

A.V.Umarov, G.I.Muxamedov, X.O.Quchqarov

POLIMERLI KOMPOZITLAR FIZIKASI

o'quv qo'llanma

Namangan – 2017

UO’K:821-512-133-9

KBK: 84(5O’zb)7

U-4

A.V.Umarov, G.I.Muxamedov, X.O.Quchqarov. **Polimerli kompozitlar fizikasi** / O’quv qo’llanma / Namangan 2017. – 287 b.

Taqrizchilar:

T.M.Babayev – kimyo fanlari doktori, professor (O’zMU)

A.A.Xolmo’minov – fizika-matematika fanlari doktori, professor (O’zMU)

Mas’ul muharrir:

S.Sh.Rashidova – kimyo fanlari doktori, professor, akademik.

Ushbu o’quv qo’llanmada polimerli kompozit materiallar (KM) xususiyatlarining fizik asoslari bayon etilgan. KM, nanokompozitlar, ularni elektr, magnit, mexanik va issiqlik xossalari, relaksatsion hodisalar, kompozit materiallar olinishi va ularni ishchi xossalari bilan bog’lanishi qarab o’tilgan.

Mazkur qo’llanma Davlat ta’lim standartlarining “Materialshunoslik va yangi materiallar texnologiyasi” – 5320100, “Kimyoviy texnologiya” – 5320400, “Sanoat farmatsiyasi (turlar bo’yicha)” – 5510600 bakalavr yo’nalishlariga, hamda “Kondensatsiyalangan muhitlar fizikasi va materialshunoslik” (turlar bo’yicha) – 5A140204, “Materialshunoslik va yangi materiallar texnologiyasi” – 5A320101, “Noorganik va organik moddalar kimyoviy texnologiyasi” – 5A320401, 5A320402, “Immunobiologik va mikrobiologik preparatlar texnologiyasi” – 5A510603 magistratura mutaxassisliklari bo’yicha ta’lim olayotgan talabalar, magistrlar va shu sohalarining ilmiy izlanuvchilari uchun mo’ljallangan.

ISBN 978-993-4675-5-2

© A.V.Umarov

© “Namangan” nashriyoti

SO'Z BOSHI

Insoniyat o'z taraqqiyoti davrida foydalangan materiallar, rivojlanish bosqichlarida hamma vaqt ham muhim va ko'p hollarda hal qiluvchi ahamiyatga ega bo'lgan. Hattoki, taraqqiyot bosqichlari ular bilan bog'lanib, tosh asri, bronza asri, temir asri kabi nomlar olgan.

Bugungi kunda barcha sohalarda foydalanilayotgan materiallar turkumining ko'lamiga ko'ra, asrimizni polimerli kompozit materiallar asri deb atalsa mubolag'a bo'lmaydi.

Inson hayotida polimerlarning ahamiyati shu qadar kattaki, kishilarning turmush darajasi haqida bu materiallarni iste'mol ko'lamiga qarab fikr yuritish mumkin. Ma'lumki polimer modda va polimer materiallar o'rtasida keskin farq bor.

Polimer modda materialga o'tishi uchun ko'p hollarda unga turli kimyoviy qo'shilmalar kiritish zarur. U qo'shilmalar, moddaning fizik va kimyoviy xossalarini, issiqlik va yorug'likka barqarorligini, mexanik mustahkamligi va iqlimbardoshliligini, suvga chidamliligi va boshqa xususiyatlarini yaxshilashga yordam beradi. Odatda ko'p polimer materiallarga noorganik tabiatga ega bo'lgan moddani- to'ldiruvchini kiritib modda xususiyatlari o'zgartiriladi.

Yetarlicha kompleks xossaga ega materialga bo'lgan talab yuzaga kelsa, yangi turdagi polimerlarni sintez qilib, ularni ishlab chiqarilishiga erishish, hamma vaqt ham maqsadga muvofiq kelavermaydi. Bu yo'l juda murakkab, uzun, hamda katta mablag' talab etishi bilan birga, kutilgan natijaga erishish ehtimolligi ham yuqori bo'lavermaydi. Shuning uchun mavjud polimerni fizik o'zgarishga uchratilishi (modifikatsiyalash), ularning boshqa tabiatli modda bilan kombinatsiyasi, boshqacha tuzilishga o'tkazilishi kabi ishlarning bajarilishi natijasida olinadigan materialni mustahkamlash, unga alohida to'ldiruvchi turiga bog'liq holda kompleks xususiyat baxsh etish va arzon-

lashtirish kabi muammolarni hal etish mumkin bo'лади. Shuning uchun, so'nggi yillarda polimerlar haqidagi fanda birinchi o'rinda polimerli kompozit materiallar yaratish muammosiga e'tibor kuchaymoqda.

Bunday materiallarni olishning ilmiy asosini ishlab chiqilishi, plastiklar doirasini anchayin kengayishiga hamda avval yaratilgan va ishlab chiqarilayotgan polimerlar asosida ularning xossalari turini orttirishga imkon yaratdi.

Umumiy holda kompozit materiallar tuzilmasini uzluksiz polimer faza (matritsa) va u matritsada ma'lum darajada taxsimlangan bir yoki undan ortiq dispers fazadan (to'ldiruvchi) tashkil topgan deb tasavvur qilish mumkin.

Kompozit materiallar olish tamoyili ikki turlicha fazaning (to'ldiruvchi va matritsa) berilgan kombinatsiyasini u yoki bu texnologik usul bilan yaratishdan iborat.

Kompozitlar iste'mol vazifasiga qarab konstruksion materiallarga, ya'ni fiziko-mexanik xossalari kompleks tarzda yaxshilangan polimer materiallarga va maxsus xossalarga ega materiallarga, ya'ni ular iste'molchi buyurgan talabga ko'ra, ma'lum darajadagi issiqlik o'tkazuvchanlik, optik yoki elektrofizik xossalarga ega bo'lgan materiallarga ajratilishi mumkin.

Ushbu qo'llanmada polimerli kompozit materiallar xossalari-ning fizik asoslari bayon etilgan.

Shu bilan birga, polimerli kompozitlar xossalarini matritsaga, to'ldiruvchi turiga, shakliga, o'lchamlariga, matritsadagi ulushiga, tayyorlash texnologiyasi va tashqi ta'sirlarga bog'liq holda o'zgarish mexanizmlari tahlil etilib, ulardan amaliyotda foydalanish sohalari ko'rsatib o'tilgan.

Qo'llanmani keltirilgan monografiya va adabiyotlardan keng foydalanilib, KA-12-004 "Respublikaning elektrotexnik va mashinasozlik sanoatlari uchun mahalliy xom ashyo asosida rivojlantirilgan texnik parametrli polimer kompozitsion materiallar (shu jumladan nanostrukturali) yaratish" loyihasi doirasida tayyorlandi.

Aytish joizki, bu turdagi qo'llanma o'zbek tilidagi dastlabki kitob bo'lib, ko'plab atamalar bevosita jarayonga bog'liq holdagi ma'noda ifodalangan va ayrim kamchiliklardan holi emas. Qo'llanma haqida bildirilgan har qanday fikr va mulohazalarni minnatdorchilik bilan qabul qilamiz.

Mualliflar.

I BOB. POLIMERLI KOMPOZITLAR

1.1. Polimerli kompozit materiallar tushunchasi va ta'rifi

Monomer – quyimolekulyar birikma bo'lib, undan polikondensatsiyalanish yoki polimerlanish kimyoviy reaksiyasi natijasida polimer hosil bo'ladi. Polimerlanishda qatnashayotgan ko'pchilik monomerlar quyidagi ikkita sinfga tegishli bo'ladi:

1) Polimerlanish jarayonida karrali bog'larni ochilishi tufayli yuzaga keladigan birikmalar $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$ (olefinlar, atsetilinli uglevodorodlar, al'degidlar, nitrillar) va boshqalar;

2) Polimerlanishda siklli guruhlarni yoyilishi natijasida hosil bo'lgan birikmalar, masalan, olefin oksidlari, laktamlar, laktonlar.

Polikondensatsiyalanish uchun monomerlar sifatida molekullarda eng kamida ikkita ta'sirlashuvchi (funksionalli) guruhdan iborat ixtiyoriy birikmalar bo'lishi kerak. Masalan, diaminlar, dikarbon kislotalar, aminokislotalar, glikollar.

Bunda bifunksional birikmalardan chiziqli polimerlar, ikkidandan ortiq funksionallikka ega birikmalardan tarmoqlangan va fazoviy (to'rli) polimerlar hosil bo'ladi.

Monomerlarga misol sifatida etilen, propilen, stirol, butadien, kaprolaktallarni ko'rsatish mumkin.

Polimerlanish (polikondensatsiyalanish) darajasi (koeffitsiyenti) – makromolekulalarda takrorlanuvchan bo'g'inlar soni bilan aniqlanadi.

Polimerlarda polimerlanish darajasi bir necha birlikdan yuz ming, hatto milliontagacha bo'lishi mumkin.

Polimerlanish darajasini bilgan holda polimer makromolekulasini molekulyar massasini aniqlash mumkin.

$$M_m = nM_3$$

Bu yerda M_m —makromolekula massasi, M_3 —tuzilmalangan bo'g'inni (monomer) molekulyar massasi.

Molekulyar massa kattaligiga qarab polimerlar quyidagilarga bo'linadi:

1. Oligomerlar – $MM < 5000$
2. Polimerlar – $5000 < MM < 50000$
3. Yuqori molekulyar birikmali polimerlar – $50000 < MM < 1000000$
4. O'ta yuqori molekulyar polimerlar – $MM > 1000000$

Tuzilmalangan bo'g'in – atomlar guruhi bo'lib, ular polimer makromolekulasida ko'p marotaba takrorlanadi.

Tuzilmalangan bo'g'inga misollar: polietilen CH_2 , polistirol $CH_2-CH-C_6H_5$.

Makromolekula konformatsiyasi va konfiguratsiyasi.

Konfiguratsiya – makromolekulada valent burchaklar va mos bog'lar uzunligi bilan aniqlanuvchi atomlarni turlicha fazoviy taxsimoti bo'lib, ularni bir holatdan ikkinchisiga o'tishi kimyoviy bog'larni uzilib o'zgarishi orqali ro'y beradi.

Konfiguratsiya makromolekulani “Kimyoviy tuzilma”sini xarakterlaydi. Konformatsiya konfiguratsiyadan farqli o'laroq molekulani turlicha fazoviy joylashuvlari bo'lib, ular atomlararo bog'larni uzmasdan kimyoviy bog' atrofida atomlar yoki atomlar guruhlarini aylanishi tufayli bir holatdan ikkinchi holatga o'tish qobiliyatiga ega bo'ladi.

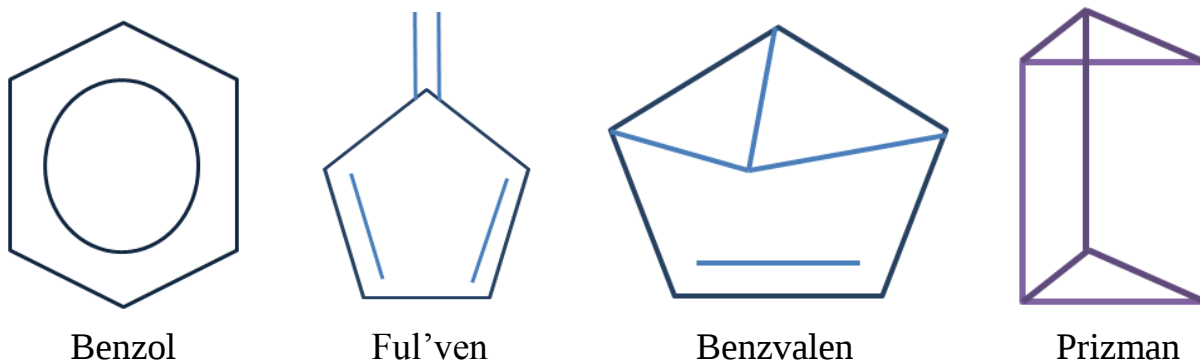
Konformatsiya – makromolekulaning konfiguratsiyasini fizik o'zgarishini xarakterlaydi.

Konformatsiya, makromolekulani tashkil etgan atomlar va atomlar guruhini fazoviy o'zgarib joylashishini bildiradi. Makromolekulani ma'lum konfiguratsiyasiga faqat ichki issiqlik

harakat tufayli uzlukli yoki uzliksiz tarzda o'zgarib boruvchi konformatsiyalar to'plami mos keladi.

Izomerlar – molekuladagi yadrolarni muvozanat holatidagi joylashuvi o'zaro barcha ta'sirlar potensial energiyasini minimumiga to'g'ri keladi. Agar potensial sirtidagi energiya minimumlari yetarlicha chuqur va ekvivalent bo'lmasa, ya'ni chuqurligi va shakli bilan farq qilsa, unda yadroning holatini ifodalovchi to'lqin funksiya ulardan biri atrofida eng katta ehtimollikda bo'lib, shu minimum koordinatasi bilan xarakterlanadi. Buning ma'nosi shundan iboratki, potensial energiya sirtidagi har bir minimumga muayyan yadroviy konfiguratsiya to'g'ri kelib, undagi eng chuqur minimumga molekular sistemasidagi yadrolarni asosiy holati mos keladi. Qolgan energiya minimumlari esa shu molekulani qo'zg'atilgan holatdagi konfiguratsiyalariga to'g'ri keladi. Ya'ni, bitta molekulyar sistema uchun turlicha yadroviy energetik holatlar mavjud bo'lib, ularning har biri o'zining elektronlar taxsimotiga va o'zining xossalari majmuasiga ega bo'ladi. Lekin bir konfiguratsiyali holatdan ikkinchisiga o'tish energetik minimumlarini ekvivalent emasligi va yetarlicha chuqurligi evaziga juda qiyin bo'ladi. Shuning uchun ularni har biridagi yadro holatlarini bir xil tarkibdagi atomlarni turlicha kimyoviy bog'lar bilan birikkan holatlari sifatida qaralib, ularni izomerlar deb yuritiladi.

Izomerlarga misol sifatida benzol, ful'ven, benzvalen, prizman va boshqalarni ko'rsatish mumkin.



1.1-rasm. Izomerlarga misollar

Makromolekulaning bukiluvchanligi – o'z shaklini qayta (kimyoviy bog'larni uzmasdan) tiklay olish qobiliyatidir.

Makromolekula zanjirida ko'plab σ bog'lar bo'yicha ichki molekulyar aylanishlar tufayli bukiluvchanlik sodir bo'ladi.

Sharoitga va o'zining tuzulishiga bog'liq holda zanjirli makromolekula o'rama, cho'ziq zanjir, spiral, taxlangan tasma va boshqa ko'plab shakllarda bo'lishi mumkin. Bunda makromolekulani geometrik shakli (chiziqli, tarmoqlangan yoki fazoviy (to'rli)) o'zgarmaydi. Bukiluvchanlik bilan bog'liq bo'lgan asosiy xossasi uni deformatsiyalanganida yuzaga keladi.

Tashqi ta'sirlar bo'lmaganda bukiluvchan makromolekulani muvozanat holatiga g'ovak o'rama shakli mos keladi (entropiya maksimum). Polimer deformatsiyalanganda makromolekulalar to'g'rilanadi, tashqi deformatsiyalovchi kuchlanishni olingandan keyin, ular yana issiqlik harakati tufayli σ bog'lar atrofida burilishlar evaziga o'rama holatiga qaytadi.

