент бўлиб, ёғларни гидролизлайди. Унинг активаторлари цистеин, тиогликол кислотаси, натрий гидросульфит ва калий ционид ҳисобланади. Ишқорий реакцияда Ушбу фермент кальцийли тузлар, совунлар, альбумин ёрдамида фаоллашади. Липазанинг активлиги мисс, симоб, темир, кобальт ионлари ва альдегидлар ёрдамида бостирилади. Хлор, бром ва йодсирка кислотаси унинг ингибиторлари ҳисобланади.