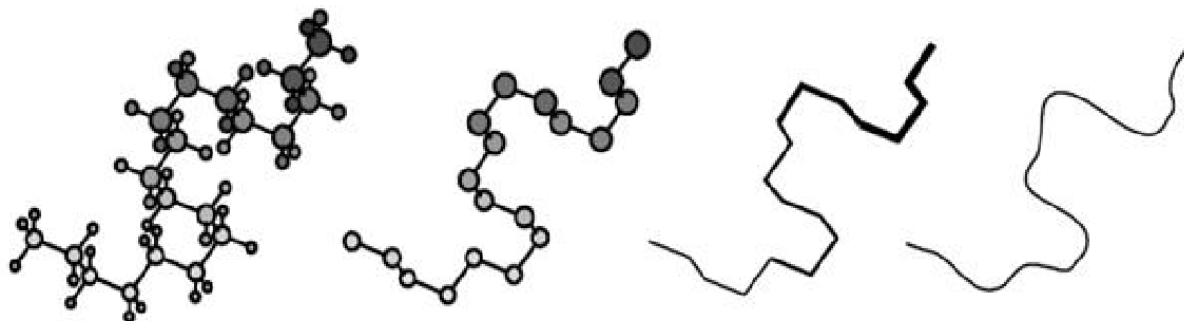
Shunday qilib, makromolekula bukiluvchanligi polimerni asosiy xossasi bo'lgan elastiklikni yuzaga kelishiga sabab bo'ladi. Polimerning yuqori qaytuvchan deformatsiyalanish qobiliyatini termodinamik va kinetik bukiluvchanliklari mavjud.

Termodinamik bukiluvchanlik – kovalent bog' atrofida bo'g'inlar aylanishini xuddi, bir potensial chuqurlikdagi energetik

holatdan ikkinchi potensial chuqurli holatga potensial to'siqni yengib o'tishi kabi ro'y beradi deb tasavvur qilish mumkin. Potensial chuqurlar orasidagi energiyalar farqi, makromolekulani termodinamik bukiluvchanligini, ya'ni konformatsiya ro'y berish ehtimolligini bildiradi. Agar potensial energiyalar minimumlari orasidagi farq $\Delta E < kT$ (kT –issiqlik energiyasi) bo'lsa, zanjir statistik bukiluvchan bo'ladi. Chunki, *trans* va *gosh* konformatsiyalar nisbati deyarli bir xil va zanjir xuddi statistik o'ram ko'rinishida bo'ladi. Agar kT energiyaga nisbatan ΔE kichiklashsa, bukiluvchanlik ortadi.

ΔE qiymati kT qiymatiga yaqinlashsa, zanjir mahalliy mustahkam bo'lib boradi. Lekin katta masshtablarda baribir o'ram ko'rinishida saqlanib qoladi.

Agar qandaydir xarakterli uzunlik l_p o'lchamidan kichik qismlarni hisobga olinmasa, makromolekula 1.2-rasmdagi kabi uzluksiz bukiluvchan zanjir ko'rinishida bo'ladi.



1.2-rasm. Makromolekulalar zanjiri ko'rinishlari.

l_p –kattalik zanjirning persistent (barqaror) uzunligi.

Polietilen uchun $l_p = l_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$.

Bu yerda l_0 –bir necha angstromli kattalik.

Barqarorli holat mexanizmida polimer zanjiri bukiluvchanligining burilish izomeriyasi juda kichik, konformatsiya esa, valent burchaklar deformatsiyasi evaziga ro'y beradi.

Kinetik bukiluvchanlik – Yuqorida aytilganidek, qo'shni uglerod bog'larni biri ikkinchisiga nisbatan *trans* yoki *gosh* holatni egallashi mumkin. Bir energetik holatdan ikkinchi energetik holatga o'tish vaqti τ_p , holatlarni ajratuvchi U –energetik to'siq (bar'yer) balandligiga bog'liq. Agar U energiya kT energiyadan biroz katta bo'lsa, unda to'siq deyarli yo'q hisobi va izomeriya (*trans* konformerdan *gosh* konformerga va aksincha o'tish) $\tau_p \sim 10^{-11}$ s vaqt orasida ro'y beradi. Bu holda zanjir dinamik bukiluvchanlikka ega. Agar $U \gg kT$ bo'lsa, o'tish vaqti τ_p eksponentiali kattalashib boradi:

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right)$$

Bu yerda τ_p –barqarorlik vaqti, τ_0 –molekulada atomlar tebranish davri ($\sim 10^{-13}$ s).

Statistik nuqtai nazardan (ya'ni *trans* va *gosh* o'tishlar orasidagi energetik farq $\ll kT$) yuqori aylanish to'sig'iga ega bo'lgan (masalan ulkan yon guruhlarga va bukiluvchan asosga ega) juda bukiluvchan molekulalarni topish mumkin. Bunday molekular bitta konformatsiya holatida qotib qolgan o'ram ko'rinishida bo'ladi.

Makromolekulani bukiluvchanligi asosiy zanjirdagi kovalent bog'larni kimyoviy tabiatiga va yon guruhlarni xarakteristikalariga (qutblanish, o'lchamlar va shunga o'xshash) bog'liq bo'ladi.

Zanjirli makromolekulalarda σ –bog' bo'yicha ichki molekulyar aylanish erkinligi va ularni bukiluvchanlik darajasi ichki va molekulalararo o'zaro ta'sirni (vodorod bog'lar, dipol-dipolli o'zaro ta'sir va shunga o'xshash) shuningdek, hajmiy o'rindoshlarni **(R)** cheklaydi.

Berilgan kimyoviy tuzilmali polimer uchun bukiluvchanlik molekulay massa va makromolekula uzunligi bilan aniqlanib, bu parametrlar ortishi bilan bukiluvchanlik ortib boradi. Bukiluvchan zanjirli polimerlar (masalan, polietilen, polibutadien, poliizopren, polivinilxlorid) keng oraliqdagi mumkin bo'lgan konformatsiyalarga egaligi bilan xarakterlanadi (o'ralgan holatdan to'g'rilangan holatdagiga qadar).

Bir konformatsiyadan boshqasiga o'tish imkoniyatini mavjudligi bunday polimerlarning o'ziga xos xususiyatlarini, birinchi o'rinda yuqori elastikligini, yo'nalish olish qobiliyatini va ustmolekulali kristall tuzilma hosil qilishini belgilaydi.

Qattiq zanjirli polimerlar konformatsiyalar bilan cheklangan bo'lib, uning natijasi sifatida bu polimerlar (masalan, poliamidlar va aromat poliamidlar) osongina ham qattiq, ham suyuq, shuningdek, suyuq kristall holatdagi anizotrop sistemani shakllantira oladi.

Egiluvchanlikni miqdoriy xarakterlovchi kattaliklarga statistik segment va barqarorli uzunlik kiradi.

Statistik segment – bu zanjirni minimal bo'lagi bo'lib, uning uzunlik davomiyligida oxirgi bo'g'inni fazodagi holati, boshlang'ich holatga bog'liq bo'lmay qoladi.

Persistent (barqaror) uzunlik – bu zanjirni o'zgarmas egrilikdagi minimal bo'lagi bo'lib, uning uzunlik davomiyligida boshlang'ich va oxirgi nuqtalardagi urunmalar orasidagi burchak bir xilda qoladi. Makromolekulani bukiluvchanligini baholashda shu uzunlikdan foydalaniladi.

Ko'rinadiki, bu parametrlar qancha katta bo'lsa, makromolekula bukiluvchanligi shuncha kichik bo'ladi. Odatda statistik segment barqarorli uzunlikdan ikki marta ortib ketadi.

Statistik segment va barqaror uzunliklar kattaliklarini tajribada yorug'likni sochilishi va qovushoqlikni o'lchash usullari yordamida aniqlanadi. Barcha polimerlar tarkib bo'yicha organik, elementorganik va noorganik polimerlarga bo'linadi. Organik polimerlar organik radikallar (CH_3 , C_6H_5 , CH_2) ishtirokida shakllanadi, bular smola va kauchuklardir. Organik elementli polimerlarda esa, asosiy organik radikallar zanjirida noorganik atomlar (Ti, Si, Al) organik radikallar bilan birgalikda qatnashadi. Tabiatda ular uchramaydi. Sun'iy hosil qilinganlariga organik kremniyli birikmalar misol bo'la oladi.

Noorganik birikmalar Si, Al, Mg, Ca va boshqalar oksidlari-dan tashkil topadi.

Ularga keramika, asbest, slyudalar kiradi. Zanjirdagi monomer bo'g'inlar turiga qarab polimerlar gomopolimerlar va sopolimerlarga bo'linadi.

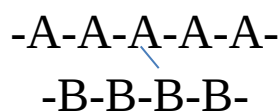
Gomopolimerlar bir xil bo'g'inlardan tashkil topadi (masalan, -A-A-A-), *sopolimerlar* esa, ikki yoki undan ortiq bo'g'inlardan tashkil topadi (masalan, -A-B-C-).

Sopolimerlar statistik -A-B-B-A-B-A-A-A-B-B- bo'g'inlar (noregulyar – tartibsiz joylashuvi) va takroriy -A-B-A-B- (bo'g'inlarni regulyar tartibli) bo'g'inlar guruhlariga bo'linadi.

Odatda blok sopolimer va singdirilgan sopolimerlar farqlanadi.

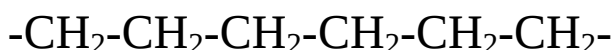
Blok sopolimerlar har bir turdagi bo'g'inlarni uzun ketma-ketligidan -A-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A- tashkil topadi va uning nomida tashkil etgan bo'g'in ko'rsatiladi [masalan, poli (stirol-blok-metilakrilat)].

Sinchlangan (armirlangan) sopolimerlar asosiy zanjirida bir monomer bo'g'inlari bo'lib, yonlarida boshqa xil monomer bo'g'inlar joylashadi.

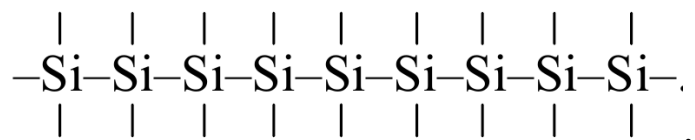


Makromolekulani asosiy zanjiri tarkibiga qarab polimerlar gomozanjirli va geterozanjirlilarga bo'linadi.

Gomozanjirli polimerlar bir xil atomlardan tashkil topgan asosiy zanjirga ega bo'ladi. Agar u uglerod atomlaridan tashkil topgan bo'lsa, bunday polimerlarni karbonzanjirli polimer deyiladi (polietilen, polistirol va boshqalar).



Agar bosh zanjir kremniy atomlaridan tashkil topgan bo'lsa, kremniy zanjirli polimer deyiladi



Geterozanjirli polimerlarda bosh zanjir turli xil atomlardan tashkil topadi.



Polimerlar makromolekulasi tuzilishiga ko'ra chiziqli, tarmoqlangan, to'rsimon va fazoviy polimerlarga bo'linadi.

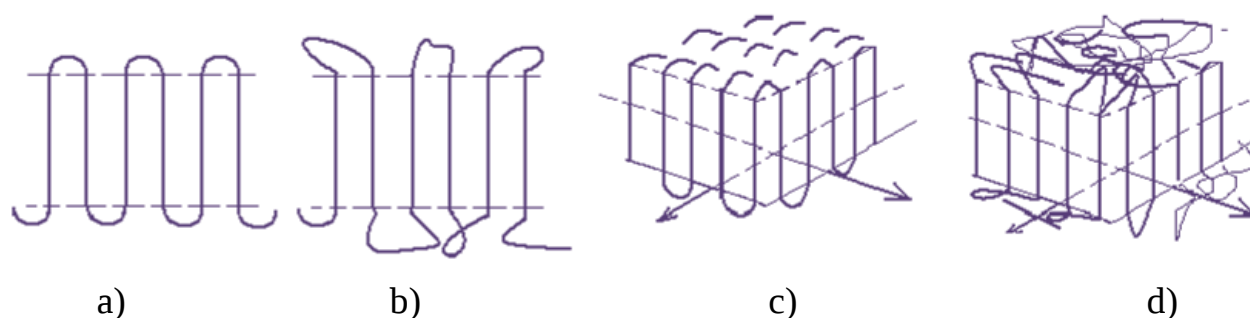
Polimer surfaktantlar – poliamfolitlar asosidagi sirt faol moddalar bo'lib, nanozarrachalarni barqarorlashtiradi.

Makromolekulalarni yo'nalishli tartibdagi kristalli *fibrilla* deb ataladi.

Egiluvchan zanjirlarni ma'lum qalinlikda qatlangan va kristallangan tuzilishi *lamella* deb ataladi.

Polimerlarni ko'plab xossalari ulardagi amorf va kristall fazalarni o'zaro munosabatlariga, ya'ni kristallanish darajasiga bog'liq bo'ladi. Tadqiqotlar natijlariga ko'ra, polimerlarda kristall tuzilishni tashkil bo'lish belgisi tasmaimon monokristallilar – lamellalar bo'lib, ularda kristallni keng yassi tekisligiga tik holda

zichlashib joylashib boradi. Lamellaning qalinligi 100-150 Å⁰, kengligi va uzunligi bir necha mikrometrgacha bo'lishi mumkin. Kristallanayotgan makromolekula uzunligi lamella qalinligidan ancha ortiq bo'ladi va kristallga joylashishi uchun makromolekula ko'p martalab yig'iladi. Makromolekula yig'ilishi temperatura, erituvchi, polimerni molekulyar massasiga qarab turlicha bo'lishi mumkin (1.3-rasm).



1.3-rasm. Makromolekulani lamellada yig'ilishi:
a,b – tartibli; c, d – tartibli

Tartibli yig'ilishda (a) makromolekula zanjiri lamelladan chiqqan zahoti yana orqaga qo'shni holatga sirtida to'g'ri sirtmoq hosil qilib qaytadi. Bunday holatda muntazam monokristall o'sadi (c). Lekin, real kristallarda makromolekulani lamellaga yig'ilishi tartibsiz, ya'ni lamella sirtida turli uzunlikdagi sirtmoqlar bo'lishi (b) molekulani lamellaga qaytishi uning ixtiyoriy nuqtasida bo'lishi yoki makromolekulaning bir qismi umuman lamellaga qaytmasdan amorf fazani tashkil etishi (d) ro'y beradi.

Globulali monokristallarda panjara tugunlari o'ralgan konformatsiyalardagi alohida makromolekulalar – globulalardan hosil bo'ladi. Bunday tuzilmalar kristallanishini majburiy sharti o'ralgan molekulalar o'lchamlarini bir xilda bo'lishidan iborat. Shu sababdan globulali kristallar shakllanishi faqat biopolimerlar uchun xarakterli bo'ladi. Chunki ularda monodisperslik o'ta yuqori.

Globulali monokristallarga misol sifatida tamaki virusi mozaikasini aytish mumkin.

Chiziqli tuzilmaga ega makromolekula zanjirda kovalent bog' bilan bog'langan monomerlar majmuasidan iborat bo'ladi. Bunday polimerlar molekulalari bir-biriga nisbatan kimyoviy inert va bir-biri bilan faqat Van-der-Vaal's kuchlari orqali bog'langan. Ularni qizdirilishida qovushoqligi kamayib, oldin yuqori elastiklik holatiga, keyin qovushoq oquvchan holatga o'ta boshlaydi.

Chiziqli polimerlarni qizdirish natijasida plastikligi o'zgarгани uchun ularni termoplastik polimerlar deyiladi.

Agar makromolekulani asosiy zanjirining yon tomonida uzunligi asosiy zanjir uzunligidan ancha qisqa va takrorlanuvchan monomer bo'g'inlardan tashkil topgan shaxobchalari yuzaga kelsa, unday tuzilmalarni tarmoqlangan deyiladi (akril va metakril kislotalar polimerlari, polivinilxlorid va boshqalar). Yon tomonda shoxlagan zanjirlar yuzaga kelishini ozod valentliklar paydo bo'lishi bilan tushuntiriladi.

Odatda polimerlanish harorati ortishi bilan makromolekulalar zanjirida tarmoqlanish ortadi. Makromolekulada ba'zan yon tomondan shoxlanish siyrak va katta uzunlikda bo'lib, asosiy zanjir bo'g'inlari bilan bir xildagi bo'g'inlardan tashkil topishi mumkin. Bunday polimerlar singdirilgan polimerlar deyiladi.

Tarmoqlangan (singdirilgan) polimerlar chiziqlilariga nisbatan ancha mustahkam bo'ladi. Shuning uchun ishlab chiqarish sanoatida zanjirni nazoratli tarmoqlantirish usuli termoplast polimerlar xossalarini modifikatsiyalashda asosiy sanaladi. Fazoviy polimerlarda makromolekula zanjirlari bir-biri bilan asosiy valent bog'lar orqali atomlar yoki atomlar guruhi hosil qilgan ko'ndalang ko'prik yordamida bog'langan.

Bu polimerlardagi makromolekulalar hatto oz miqdordagi valent bog'lar bilan joylashganda ham ular organik erituvchida erimaydi, lekin ularda bo'kadi. Chiziqli polimerlarga nisbatan yuqori haroratlarda plastikligi kam bo'ladi. Bu polimerlarni ko'p sonli ko'ndalang ko'priksimon joylashuvga ega bo'lgani uchun uch o'lchamli polimerlardan farqli o'laroq, to'rli (to'rsimon) polimerlar deb ataladi. Uch o'lchamli polimer bilan to'rli polimerning farqi, ulardagi choklanish zichligida bo'lib, to'rli polimerda zanjirlar bir-biri bilan bog'langan. Bu esa, harakatni keskin cheklashga va kimyoviy, mexanik xossalarini o'zgartirishga olib keladi. Odatda rezina yumshoq, lekin vulkanizatsiyalanishda oltingugurt bilan S-O turdagi kovalent bog' hosil qilib, mustahkamligi ortadi. Polimer to'rsimon tuzilmaga ega bo'lgani holda birdaniga, masalan, yorug'lik va kislorod ta'sirida eskirish ro'y berib, uning elastikligi va ishchi qobiliyati yo'qolishi mumkin.

Undan tashqari, agar polimer molekulasining reaksiya qobiliyatiga ega guruhlar bo'lsa, qizdirishda ular ko'plab ko'ndalang, kuchli bog'lar bilan birikadi va polimer choklangan holatga o'ta boshlaydi. Shunday qilib, qizdirish, bunday material xossasini keskin qaytmas tarzda o'zgartirishi natijasida material mustahkam, yuqori qovushqoq, erimaydigan va yumshamaydigan bo'lib qoladi. Yuqori haroratda reaksiyalanish qobiliyatini ortishi yuzaga keladigan molekulali polimerlar *termoreaktiv* polimerlar deyiladi. Ulardagi molekulalar bir-biriga nisbatan faollashibgina qolmay, balki yot jismlar sirtlari bilan ham faol bo'ladi. Shuning uchun termoreaktiv polimerlar termoplastlardan farqli ravishda, hatto past haroratda ham yuqori adgeziya qobiliyatiga ega bo'ladi. Ulardan himoya qobig'i, yelimlar va kompozit materiallarda bog'lovchi matritsa sifatida foydalaniladi.

Polimerlar regulyar – tartibli va noregulyar – tartibsiz tuzilishga ega bo'ladi. Agar polimer zanjirida bo'g'inlarni monoton tarzda almashib takrorlanishi kuzatilsa, ya'ni zanjir bo'ylab uzoq tartib saqlansa, unda polimer regulyar tuzilishga ega bo'ladi. Bu tartibni buzilishi noregulyar tuzilishga olib keladi.

Polimerlarni ishlatilishi va oxirgi shakliga qarab, *plasticlarga, elastomerlarga*, tola va suyuq smolalarga bo'lish mumkin.

Agar polimer bosim va harorat ostida qattqlik va buyum shaklini olsa, uni *plastiklar* deyiladi. Bularga polistrol, polivinilxlorid, polimetilmetakrilat (plaksiglas) lar kiradi.

Elastomerlar – kauchuk mahsulotlarini vulkanizatsiyalashdan so'ng olingan, yuqori mustahkamlikka va yahshi deformatsiyalanish xususiyatiga ega bo'lgan polimerlardir. Masalan, tabiiy, sintetik va silikonli kauchuklar.

Turli germetiklar, adgezivlar, jipslovchilar va boshqalar sifatida suyuq holda foydalaniladigan polimerlar suyuq smolalar deyiladi.

Polimer material xususiyatlarini molekula tuzilmasi bilan (kimyoviy tarkib va molekuladagi atomlarni ketma-ketlik bilan birikishi) bir qiymatli tarzda aniqlanmaydi. Polimer xususiyati yana *ustmolekulyar tuzilmaaga* ham bog'liq bo'ladi, ya'ni makromolekulalarni fazoviy tanlangan elementlarda taxlanish – joylashish tartibiga ham bog'liq.

Bunday elementlarni o'lchami, shakli va ularni materialda o'zaro joylashuvi polimerning *ustmolekulyar tuzilmasini* va uning xossalari belgilaydi.

Molekulalararo ta'sir natijasida polimerda yuzaga keladigan ustmolekulyar tuzilma ko'rinishi jihatdan uchta guruhga bo'linadi:

1. Kristall polimerlar - 70% dan ortiq ustmolekulyar kristall tuzilmali kristallitlar bo'ladi;

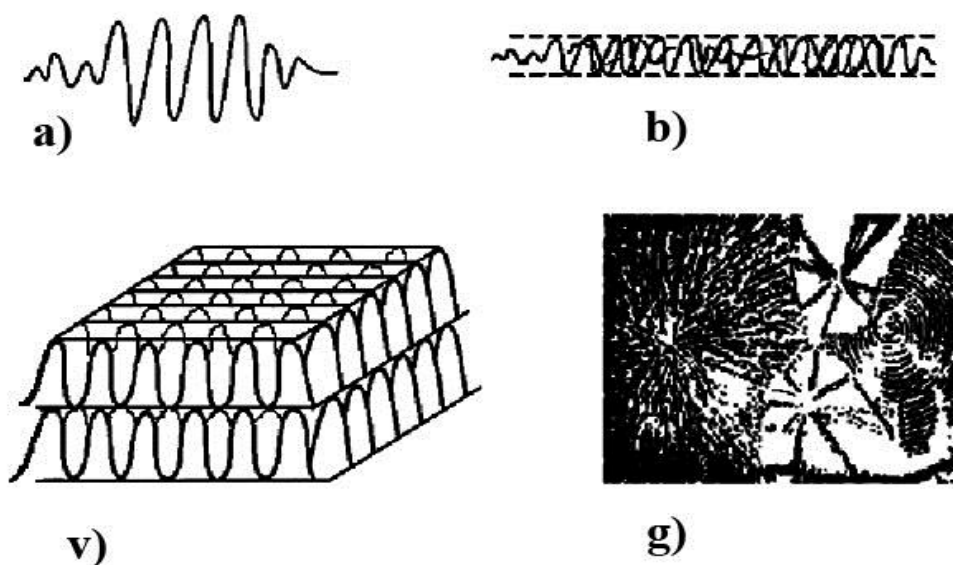
2. Qisman kristallangan polimerlar - kristall faza ulushi 25-60% bo'ladi;

3. Amorf polimerlar - bularda kristall faza bo'lmaydi.

Makromolekulalarni chiziqli tuzilmasiga ega polimerlar kristall tuzilma hosil qiladi (polietilen, polipropilen, ftoroplast, ba'zi polimerlar).

Makromolekulalarni tarmoqli tuzilishiga ega, ya'ni chiziqli makrozanjirlari harakatchanligi qiyinlashgan polimerlar amorf kristall tuzilmani hosil qiladi. Masalan, yuqori bosim ostida sintez qilib olinadigan polietilen, uning asosiy zanjirida juda ko'p sonli tarmoqlar bo'lib, 70% gacha amorf fazani tashkil qilishi mumkin.

Ustmolekulyar tuzilmani turli xil ko'rinishlari 1.2-rasmda ko'rsatilgan. Makromolekulalar ko'p martalab 180° burchakka buralib, shunday taxlanganki, ularni qo'shni sohalari bir-biriga tutashib quti hosil qiladi. Ustmolekulyar tuzilmani shakllanishi quti hosil bo'lishidan boshlanadi. Ularni o'lchami nanometr ulushidan ortib ketmaydi.



1.4-rasm Polimerlarda ustmolekulyar tuzilmani shakllanishi
a-quti, b-fibrilla, v-lamella, g-sferolit

Ular istagan termoplastda mavjud bo'lishi mumkin. Ustmolekulyar tuzilmani keyingi shakllash bosqichida 1.4-rasmdagi kabi qutilarni agregirlanib fibrillaga, so'ng fibrilla lamellaga yoki sferolitlarga o'tishi ro'y beradi.

Ustmolekulyar tuzilma shakllanishi tuzilmaviy mikrogeterogenlik hosil bo'lishi bilan birgalikda ro'y beradi. Uning mohiyati quyidagicha: Polimer kristallarida makromolekulalar ixcham taxlanadi, shuning uchun kristall faza zichligi ρ_{kr} , makromolekulalar bilan tartibsiz to'ldirilgan kristallararo sohalar ρ_{cp} va amorf faza zichligidan ρ_{am} yuqori bo'ladi (1.1-jadval).

1.1-jadval

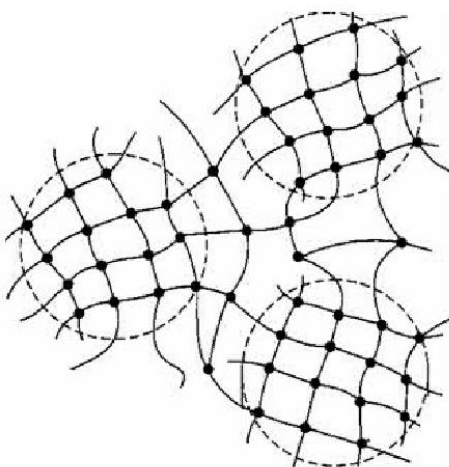
Ba'zi polimerlarning zichligi

Polimer	ρ_{cp} , g/sm ³	ρ_{kr} , g/sm ³	ρ_{am} , g/sm ³
Past zichlikdagi polietilen	920-930	990	850
Yuqori zichlikdagi polietilen	940-960	1000	850
Polivixlorid	1140	1450	1100
Polietilentereftalat	1380	1450	1330

Polimerlardagi kristallar makromolekula tuzilmasi, molekula polidispersligi va boshqalar tufayli yuzaga kelgan anchayin defektlarga ega va tartibsiz tuzilmalararo sohalar bilan ajragan bo'ladi. Kristallararo sohalarda polimer zichligi kristallga nisbatan past bo'lgani uchun tashqi mexanik kuchlanish ta'siri ostida material birinchi o'rinda shu past zichlikdagi sohalardan boshlab buziladi, ya'ni tuzilmali geterogenlik mustahkamlikni pasaytiradi.

Amorf termoplastlarda tuzilma qutilar ko'rinishida bo'lib, makromolekulalar yig'imi va qo'shni makromolekulalar segmentlarini parallel joylashganidan hosil bo'ladi.

Qattiq reaktoplastlar ustmolekulyar tuzilmalari quyuqlashgan va siyraklashgan fazoviy molekulyar to'zni eslatadi (1.5-rasm).



1.5-rasm. To'rsimon polimerni ustmolekulyar tuzilmasi

Quyuqlashish katta quyuqlikdagi to'zni xarakterlab, izometrik shaklga ega bo'ladi va shuning uchun ularni globulalar deb ataladi.

Globulalar o'lchamlari 10-15 nm dan oshmaydi. Globulalar fazoviy to'zni kichik zichlikdagi sohalari bilan ajralgan bo'ladi. Quyuq to'rsimon reaktoplastlar buzilishi doimo globulalararo oraliq bo'yicha ro'y beradi.

Kristallanmaydigan polimerlar uchun mumkin bo'lgan yagona qattiq holat bu shishasimon holatdir.

Shishalanish jarayoni kristallarga o'xshab qat'iy bir haroratda ro'y bermasdan balki, ma'lum harorat intervalida ro'y beradi.

Bu intervalda polimer asta-sekin suyuqlikka xos xususiyatlarini yo'qota borib, qattiq jismga xos xususiyatlarni ola boshlaydi. Bu sohaning o'rtacha haroratini shishalanish harorati deyiladi.

Kompozit materiallar deganda, ikki yoki undan ortiq komponentlardan tuzilgan va ular orasida aniq chegara bo'limiga ega materiallar tushuniladi.

Kompozit materialda miqdori katta bo'lgan komponentni asosiy yoki matritsa, shuningdek, bog'lovchi ham deyiladi.

Matritsada taxsimlangan komponenta yoki komponentalar to'ldiruvchi yoki to'ldiruvchilar deyiladi.

Kompozit materialda matritsa materialni yaxlitligini, to'ldiruvchidagi kuchlanishlar taxsimotini va uzatilishini ta'minlaydi. Shuningdek, issiqlik, namlik, kimyoviy va olovbardoshlilikni aniqlaydi.

To'ldiruvchi kompozit materiallarda sinchlovchi vazifasini bajarib, materialda asosiy yuklanishni qabul qiladi.

KM konstruksiyali materiallar sinfiga kiradi.

Konstruksiyali materiallar deganda turli detallar, mashina mexanizmlarining qismlari, uy va inshootlar, konstruksiyalar va boshqalarni tayyorlash uchun ishlatiladigan va shu bilan birga mexanik (statik va dinamik) kuchlanishlarga chidamli, ma'lum darajadagi talablarga, ya'ni kuchlanish kattaligiga, uning ta'sir davomiyligiga, deformatsiya kattaligiga, issiqbardoshlikka va boshqalarga javob beradigan materialni tushuniladi.

Barcha konstruksiyali materiallar uch turga bo'linadi.

1. Metal konstruksiyali materiallar – bularga temir, nikel, mis, alyuminiy, magniy, titan, molibden, volfram, niobiy va boshqalar asosidagi qotishmalar kiradi.

2. Nometal konstruksiyali materiallar – bularga plastik massalar, keramika, olovbardoshlilar, shisha, taxta, beton, ba'zi tog' jinslari kiradi.

3. Kompozit konstruksiyali materiallar – metal va nometal KM ko'p hollarda konstruksiyali hisoblanadi.

Kompozit materiallarni matritsa turiga qarab quyidagilarga ajratish mumkin:

1) Polimer KM – turli polimerlarga har xildagi to'ldiruvchilar kiritiladi;

2) Metal KM – bular matritsasi alyuminiy, magniy, mis va boshqa materiallar qotishmasidan iborat bo'lib, ular bor, uglerod, kremniy karbidi yoki po'lat, molibden yoki volfram tolalari bilan sinchlangan bo'ladi;

3) uglerodli KM – uglerod tolalari bilan sinchlangan uglerod matritsadan iborat;

4) Keramik KM – keramika asosli matritsa uglerodli, kremniy karbidli va boshqa issiqbardosh tolalar bilan sinchlangan bo'ladi;

5) Kombinatsiyalangan (yarimmatritsali) materiallar – bularda ikki yoki undan ortiq matritsa bo'ladi.

Kompozit materialda to'ldiruvchi sifatida qattiq, suyuq yoki gazsimon organik (o'simlik, hayvonot), noorganik (mineral) yoki sun'iy (sintetik) tarzda olingan moddalar olinishi mumkin.

Qattiq to'ldiruvchi sifatida quyidagilardan foydalaniladi:

1) Yupqa dispers zarralar (kukunli to'ldiruvchi);

2) Tolalar, jumladan ipsimon kristallar (ipsimon to'ldiruvchi);

3) Plastinkalar, pardalar (pardalar, qatlamli to'ldiruvchi);

4) Turli tabiatga ega to'ldiruvchilar kombinatsiyalari (gibrid kompozit materiallar).

Matritsa va to'ldiruvchi tarkibi, xossalari, ular munosabati va to'ldiruvchi yo'nalishlarini tanlash yo'li bilan talab darajasidagi ishchi xarakteristikalariga ega material olish mumkin.

Polimerli KMda matritsa termoreaktiv (epoksidli, poliefirli, fenolformal'degidli va boshqalar) yoki termoplast (polietilen,

polipropilen, polimetilmetakrilat va boshqalar) polimer materiallardan iborat bo'ladi.

To'ldiruvchi sifatida kukunsimon, tolasimon, yoki yupqa qatlamli materiallar olinishi mumkin.

To'ldiruvchi sifatida mayda dispers zarralari bo'lgan polimer kompozitni **premix** yoki **compaund** polimer deyiladi.

Uzluksiz tolalar, to'qimalar, qog'oz yoki boshqa tolali materiallar bilan to'ldirilgan KM **prepreglar** deb ataladi.

Polimer KM buyum shakllariga o'tkazilishida qovushoq, oquvchan yoki qovushoq oquvchanlik bilan birga qisman yuqori elastik holatda bo'ladi. Ishchi holatda esa, shishasimon yoki qisman kristallangan holatda bo'ladi.

Olinadigan buyumni belgilangan shaklga keltirish jarayoni xarakteriga bog'liq holda polimerli KM termoplastik (termoplast) va termoreaktivlarga (reaktoplast) ham bo'linadi.

1.2. Polimerlar va kompozit materiallarning tuzilishi

Polimerlar va ular asosidagi kompozit materiallar alohida sinfga, ya'ni moddalarning maxsus holatiga kiradiki, u *Soft-metter* – yumshoq materiya nomini olgan. Moddaning bu turiga odatda polimerlarni, kolloidlarni, suyuq kristallarni quyuc aralashma va hokazolarni kiritiladi. Ularning “odatdagi” qattiq jismlardan farqi shundaki, agar amorf yoki kristall qattiq jismlarni tashkil etgan atom yoki molekulalarning o'zaro kvant bog' bilan bog'langan ta'sirlashuv energiyasi, issiqlik energiyasidan ancha yuqori bo'lsa $U \gg kT$, yumshoq materiallarda (*soft-metter*) u $U \sim kT$ bo'ladi.

Polimerlar uchun makromolekulalar o'zaro ta'sir energiyasi – bu zanjirlararo ta'sir energiyasidir. Buning natijasi sifatida shu narsa yuzaga keladiki, molekulalarni bog'lovchi kuch kichik va molekulalar hamda mezoskopik tuzilmalar (oraliq tuzilishidagi

o'zgarishlar dinamikasini ko'rsatuvchi holat) konfiguratsiyasi tashqi kuchlar ta'sirida oson o'zgaradi. Shunday qilib, *Soft-metter* materiallarining xarakterli xususiyatlaridan biri, ulardagi sensorlik (sezuvchanlik) xususiyatining mavjudligidir.

Polimerlarning o'zi uchun xarakterli tomonlar quyidagilar hisoblanadi.

- Molekulalararo ta'sirning kuchsizligi;
- Bog'lanish turlarining xilma-xilligi;
- Molekula shakli va o'lchamlarining keng oraliqlarda bo'la olishi;
- Xilma-xil tuzilish (struktura) turlarining ko'pligi;
- Molekula koordinatasi va konformatsiyasining fluktuatsiyasi;
- Erituvchilar, to'ldiruvchilar, suyultiruvchilarning mavjudligi;
- Zanjirlanishni borligi;
- Erkinlik darajasining ko'pligi;
- Arxitekturasining nomutanosibligi (tuzilmasi turlicha masshtab darajasida).

Odatiy materiallarda birjinssizlik atom o'lchamlarida yuzaga kelib, ulardagi fizik jarayonlar kvant-mexanik tabiatga ega. Sun'iy yaratilgan muhit-polimerli KM haqida gapirilganda, oddiy moddalarni aralashmasidan tashkil topgan va regulyar yoki tasodifiy tartiblanmagan tuzilmani ko'zda tutiladi.

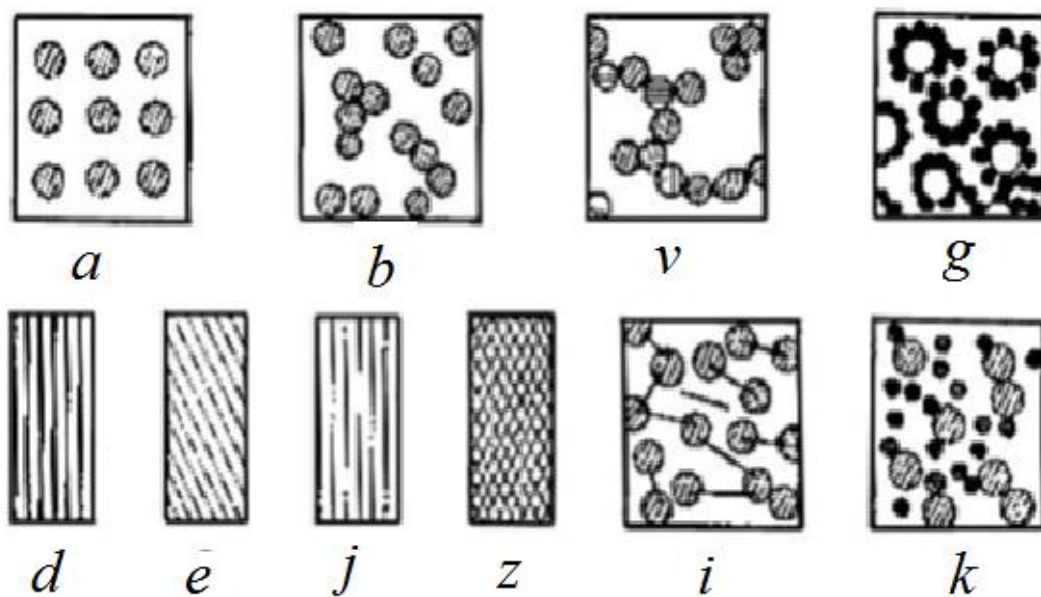
Asosiy e'tibor shunday ikkilamchi birjinssizliklar bilan bog'langan hodisalarga qaratiladi.

Bu shuni bildiradiki, sun'iy yaratilgan muhitni birjinssizlik masshtablari shunchalik kattaki, uning har bir nuqtasida moddaga xos odatiy lokal (mahalliy) holdagi material tenglama – shu nuqta atrofini to'ldirib turgan hajmdagi modda uchun bajarilishi kerak. Ba'zan, olingan ko'plab natijalar material parametrlarini asta sekin o'zgarishi uchun o'rinli bo'lsada, kompozit materialni sodda modeli, to'ldiruvchi kiritilgan matritsa modelini ko'zda tutadi.

Polimerli KM tuzilmalari. Konstruktion maqsadda KM tayyorlash uchun to'ldiruvchi kiritilishining sababi, kuchaytirilgan fizik-mexanik xossalari kompleks tarzda yaxshilangan polimer material olishdan iborat.

Bunga erishish uchun tolasimon sinchlovchi to'ldiruvchilarni, yupqa dispers to'ldiruvchilarni, qirqilgan shisha tolalarni, nano-o'lchamli organik yoki noorganik zarralar va boshqalarni kiritish lozim bo'ladi.

Maxsus xossaga ega KM yaratish uchun odatda to'ldiruvchilarni materialga mexanik xossadan tashqari kerakli elektrofizik, termik, sensorlik va boshqa xususiyatlarni berish uchun kiritiladi. Bunda to'ldiruvchi zarralari polimer matritsada u yoki bu usulda taqsimlanadi. Komponentlarni taqsimlanishi bo'yicha kompozitlar matrik (regulyar) sistemalarga, statistik aralashmalarga va tuzilmalangan kompozitlarga bo'linishi mumkin. 1.6-rasmda kompozitlarni turli tuzilmalari va matritsada to'ldiruvchini taqsimlanishi ko'rsatilgan.



1.6-rasm. Kompozitlar tuzilishi va matritsada to'ldiruvchilar taqsimoti.

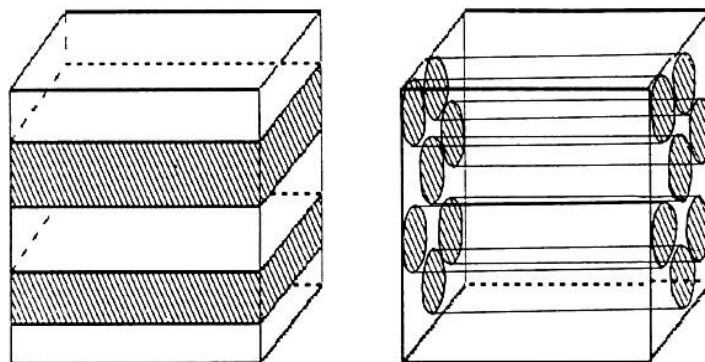
Matrik sistemalarda to'ldiruvchi zarrachasi regulyar (*a*) panjarani tugunlarida joylashadi. Statistik sistemalarda komponentlar xaotik taqsimlanadi va regulyar tuzilma hosil qilmaydi (*b*). Tuzilmalangan kompozitlar sistemasiga

komponentalari zanjirli, yassi yoki hajmiy tuzilmalar hosil qiladiganlari kiradi (v, g).

1.3. Geterogenli sistemalar (kompozitlar) topologiyasi

KM topologiyasi deganda dispers faza zarrachalari shakli, ularning o'lchamlari va dispers muhit hajmi bo'yicha dispers faza taqsimotini tushuniladi. Yana bunga kiritilgan kirishmalar o'lchami, ular o'rtasidagi masofa, kirishmalar markazi koordinatasi, o'lchamli bir xil bo'lmagan kirishmalar fazasida yo'nalish burchagi, ya'ni kirishmaning bir yoki ikkita ajratib olingan yo'nalishdagi o'lchamlari boshqa yo'nalishdagiga nisbatan anchayin ortiq bo'ladi. Masalan, tola, plastina kabilar bilan ham xarakterlanadi.

Bir o'qda yo'nalgan uzluksiz tola yoki to'qima asosli kompozit materiallar tahlilga oson beriladi (1.7-rasm).



1.7-rasm. To'ldiruvchining mikrogeometrik joylashtirishdagi ikkita chegaraviy holatlari. Elektr o'tkazuvchanlik parallel qatlamlar yo'nalishida Vinerning yuqori chegarasi bilan aniqlanadi. Qatlamlarga perpendikulyar holda Vinerning pastki chegarasi bilan aniqlanadi.

Masalan, tola bo'ylab yo'nalishda (to'qimalar qatlami tekisligida) KM elektr o'tkazuvchanligi (kelgusida qarab o'tiladi)

$$\sigma_c^{eff,1} \leq p\sigma_f + (1-p)\sigma_m \text{ (Vinerning yuqori chegarasi)}$$

perpendikulyar yo'nalishda elektr o'tkazuvchanligini esa

$1 / \sigma_c^{eff,2} \leq p / \sigma_f + (1 - p) \sigma_m$ (Vinerning pastki chegarasi) kabi aniqlanadi.

Bu yerda σ_f va σ_m - to'ldiruvchi va matritsaning elektr o'tkazuvchanligi, p - to'ldiruvchini hajmiy ulushi. Bu ifodalar umumiy xarakterga ega, chunki fazalar ta'siri ketma-ket va parallel bo'lganda ikki fazali sistemani effektiv o'tkazuvchanligiga mos keladi va har bir fazani hajmiy ulushi ma'lum bo'lgan shart bajarilganda, optimallikka erishiladi. Qatlamli kompozit materiallar uchun bo'ylama o'tkazuvchanlik σ_1 hamma vaqt qatlamga perpendikulyar yo'nalishdagi σ_3 o'tkazuvchanlikdan katta. Haqiqatdan ham, σ_i o'tkazuvchanlikka ega va d_i qalinlikdagi qatlamlar to'plami uchun bo'ylama o'tkazuvchanlik:

$$\sigma_1 = \sum d_i \sigma_i,$$

ko'ndalang o'tkazuvchanlik esa:

$$\frac{1}{\sigma_3} = \frac{\sum d_i}{\sigma_i}$$

O'rtacha bo'ylama o'tkazuvchanlik:

$$\sigma_{eff,1} = \frac{\sigma_1}{\sum d_i}$$

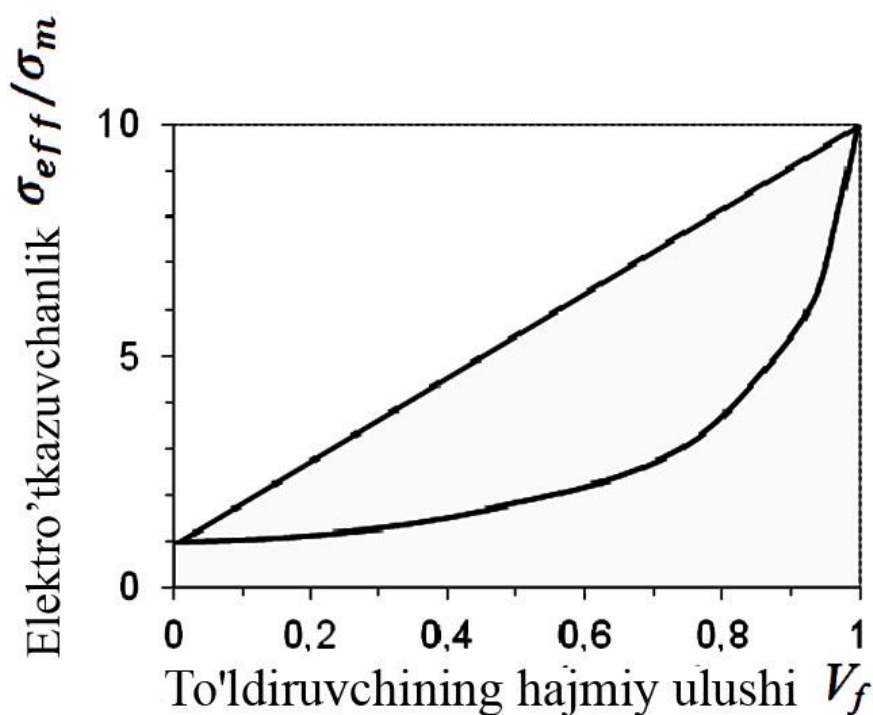
O'rtacha ko'ndalang o'tkazuvchanlik:

$$\frac{1}{\sigma_{eff,3}} = \frac{\sum d_i}{\sigma_3}$$

Koshi-Bunyakovskiy tengsizligidan foydalanilsa,

$$\sigma_{eff,3} < \sigma_{eff,1}$$

ifodaga kelinadi.



1.8-rasm. Kompozitning effektiv elektr o'tkazuvchanligini $\frac{\sigma_{eff}}{\sigma_m}$ Vinerning yuqori va pastki chegarasi uchun to'ldiruvchi konsentratsiyasiga ($\frac{\sigma_f}{\sigma_m} = 10$ hol uchun) bog'lanishi.

Parallel qatlamlar yo'nalishidagi elektr o'tkazuvchanlik Vinerning yuqori chegarasi bo'yicha aniqlanadi. Perpendikulyar qatlamlar bo'yicha elektr o'tkazuvchanlik Vinerning pastki chegarasi orasida aniqlanadi.

Vinerning yuqori va pastki chegarasi zarracha shakli va KM tayyorlash usulidan qat'iy nazar matritsa va to'ldiruvchi parametrlarini berilgan munosabatida KM elektr o'tkazuvchanligi qiymatlarini aniqlaydi (1.8-rasm).

Aslida Viner chegarasi o'tkazuvchanlikni o'ta qo'pol baholaydi, chunki u kompozit topologiyasi, to'ldiruvchi zarralar orasidagi tutashuvni va boshqa omillarni e'tiborga olmaydi. Lekin, kompozit materiallarni aniq juftligi uchun o'tkazuvchanlikni o'zgarish diapazonini baholashga va boshqa transportli xarakteristikalarini (masalan, issiqlik o'tkazuvchanlikni) baholashga imkon beradi.

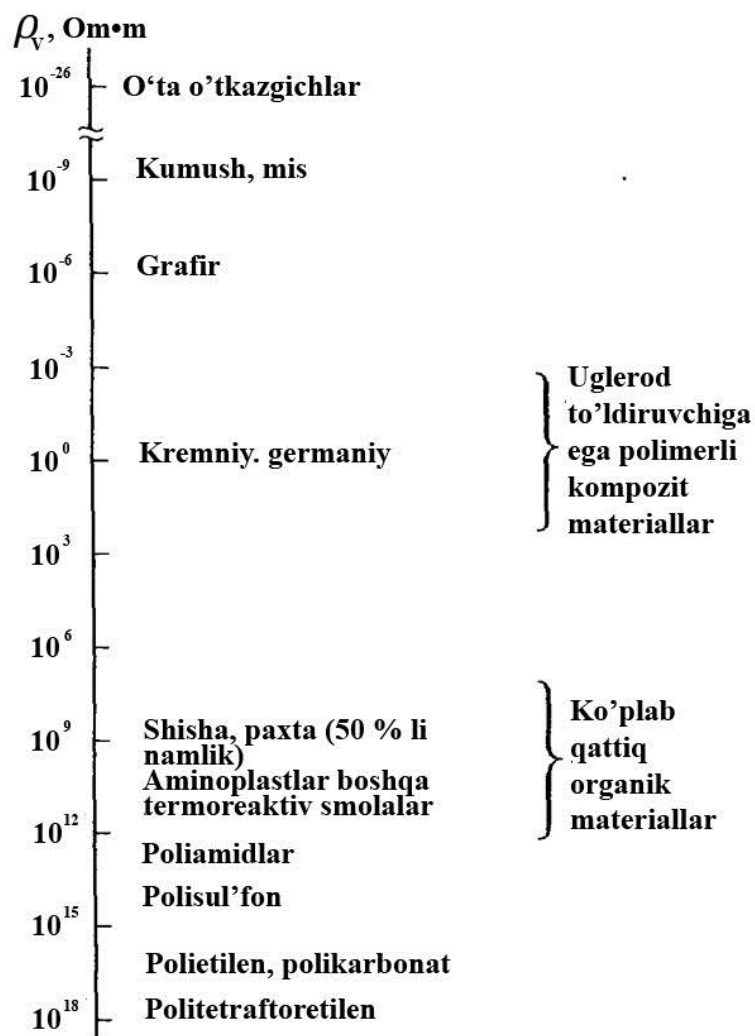
1.2-jadvalda bir qator ko'p uchraydigan KM tuzilmalari uchun ba'zi bir topologik xarakteristikalar keltirilgan.

1.2-jadval

Geterogen sistemalar geometrik tuzilmalari

Geometrik xarakteristikasi	Yo'nalganlik xarakteristikasi	O'lchamlar xarakteristikasi
Regulyar tuzilmalar		
Parallel qatlamlar	Kuchli anizotropiya	Ikki o'lchamli
Matritsada parallel tolalar	Kuchli anizotropiya	Bir o'lchamli
Matritsada sharsimon to'ldiruvchi	Kuchsiz anizotropiya	Uch o'lchamli
O'zaro kirishib ketgan karkaslar	Kuchsiz anizotropiya	Uch o'lchamli
Noregulyar tuzilmalar		
Matritsada xaotik yo'nalish olgan tolalar	Izotrop	Uch o'lchamli
Xaotik yo'nalgan tutashuvga ega tolalar	Izotrop	Uch o'lchamli
Matritsada ko'plab yo'nalishga ega tolalar	Anizotrop	Uch o'lchamli
Matritsada tasodifiy joylashgan sharsimon kirishmalar	Izotrop	Uch o'lchamli
Izomer poliedrlarni statistik aralashmasi	Izotrop	Uch o'lchamli

Quyidagi ordinatada esa, polimerlar, polimer materiallar, yarimo'tkazgichlar va metallarning hajmiy elektr qarshiligi ko'rsatilgan.



1.4. Kompozit materiallar uchun to'ldiruvchilar

Konstruksion maqsadda KM tayyorlash uchun to'ldirishning asosiy vazifasi kuchaygan polimer material hosil qilishdan iborat. Ya'ni, fizika-mexanik xossalari kompleks tarzda yaxshilangan material olish. Bunga erishish uchun tolasimon sinchlovchi to'ldiruvchilar yoki ingichka dispersli to'ldiruvchilar, qirqilgan shisha tolalar, ingichka metal tolalar va boshqalar kiritiladi.

Maxsus xossaga ega KM yaratishda to'ldiruvchini odatda materialga mexanik emas, balki boshqa, masalan elektrofizik xususiyat baxsh etadigan qilib kiritiladi.

Dastlabki o'tkazuvchan polimer materiallar olishda grafit yoki texnik uglerod bilan to'ldirilgan fenolformaldegid va bir

qator rezistorlar uchun ishlatiladigan termoreaktiv smolalar asosidagi kompozitlardan foydalanilgan.

Bulardan keyin texnik uglerod bilan to'ldirilgan dastlab tabiiy, so'ng sun'iy kauchuk asosli o'tkazuvchan elastomerlar yuzaga keldi. Hozirgi kunda polimer materialga maxsus elektrofizik xossani berish uchun turli-tuman tabiatga ega tolali yoki dispersli to'ldiruvchilardan foydalaniladi.

Dispers to'ldiruvchilar. Materialga maxsus elektrofizik xususiyat berish uchun foydalaniladigan dispers to'ldiruvchilarga qora qurum, grafit, metallar kukuni, ipsimon uzun qirqilgan tola va boshqalar kiritiladi. Magnit KM uchun ferritlar, segnetoelektrik KM uchun segnetoelektriklar kukuni (masalan, bariy titanati) kiritiladi. Hozirgi kunda ko'plab foydalanilayotgan yana bir dispers to'ldiruvchilar guruhiga dispers zarralar shaklidagi polimerlar kiradi.

Metallar kukuni. Polimerga metallar (Cu, Al, Ni, Zn, Au, Ag) kukuni kiritilganda yetarlicha yuqori elektr o'tkazuvchanlikka faqat ularning yuqori konsentratsiyalaridagina erishish mumkin. Chunki, zarralar sirti ko'p hollarda oksid parda bilan qoplanadi va zarralararo zaryad tashishga qarshilik ko'rsatadi. Undan tashqari, polimerning zichligidan metalning zichligi ko'p marta ortiq bo'lgani uchun kompozitni salmoqli darajada og'irlashtiradi. Bular hammasi shunga olib keladiki, bunday tur to'ldiruvchilar faqat alohida hollardagina qo'llanadi. Masalan, KMga magnit xossani berishda, elektronika sanoatida, detallarni kovsharlashdan qochish uchun qo'llaniladigan elektr o'tkazuvchan yelimlar tayyorlashda va hokazo.

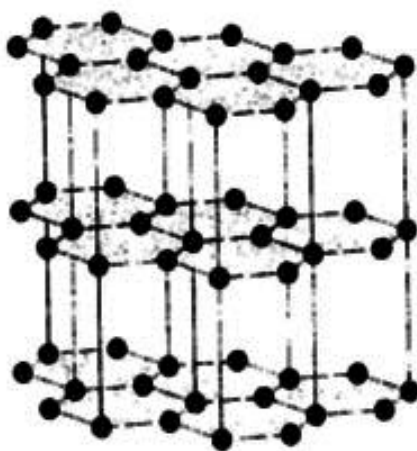
Bunday yelimlar tayyorlashda o'tkazuvchanlikni yetarli daraja-dagi qiymatiga erishish uchun kumush kolloidning ancha yuqori konsentratsiyali (massasi 70% gacha) qilib tayyorlanadi, bu esa bunday kleylar qo'llanish sohasini cheklaydi.

Aralashtirishni maxsus usullaridan foydalanish yoki metal zarralarini odatdagidan tashqari shaklini (tangasimon, bargsimon, tarmoqlashgan va hokazo) qo'llash, ularda ma'lum daraja-

dagi o'tkazuvchanlikni ta'minlaydigan konsentratsiyasini pasaytirishga olib keladi. Metal turiga, uning kimyoviy tozaligiga, shakliga va o'lchamiga qarab kukunlar narxi aniqlanadi.

1.5. Grafit

Ma'lumki, grafitning kristall panjarasi tekisliklar to'plamidan iborat bo'lib, ularning har birida uglerod atomlari tomonlari $1.418 \text{ \AA}$ bo'lgan muntazam oltiburchak setkasini hosil qiladi (1.9-rasm).



1.9-rasm. Grafit tuzilmasi (tuzilishi)

Qo'sh π - bog' tekisliklari orasidagi masofa anchayin katta ($3.35 \text{ \AA}$), shuning uchun tekisliklar bir-biri bilan nisbatan kuchsiz bog'langan va grafit osongina qatlamdan chiqa oladi. Grafitning zichligi $2 \div 2,1 \frac{\text{g}}{\text{sm}^3}$. Grafitning qatlamlari tekisligidagi elektr o'tkazuvchanligi metal xarakterga ega bo'lib $10^4 (\text{Om} \cdot \text{sm})^{-1}$ kattaligacha yetadi. Qatlamlarga perpendikulyar yo'nalishdagi elektr o'tkazuvchanligi kuchli darajada mono kristall tuzilmani mukammalligiga, aralashmalar borligiga va boshqa qator factorlarga bog'liq. Elektr o'tkazuvchanlik anizotropiyasi kattaligi keng oraliqda tebranadi: 250 dan $10^4 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ gacha. Elektr o'tkazuvchan to'ldiruvchi sifatida ishlatiladigan tabiiy grafit ko'p sonli amorf uglerodlari bo'lgan poli kristall tuzilmaga ega. Shuning uchun bunday grafitni elektr o'tkazuvchanligi katta emas. Undan

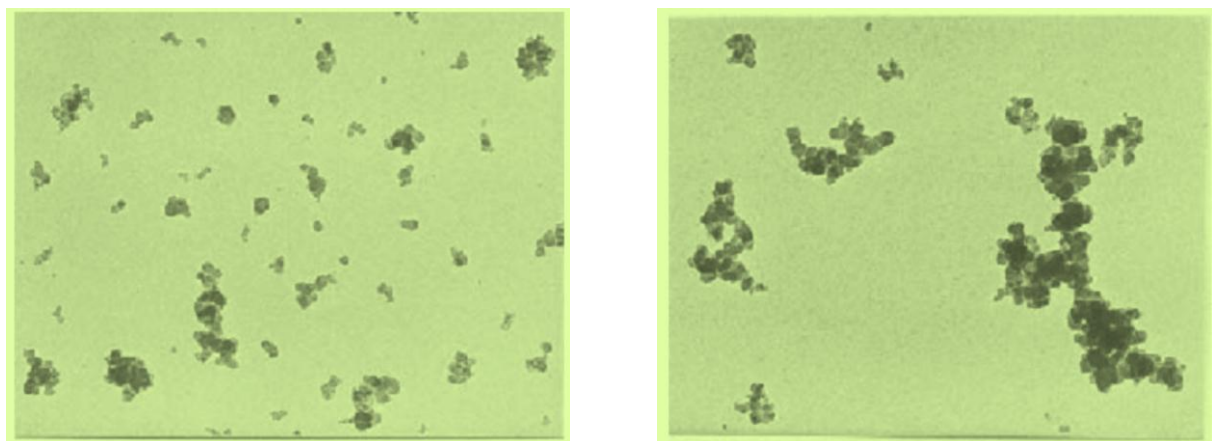
tashqari grafit zarralari zanjirli tuzilma hosil qilish qobiliyatiga ega emasligi sababli kompozitning elektr o'tkazuvchanligini orttirish uchun katta konsentratsiyali to'ldiruvchi kiritiladi. Bu esa, materialni fizik-mexanik xossalarini yomonlashtiradi.

Shu sabablarga ko'ra, tabiiy grafitga hatto u juda arzon bo'lsa ham oldinlari elektr o'tkazuvchan to'ldiruvchi sifatida qiziqish uyg'otmagan.

Lekin oxirgi vaqtlarda aniqlandiki, yangi to'ldirish usullaridan foydalanish bu nuqtai nazarni o'zgartirishi mumkin. Aniqlanishicha, grafitga grafit qatlamlarini hosil qiluvchi kuchli elektronlar akseptorlarini (SbF_5 , AsF_5) kiritilishi uning elektr o'tkazuvchanligini eng yaxshi o'tkazgich - misdan ham yuqori o'tkazuvchanlikka erishishiga olib keladi. Bunday birikmalardan elektr o'tkazuvchan to'ldiruvchi sifatida foydalanish ayrim hollarda o'ta qiziqarlidir.

Texnik uglerod (qurum). Elektr o'tkazuvchan to'ldiruvchi sifatida foydalaniladigan zarralar turning eng ko'pi bu qurum hisoblanadi. Qurum zarralarining rentgenografik tadqiqotlari ko'rsatadiki, u alohida uncha katta bo'lmagan kristall yacheykalardan tashkil topgan bo'lib, grafit tuzilishida qurilgan. Uglerod atomlarini qatlamda joylashishi xuddi grafitnikidek qatlamlararo, masofa esa, grafitdagidan katta. Parallel qatlamlarni sirtga chiqib turadigan uchlarida zarralar yuqoriroq energiyaga ega va natijada adsorbsion qobiliyati yuqori. Aynan shu bilan qurum zarralarining zanjirli tuzilma qila olishi va setkasimon tuzilma olish qobiliyati belgilanadi. Bu xossani qurumni tuzilmalanishi deb nomlanadi. Uning sirtidagi faol sohalarga uchuvchi komponentlar adsorbsiyalanishi mumkin (masalan, kislorod). Ularning mavjudligi qurumni tuzilmalanishini yomonlashtiradi va shu sababli qurumni elektr o'tkazuvchanligi uchuvchi moddalar konsentratsiyasi kamayishi bilan ortadi. Qurumni o'tkazuvchanligini belgilovchi boshqa omillardan biri, bu o'lchamlariga va g'ovakligiga bog'liq zarralarni solishtirma sirti kattaligidir.

Shunday qilib, elektr o'tkazuvchan to'ldiruvchi sifatida eng samarali texnik uglerod – qurum quyidagi xarakteristikalariga ega bo'lishi kerak: ya'ni katta solishtirma adsorbsion sirtga, yuqori g'ovaklikka, kichik o'lchamli zarraga, yengil uchuvchi kirishmalarni kamligiga va yuqori darajadagi tuzilmalanishga ega bo'lishi kerak (1.10-rasm).

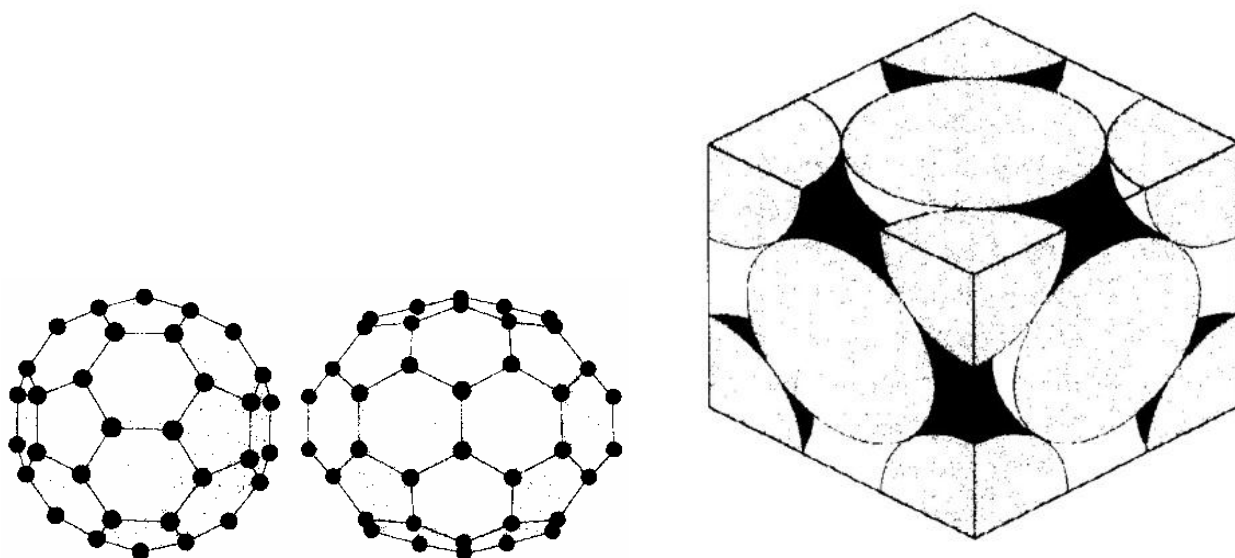


1.10-rasm. Past tuzilmali qurum (chapda) va Yuqori tuzilmali qurum (o'ngda)

Sanoatda chiqariladigan texnik uglerod zarrasining o'lchami 10 dan 300 nm gacha bo'ladi. Zichligi $\sim 2 \text{ g/sm}^3$, elektr o'tkazuvchanligi turli nav qurumlar uchun katta chegarada tebranadi. Eng ko'p tarqalgan qurum markasi 1 dan $100 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ oraliqda elektr o'tkazuvchanlikka ega. Elektr o'tkazuvchan material sifatida foydalanilgan qurum markasining narxi nisbatan arzon.

Fulleren va fulleritlar. Uglerodning ikkita allotropik modifikatsiyasi ma'lum: grafit va olmos. 1960-yillarda uglerodning uchinchi allotropik modifikatsiyasi mavjudligi e'lon qilindi. Uni karbin deyilib, uning tuzilmasi bir xildagi chiziqli zanjirlarni tartibli joylashishidan iborat. Dastlab karbinni uglerod atomlaridan iborat qandaydir polimer, va uni qat'iy aytganda kristall modda deb qarash mumkin emas, degan fikrlar ham bildirildi. Lekin uglerodli tuzilmalarga bo'lgan qiziqish so'ngani yo'q va 1973-yilda Bochvar va Galperinlar nazariy, 1985-yilda esa Kroto

xodimlari bilan tajribada 60 ta uglerod atomidan iborat barqaror molekula bo'la olishi mumkinligini ko'rsatib berishdi. Keyinchalik molekulada ko'proq yoki kamroq uglerod atomlari bo'lishi mumkinligini aniqlashdi. Lekin ulardan eng barqarori C_{60} va C_{70} (1.11-rasmga qarang). Yopiq sirt shaklidagi C_{60} va C_{70} va boshqa molekulalarni fullerenlar deb atay boshlashdi. Amerikalik kashfiyotchi va arxitektor Richard Fuller nomiga atab qo'yishdi. U 1954-yilda ko'p qirrali sirtlar fragmentlari ko'rinishidagi konstruksiyali qurilishga patent oldi va uni katta binolarni (sirk, ko'rgazmalar zali) tomini yopishda qo'lladi.



1.11-rasm. C_{60} va C_{70} uglerod atomlaridan hosil bo'lgan makromolekula – fulleren (chapda) va Fullerit kristalini yon markazlashgan elementar yacheykasi (o'ngda)

Uglerod atomi s^2p^3 elektron qobiqqa ega. Bunday qobiq qo'shni atomlar bilan besh va oltiburchaklar hosil qilishib, ulardan uglerod klasteri shakllanishi uchun ancha barqaror bog'ni ta'minlay oladi. C_{60} molekulani karkasi 12 ta muntazam beshburchak va 20 ta teng yonli bo'lmagan oltiburchaklardan tashkil topgan. Bu oltiburchaklarning uzun tomoni $1,44 \text{ \AA}$ va qisqa tomoni $1,39 \text{ \AA}$. Uglerod atomining koordinatalari soni fullerenda uchga teng. Har bir uglerod atomi C_{60} molekula sferik

sirtida joylashib ikkita bittalik va bitta ikkitalik bog'ga ega bo'ladi.

1990-yilda Kretchmer va Xuffman xodimlari bilan birinchi bo'lib C_{60} molekulasini, qattiq kristall hosil qilishi mumkinligini aniqlashdi (uglerodni yangi kristalli, allotropik modifikatsiyasi) va uni fullerit deb ataldi. C_{60} molekula fulleritda YoMK panjarada kristallanadi (1.11-rasm). Shu vaqtdan boshlab kimyogarlar va fiziklar o'rtasida uglerod klasteri va yopiq molekula tuzilmalarining fizik xossalarini va olish usullarini aniqlashga qaratilgan tadqiqotlar kuchayib ketdi. Natijada fullerit zichligi $1,7 \frac{g}{sm^3}$ ya'ni, bu uglerodning eng siyrak modifikatsiyalaridan biri bo'ldi. Fulleritlar yarim o'tkazgich bo'lib ularning ta'qiq zonasi kengligi 1,5 dan 1,95 eV gacha bo'ladi. Interkalyatsiyalab, ya'ni C_{60} panjaraning bo'shliqlariga atomlar kiritish yordamida fulleritda metal xususiyatlariga erishish mumkin. Interkallangan fullerit birikmalari asosida o'ta o'tkazuvchanlik aniqlangan. Hozirda C_{60} molekularini boshqa elementlar bilan sintez birikmalari olingan. Bunday birikmalarga *fulleridlar* deyiladi.

Grafitni elektr yoyida bug'lanishidan olinadigan fullerenlar turli sohadagi fan vakillari va inson faoliyati bo'limlari chorrahasida paydo bo'ldi. Ular fizikaga, kimyoga, matematikaga, biologiyaga, tibbiyot va arxitekturaga daxldor. Fullerenlarni, fulleridlarni, fulleritlarni texnikada, elektronikada, energetikada, mashinasozlikda qo'llanilishi ularni kelajagiga bo'lgan qiziqishni yanada orttirmoqda.

Bariyli titanat. Eng ko'p tarqalgan segnetoelektrik to'ldiruvchi, ya'ni spontan qutblanishga ega to'ldiruvchining birdan bir vakili bariy titanati ($BaTiO_3$) bo'lib, u titan angidridini va bariy karbonatini erigan qotishmasidan olinadi. U ko'kimtir yoki to'q sariq rangdagi kukun holida, kub, yoki sakkizqirrali shaklga ega kristall ko'rinishida ishlab chiqariladi. Bariy titanatining elektr o'tkazuvchanligi 10^{-11} – $10^{-13} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$, dielektrik singdiruvchanligi yuqori (2–3 marta) bo'lgan dielektrikdir. Uning zichligi 5,6-

5,9 g/sm³. Bariy titanati past dielektrik isrofga egaligi, yuqori dielektrik singdiruvchanligi va turg'un dielektrik xususiyatga egaligi bilan elektrotexnikada qo'llanadigan kompaundli epoksidlarda keng foydalaniladi.

Ferritlar. Ferritlarni olishda asosiy mahsulot temir oksidi (Fe₂O₃) hisoblanadi. Ferritlar tarkibiga kiruvchi va qattiqligini belgilovchi boshqa komponentalarga rux, marganets, strontsiy, qo'rg'oshin va boshqa materiallarning oksid va karbonatlari kiradi. Ferritlar zichligi 5-6 g/sm³. Magnit xossalari uni olinish shartlari, tuzilma defektliligi (g'ovak) va ferrit tarkibiga bog'liq.

Nanoo'lchamli to'ldiruvchilar. Oxirgi yillarda nanokompozitlar tayyorlash uchun qo'llanilayotgan o'lchamlari bir necha nanometr dan bir necha o'n nanometrli zarralardan iborat to'ldiruvchilar borgan sari muhim ahamiyat kasb etmoqda. Eng ko'p foydalanilayotgan nanoo'lchamli to'ldiruvchilar turkumiga quyidagilar kiradi:

- Montmorillonit asosida organik tuproqlar;
- Uglerodli nanotolalar;
- Uglerodli nanonaychalar [ko'p devorli, yupqa va bir devorli];
- Kremniy nanooksidi;
- Alyuminiy nanooksidi (Al₂O₃);
- Titan nanooksidi (TiO₂);
- Nanometalli zarralar.

Uzluksiz tolalar va to'qimalar. Elektrofizik xususiyatga ega KM olish uchun uglerodli, metalli va kompozitli tolalar ishlatiladi.

Uglerodli tolalar. Uglerodli tolalarni o'ziga xos ajoyib xossaga egaligi, uglerodni sanoatda foydalanish uchun yuqori istiqbolga egaligini aniqlaydi. Uglerodli tolalar xossalari dastlabki ashyoni ko'rinishiga, olinish shartiga, maxsus qo'shimcha ishlovlar va boshqa omillar bilan aniqlanadi.

Uglerodli tolalar olishdagi dastlabki materiallar bu organik tolalardir (poliakrilonitrilli va gidroselyulozali). Ularga maxsus termik ishlov berish orqali oksidlantirib va karbonlantirib uglerodni tolalari olinadi. Termik ishlovda haroratga bog'liq ravishda olinayotgan tolani mustahkamligi va elektr xossalari o'zgarishi mumkin.

Yuqori haroratli termik ishlovda organik toladan uglerodli tolaga o'tish amalda yangi fazoviy sozlangan to'r tuzilmasiga ega polimer hosil bo'lishi bilan ro'y beradi. Unda barcha polimer molekulalari bir-biri bilan o'zaro kimyoviy bog'langan bo'ladi. Bundan tashqari makromolekulada elektronlar taqsimoti xarakterida muhim o'zgarishlar ro'y beradi. Agar dastlabki tola dielektrikdan iborat bo'lsa, uglerodli tola aniq ifodalangan o'tkazgich bo'lib, uning elektr o'tkazuvchanligi $10^{-1}-10^2 \text{ OM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ darajada bo'ladi. Uglerodli tolani eng ajoyib xususiyatlaridan biri, bu uning zichligining kichikligidir, u 2 g/sm^3 qiymatga teng.

1.6. Metal tolalar

Metal polimerli kompozitlar tayyorlashda yuzaga keladigan ixtiyoriy talablarni qondira oladigan metal tolali to'ldiruvchilarni keng turlarini ishlab chiqarish sanoati hozirda mavjud.

Metal tolalarning afzallik tomoni shundaki, ular yuqori elektr o'tkazuvchanlikka ega, tolaning diametri va uzunligi bo'ylab bir jinsli, ko'ndalang kesimi shaklini va o'lchamlarini qat'iy nazorat qilish mumkin (u juda murakkab berilishi mumkin). Metal tolalarning kamchiligi esa, ular zichligini yuqoriligi va narxining balandligi. Metal tolalar xossalari dastlabki material va tayyorlash texnologiyasi bilan aniqlanadi.

Tola shakli, kesimining bir jinsliligi, sirtning notekisligi va uning tarkibi tola ishlab chiqarish texnologiyasi bilan aniqlanadi. Ularning kimyoviy, fizikaviy va mexanik xossalari amalda dastlabki material xossalaridan deyarli farq qilmaydi.

Tolani ishlab chiqarishda tolasimon qilib tortish jarayonidan tashqari, hozirgi kunda ko'plab yangi usullar qo'llaniladi. Galvanik usulda metallarni yotqizish, yoki taglikka bug' fazasidan metallarni purkash, noorganik birikmalarni ajratish, shakl berish va suspenziyalash kabi usullar qo'llanadi.

Odatiy to'qimachilikdagi qayta ishlov usuli yordamida metal tolalardan jgutlar, to'qimalar, iplar, noto'qima materiallar va to'qilgan va eshilgan mahsulotlar olinadi.

1.7. Kompozit tolalar

Keyingi yillarda tolalar tarkibiga anchagina miqdorda mineral to'ldiruvchilar kiritib modifikatsiyalash usuli tobora kengayib bormoqda (60 % gacha).

Bunday to'ldiruvchilar sifatida kalsiy karbonat, silikatlar (asbest, kaolin, talk), oksidlar va yuqori dispersli metal kukunlari, qurum, grafit va boshqalardan foydalaniladi.

Ma'lumki, ko'p mamlakatlarda polimerlarni to'ldirish usuli bilan uncha katta bo'lmagan hajmda maxsus vazifalar uchun tolalar chiqarishni yo'lga qo'yilgan. Masalan, termo va xemo-barqaror, yonmaydigan, elektr o'tkazuvchan, magnit va boshqalar.

Bu usul yaqin yillarda kimyoviy tolani modifikatsiyalashni asosiy usullaridan bo'lib qolishi mumkin. Tola hosil qiluvchi barcha mavjud texnologik qurilmalar yordamida hozirgi kunda polimerlarni to'ldirish usuli orqali modifikatsiyalash mumkin. Bunday usul bilan olingan tolani o'zi kompozit material hisoblanadi.

To'ldiruvchi miqdori yuqori bo'lgan tolani olish uchun to'ldiruvchini polimer bilan to'la aralashtiriladi, yoki to'ldiruvchini polimerlanishga qadar monomerga kiritilib, yuqori to'ldirilgan kompozit tayyorlanadi. To'ldirilgan polimerlardan tola shakliga oddiy usullar bilan o'tkaziladi. Kompozit tola

tayyorlashda asosan ho'l yoki quruq shakl berish yoki erigan polimerdan iplar olinadi.

Ho'l shakllash usulida yuqori to'ldirilgan tola olish ikkita texnologik jarayonni o'z ichiga oladi: cho'zilishga tayyor eritma tayyorlash va to'ldirilgan eritmada ip shakliga o'tkazish.

Quruq shakllash bilan asosan elektr o'tkazuvchan iplar olinadi. Bu usulni mohiyati shundaki, polimer asosga (substrat) ixtiyoriy klassik usul bilan (eritmaga botirish, shimdirish, purkash va hokazolar bilan) sovuq yoki issiqda qotadigan elektr o'tkazuvchan laklarni, pastalarni, yuqori to'ldirilgan polimer eritmasini qoplash bilan olinadi. Elektr o'tkazuvchan qoplamani surtish uchun maxsus surtalayotgan qatlam qalinligini boshqaradigan fil'yerdan foydalaniladi. Parda hosil qiluvchi component sifatida qurum, grafit, metal kukunlari bo'lgan termoplastik va termo-reaktiv smolalardan foydalaniladi (epoksidli, fenolformaldegidli, organikali kremniy, poliuretanli va boshqalardan). Polimer eritmasidan iplar olish uchun to'ldiruvchini tayyor polimerga bevosita polimerni tola yoki monomerga shakl berishdan oldin polimerlanish davrida kiritiladi.

Shuningdek, qobiq yadro turidagi bikomponentli iplar olish usullarini yoritgan qator ishlar ma'lum. Shunday usul bilan metal to'ldirilgan iplar PE (polietilen), PA (poliamid) va ularni sopolimerlari asosida olingan. To'ldiruvchi sifatida yuqori dispersli titan, alyuminiy, mis, kumush, oltin, ruh va boshqa metal kukunlari qo'llaniladi.

1.8. Kompozit materiallar uchun polimer matritsalar

Konstruksion maqsadlarga mo'ljallangan KM yaratishda polimer matritsaning asosiy vazifasi tolalar vazifasini moslashtirish, tolalar orasida zo'riqishni tekis taqsimlanishini ta'minlash va ular sirtini shikastlanishlardan himoya qilishdan iborat. Shuning uchun bog'lovchilarga (matritsalariga) konstruksion plastinalar uchun quyidagi talablar qo'yiladi.

To'ldiruvchi sirtiga yaxshi adgeziya bo'lishi, yuqori mustahkamlik va bir qator boshqa xossalari berishi kerakki, ular KM olishda texnologik jarayonlarni o'tkazishga, ya'ni sinchlovchi elementlarni shimdirish uchun zaruriy darajadagi yopishqoqlikka, dispers to'ldiruvchilar bilan aralashtirishga, mahsulotni tayyorlashdagi issiqlikka chidamlilikka va boshqalarga imkon bersin.

Boshqacha xossali KM olishda matritsa sifatida termo- va reaktoplastlardan foydalaniladi, bunda mexanik mustahkamlik masalalari ko'plab hollarda hal etuvchi hisoblanmaydi. Qator hollarda mustahkamlik nuqtai nazaridan qabul qilinishi mumkin bo'lgan matritsa penoplastlar bo'lishi mumkin. Matritsa va to'ldiruvchilarning issiqlik kengayish koeffitsiyentlari orasida katta farq bo'lsa, konstruksion kompozitlardan farqli ravishda ularni mumkin bo'lmaydigan hol deb qaramasa ham bo'ladi. Undan tashqari u zaruriy bo'lgan elektr xossalarini haroratga bog'lanishini ta'minlaydi.

Polimer matritsani tanlashda birinchi o'rindagi vazifalar qatoriga undagi to'ldiruvchi zarralar taqsimotini aniqlovchi parametrlar, yuqorida aytganimizdek texnologik xarakterdagi mulohazalar (adgeziya, issiqlik barqarorligi), hamda turli jism elektr xossalarini haroratli bog'lanishiga ta'sir etuvchi fazaviy o'tishlarining borligi kiritiladi.

1.9. Kompozit materiallar olish usullari

Polimer kompozit materiallarni olish usuli haqidagi masala doim bir vaqtning o'zida kerakli komponentalarni tanlash va unga mos texnologiyalarni qo'llashni topishdan iborat, chunki texnologiya ham, KM komponentalari ham o'zaro bog'liq.

Tolali to'ldiruvchilardan foydalanilganda ma'lumki, mahsulot olish jarayoni KM tayyorlash jarayoni bilan moslashtirilgan bo'ladi. Uglerod tolasidan maxsus shaklga solingan mato yoki to'qimani suyuq bog'lovchi- matritsaga solinadi. Keyin turli

usullarda hosil qilinadigan past bosimlarda yoki bosimsiz ma'lum harorat sistemasida qotish jarayoni ro'y beradi.

Formalash usuli (shakl berish) – ugleplastiklar olishda asosiy-lardan biri bo'lib, u turli-tuman texnologik shakllarni o'z ichiga oladi. Sinchlangan plastiklardan (masalan naycha) ba'zi bir ko'rinishdagi mahsulotlarni olishdagi boshqa bir usul, bu maxsulotni uzluksiz o'rashdan iborat. Ularda iplar, to'qima va to'g'rilagichlardan foydalaniladi. O'ramdan bo'shab, ular suyuq matritsali vannadan o'tib namlanadi va aylanadigan metal o'zakka o'raladi. Shunday qilib aytish kerakki, sinchlangan KM tayyorlash texnologiyasi usullari mahsulot shakliga, to'ldiruvchi turiga va bog'lovchiga (matritsa) bog'liq. Yuqorida ko'rsatilgan usullardan tashqari yana vakuum kontaktli, markazdan qochma, qo'lda shakl berish va boshqa usullar ham qo'llaniladi. Oxirgi bosqich – qotish. Uning sharti tanlangan bog'lovchi turi bilan aniqlanadi (sovuq va radiatsion kimyoviy qotishma, yuqori chastotali qizdirish va boshqalar).

Termoplastik polimerlar asosida KMni to'ldirishda polimerlar kukunini aralashtirib yoki ular granulalarini plastmassalarni odatdagi ishlovi usullari bilan aralashtirib olinadi (presslash, bosim ostida quyish, ekstruziya (vallarga o'rash) va boshqalar).

Uzluksiz tolalar bilan sinchlangan yoki chiziqli termoplastik polimerlar to'qimasi bilan sinchlangan materiallar hali keng qo'llanishga o'tmadi. Chunki, suyuq bog'lovchilarga yaraydigan usulni termoplastlar uchun qo'llab bo'lmaydi. Ular suyuq yopishqoq holatga nisbatan yuqori haroratlarda o'tadi. Shu nuqtai nazardan uglerod tolasi asosidagi to'qimalar bilan sinchlangan termoplastlar olishni shimdirilmaydigan usuli qiziqarlidir. U uglerodli va sintetik tolani birgalikda to'qishga asoslangan. Olinadigan to'qima ip ko'rinishidagi termoplastik bog'lovchini uglerod bilan eshilgani bo'ladi.

Olingan to'qima ixtiyoriy shaklda tayyorlashga moyil bo'ladi. Organik tolani bosim ostida yoki tutashuv ostida erish haroratidan yuqoriroq haroratda qizdirilsa, u o'z tuzilmasini yo'qotib, suyuq

bog'lovchi holatiga o'tadi. Sovitishda bog'lovchini qattiqlanishi yoki kristallanishi ro'y beradi va natijada monolit kompozit hosil bo'ladi.

Termoplastdan bunday usulda KM olishning afzalligi shundaki, sinchlovchi to'ldiruvchiga ixtiyoriy yo'nalish berish mumkin. Bu esa, termoplast asosida faqat izotrop bo'lmay, balki anizotrop plastiklar ham olish imkonini beradi. Boshqa afzalligi esa, termoplastga odatdagi usullar bilan kiritiladigan to'ldiruvchi miqdori bu usulda ancha yuqori bo'lishidir.

Adabiyotlarda berilgan miqdordagi to'ldiruvchisi bo'lgan materialni elektr o'tkazuvchanligini orttirishni yangi texnologik usullarini ishlab chiqishga bag'ishlangan ishlar talaygina. Ular ichida e'tiborni tortadigan usullar magnit va elektr maydonda ishlov berish, yuqori chastotali va impulsli, hamda uchqun razryadli ishlovlar berishdir.

Solishtirma qarshilikni anchagina pasaytirishga binar to'ldiruvchilar kombinatsiyasini qo'llash bilan, ya'ni yuqori dispersli o'tkazuvchan to'ldiruvchi va dag'al dispersli (o'tkazmaydigan va o'tkazuvchan) to'ldiruvchilar aralashmasi orqali erishiladi.

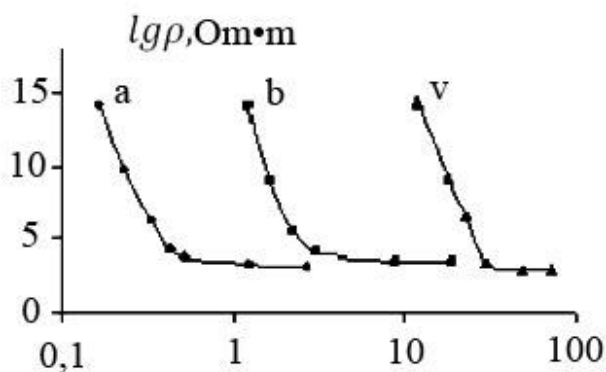
Termoplast asosidagi o'tkazuvchan KM yaratish sohasida erishilgan yutuqlar bir komponentali matritsa o'rniga o'zaro mos kelmaydigan polimerlar aralashmasidan foydalanish bilan bog'lanadi. Yangi istiqbolli usullardan biri polimerlanishda to'ldirish usulidir. Unda to'ldiruvchi zarrasi qo'shilgan holda monomerdan polimer sintezlanadi. Uning sirtiga oldindan katalizator surtiladi va polimerlanish jarayoni bevosita to'ldiruvchi zarrasi sirtidan boshlanadi. Shunday binar to'ldiruvchilar kombinatsiyasini qo'llash bilan, ya'ni yuqori dispersli o'tkazuvchan to'ldiruvchi va dag'al dispersli (o'tkazuvchan va o'tkazmaydigan) to'ldiruvchini matritsa bilan jips tutashuvi orqali ancha tekis taqsimlanishiga erishiladi. Istiqbolli usullardan yana biri, polimerlarni metallar bilan to'ldirishdir. Bunda to'ldiruvchi zarrasi polimer qo'shilgan holda shakl oladi. Bu usul tuzlarni oqimga qarshi diffuziya usuli

bilan metallar va ular tuzlarini tiklashga va bevosita polimer matritsada tiklovchi bo'lishiga asoslangan. Matritsa sifatida suvda bo'kadigan polimer (PVS), yoki g'ovak polimer, masalan, kreyzin mexanizmi bo'yicha shakllangan g'ovakli tuzilmali polimer olinadi. Bu usul polimerni fizik faol suyuq muhit mavjudligida sovuqda tortib olish bilan amalga oshiriladi. Bunda polimerda plastik deformatsiyalangan polimerning maxsus zonalar kreyzlar, ya'ni yo'nalgan makromolekulalarning fibrillari bilan ajratilgan mikrog'ovaklar hosil bo'ladi. Mikrokovaklar tuzilmasi va miqdori deformatsiya rejimiga, haroratga va boshqa omillarga bog'liq.

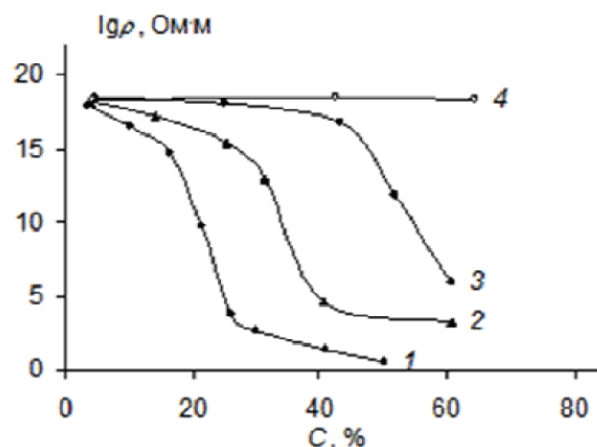
Yangi usul matritsadagi to'ldiruvchi miqdorini, to'ldiruvchi zarralari taqsimoti xarakterini va ular o'lchamlarini boshqarish imkonini beradi.

KMning oxirgi xossalari foydalanilgan to'ldiruvchi turiga, olinish usuliga juda kuchli bog'liqligi 1.12 va 1.13-rasmlarda yaxshi ko'rsatilgan a) kukunsimon polimer bilan qurum aralashmasini siqib, b) sharli tegirmonda qurumni toluoldagi polimer eritmasi bilan bug'lantirib, parda olib, so'ng pardani maydalab siqiladi. v) qizdirilgan baraban vallari orasidan qurum va polimer aralashmasini o'tkazib, ya'ni kalandrlab, mahsulotni maydalab siqiladi.

Birinchi holda 1.12-rasmdagi kabi tuzilmalangan sistema hosil bo'ladi (a variant). Erigan modda bilan, qurumni aralashtirish yuqori tuzilmali qurum agregat (tuzilma)larni maydalashga yordamlashgani uchun oqim chegarasi ancha kattalashadi (v variant). Eritmada aralashtirish (b variant) evaziga KM hajmida qurumli agregatlarni bir tekis taqsimlanishiga erishiladi.



1.12- rasm. Polistrol- qurum kompozitini turli usullarda olingan hajmiy solishtirma qarshiligini konsentratsiyaga bog'liqligi.



1.13- rasm. Polietilen asosli kompozitlarni hajmiy solishtirma qarshiligini elektr o'tkazuvchan to'ldiruvchilar konsentratsiyasiga bog'lanishi: 1- atsetelinli qurum, 2- grafit, 3- alyuminiy upasi, 4- ruh changi.

Polimer matritsada to'ldiruvchini taqsimlanish xarakteri, ko'proq polimer matritsada to'ldiruvchini individual zarrachalari bilan polimer muhit chegarasi orasidagi o'zaro ta'sir bilan aniqlanadi.

Adabiyotlarda qaraladigan termodinamik model polimer-to'ldiruvchi sistemani eng energetik qulay vaziyatlarda bo'lishini hisoblashga asoslangan. Bunda oqim chegarasi kattaligi albatta oqim chegarasi nazariyasi va effektiv muhit nazariyalari bashorat qilgan oqim chegarasi kattaligi bilan mos kelmaydi (kelgusida ko'rib o'tiladi). Modellarda polimer va to'ldiruvchi aralashmasini to'la fazalararo ozod energiyasi g^* aniqlanadi. Zanjirli tuzilma hosil bo'lish jarayoniga ta'sir etuvchi boshqa parametrlardan biri sifatida erigan polimer yopishqoqligi va to'ldiruvchi zarrasi diametri ekanligi ko'rsatilgan. Tajriba natijalarini ko'rsatishicha, to'ldiruvchi zarrasi o'lchamlari kichiklashsa, zanjirli tuzilma hosil bo'lish ehtimolligi ortar ekan.

Oqim chegarasini hisoblovchi oxirgi tenglama quyidagi ko'rinishda:

$$\frac{1 - v_f^*}{v_f^*} = \frac{3}{g^* d} \left[(\gamma_f + \gamma_m - 2\sqrt{\gamma_m \gamma_f}) \left(1 - \exp\left(-\frac{ct}{\eta}\right) \right) + K_0 \exp\left(-\frac{ct}{\eta}\right) \right]$$

Bu yerda γ_m va γ_f – to'ldiruvchi va matritsa zarralarini sirt tarangligi, η – kompozit tayyorlash jarayonidagi shartlarga mos keluvchi polimer matritsa yopishqoqligi, d – to'ldiruvchi zarra diametri, t – ikkita komponentalarni aralashtirish vaqti, K_0 – aralashtirish boshlangan momentdagi fazalararo ozod energiya (uning qiymati tajribadan aniqlanadi), c – o'zgarish tezligi doimiysi, g^* tajribadan olinadi.

Vessling modelida zanjirli tuzilma hosil bo'lish jarayoni nomuvozanatli termodinamika asosida qarab o'tiladi. To'ldiruvchi polimer eritmasida notekis joylashadi va to'ldiruvchining agloromeratlari ham, alohida zarralari ham polimer qatlamlari bilan o'ralgan. Zarralar ko'chishi tufayli polimer qatlamlar buziladi va zarralararo yoki agloromeratlararo elektr tutashuv hosil bo'ladi, natijada uch o'lchamli o'tkazuvchan karkas yoki zanjirli tuzilmalar hosil bo'ladi. Buning uchun yetarli bo'lgan to'ldiruvchining minimal konsentratsiyasi quyidagi ifoda bilan berilishi ko'rsatib o'tilgan

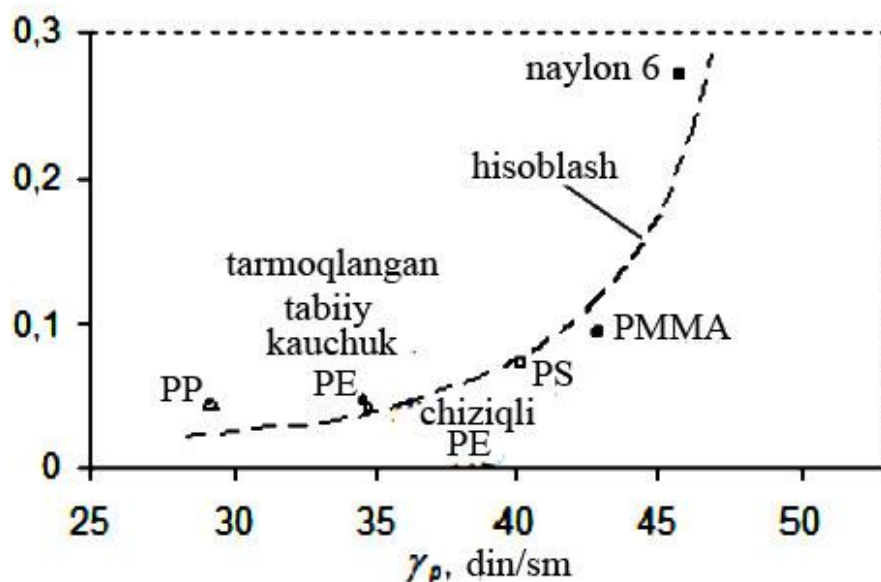
$$v_f = \frac{0.64(1 - c)\Phi_0}{\Phi_c} \left[\frac{x}{(\sqrt{\gamma_f} + \sqrt{\gamma_m})^2} + y \right]$$

Bu yerda $(1-c)$ – xona haroratida polimer matritsadagi amorf qismining hajmiy ulushi, x – polimerni molekulyar massasiga bog'liq bo'lgan kattalik, y – doimiy kattalik (o'zgarmas), Φ_c , Φ_0 – zarralar sirtida adsorbsiyalangan polimer qatlamlar borligini hisobga oluvchi koeffitsiyentlar.

Kompozit olish paytida, erigan polimerda yoki monomerda to'ldiruvchi zarralari suspenziyasi hosil bo'ladi. Chunki namuna tayyorlashda polimerlar siljish deformatsiyasiga uchraydi va natijada zarralar qayta taqsimlanadi. Klasterlar hamda o'tkazuvchan zanjirlar hosil bo'lishi dinamik jarayon hisoblanadi. Masalan, buni bir holatda aks etishini ko'rsak, bitta to'ldiruvchi

uchun oqim chegarasi polimer sirt tarangligiga γ_p bog'liq bo'ladi. Ya'ni γ_p ortishi bilan ortadi, chunki γ_p kamayishi klasterlarni hosil bo'lishiga sharoit yaratadi. Ikkinchi tomondan polimer eritmasi yopishqoqligi η zarralarni kichik yoki katta koagulyatsiyasiga turlicha ta'sir qiladi. Birinchisida yordam bersa, ikkinchisida uni qiyinlashtiradi. Bu hol tajribada ham tasdiqlanadi. η ortishi bilan oqim chegarasi qiymati qurum to'ldirilgan termoplastlarda ortadi va kalta uglerod tolalari bilan to'ldirilgan to'rsimon polimerlarda pasayadi. Aytish kerakki, bu xulosalar sferik shakldagi zarralar uchun o'rinli bo'ladigan Deryagin-Landau va Fervey va Overbek tomonidan rivojlantirilgan kolloid eritmalar barqarorligi nazariyasi asosida qilingan.

Real sistemalarda cheksiz klasterlar hosil bo'lish jarayonini to'laroq tushunish uchun zarralarni nosferik shakllarini va ko'p zarralarda o'zaro ta'sirni hisobga olish kerak. 1.14-rasmda polimer va to'ldiruvchi aralashmasi konsentratsiyasini fazalararo ozod energiyasi g^* ga bog'lanishi ko'rsatilgan.

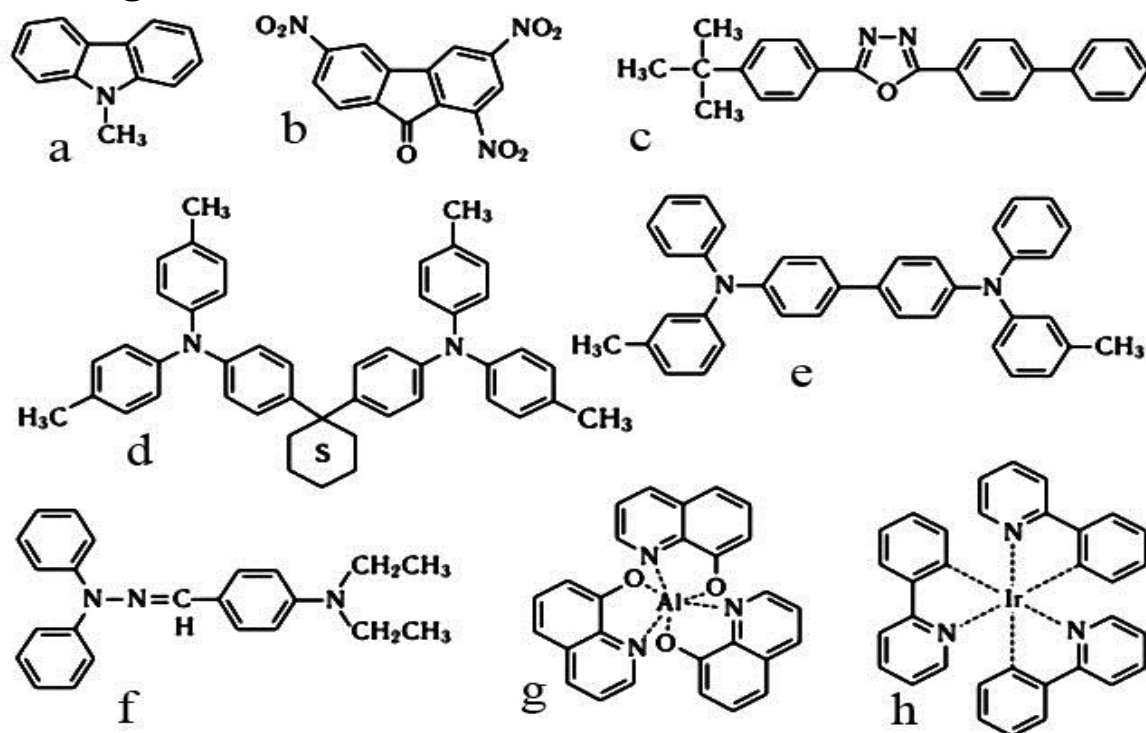


1.14-rasm. Qurum kritik konsentratsiyasini polimer sirt tarangligi kattaligi γ_p ga bog'lanishi. Punktr – hisoblashlar bog'lanishi.

1.10. Molekulyar kompozitlar

Yarim o'tkazgichli polimerlar uchun, ko'p hollarda molekula ko'rinishidagi turli qo'shimchalardan foydalaniladi, ularni to'ldiruvchi sifatida ham qarash mumkin. Shunday usulda olingan materiallar molekulyar kompozitlar deb ataladi. Molekulyar qo'shimchalar turlicha funksiyalarni bajaradi. Masalan, zaryadlar markazlari transporti, asosiy tashuvchilar generatsiyasi uchun zaryadlar ko'chish markazlari va foto-emissiyali elektron va kovaklar rekombinatsiyasi markazlari vazifasini bajaradi.

1.15-rasmda molekulyar kuchaytirilgan polimerlarda tashuvchilar transportiga yordamlashuvchi molekulyar qo'shimchalar tasvirlangan.



1.15-rasm. Molekulyar kuchaytirilgan polimerlarda tashuvchilar transportiga yordamlashuvchi molekulyar qo'shimchalar:

1-N- metilkarbazol (mCbz) (a), 1,1-bis (di-4-tolilaminofenil)- siklogeksan (TAPS) (d), N,N—difenil-N,N--bis(3-metilfenil)-[1,1' - bifenil] - 4,4' - diamin (TPD) (e) va p- dietilgaminobenzaldegid-1,1- difenilgidrazon (DEH) (f). Elektronlar transportini ta'minlashda quyidagi molekulalar misol bo'lishi mumkin (4-t-butilfenil -5-bifenil) 1,3,4-oksadiazol (PBD) (c), 8- alyuminiy gidroksixinolin (Alq3) (g) va faktris (2-fenilpiridin) iridiy (Ir(ppy)3) (h).

1.11. Nanokompozitlar

To'ldiruvchi zarralari o'lchami 100 nm dan kichik bo'lgan kompozitlar nanokompozitlar hisoblanadi va ular o'ta imkoniyati keng material hisoblanadi. Ularning makro va mikrokompozitlardan asosiy farqi matritsa bo'limida to'ldiruvchi solishtirma yuzasini o'ta kattaligida, fazalararo chegarada katta hajmiy ulushga egaligi va to'ldiruvchi zarralari orasidagi o'rtacha masofani kichikligidir.

Jadvalda umumiy atomlar soni, sirtiy atomlar soni, ularni turli o'lchamdagi kubik shakldagi kristall zarrachalarga nisbati keltirilgan (oddiy kub panjara uchun panjara doimiysi 0,5 nm).

1.3-jadval

Kub qirradi uzunligi nm	Zarrachadagi atomlar soni N	Sirtiy atomlar soni N_s	N_s/N
5	10^3	490	0,49
50	10^6	$5,9 \times 10^4$	0,059
500	10^9	6×10^6	6×10^{-3}
5000	10^{12}	6×10^8	6×10^{-4}

Ko'rinadiki, zarra o'lchami kichiklashishi bilan sirtiy atomlar ulushi keskin ortadi.

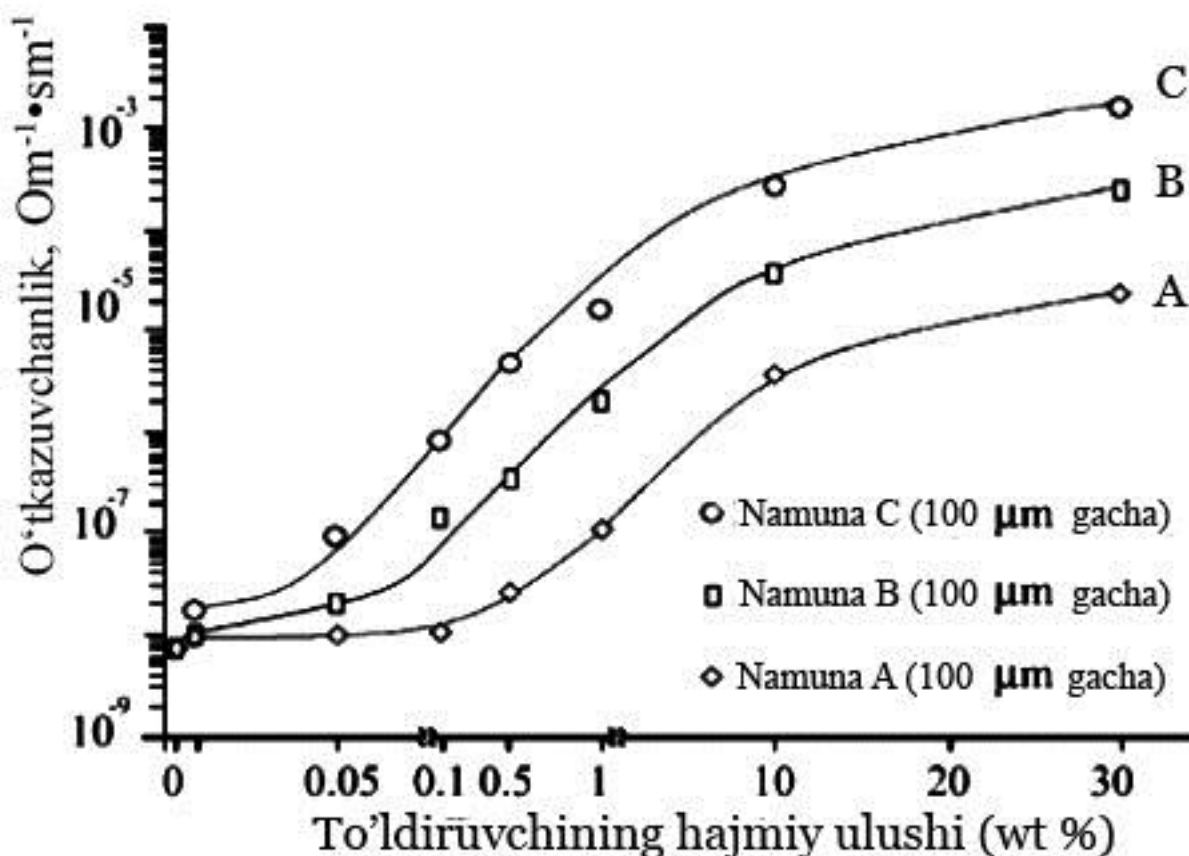
Zarralarni maydalaganda zarralar solishtirma sirti o'zaro o'xshash holda o'zgaradi.

1.4-jadval

Kub qirradi uzunligi mkm	Hajmda zarralar soni 1sm^3	Solishtirma sirt, sm^2/sm^3
10^4	1	6
10^3	10^3	6×10
1	10^{12}	6×10^4
10^{-3}	10^{21}	6×10^7

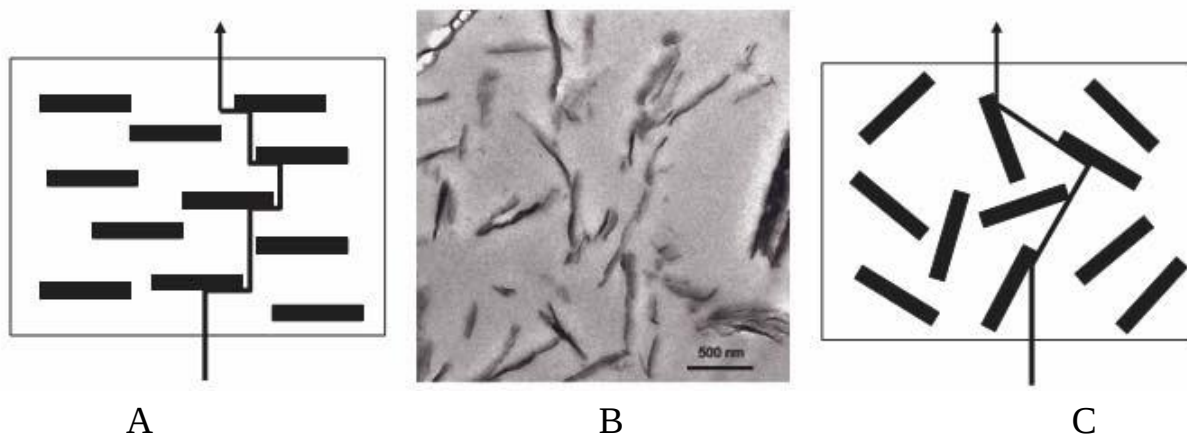
Nanonaycha uzunligi yuz mkm gacha, diametri 5-50 nm ga boradi, lekin nanonaychaning real shakli ideal tuzilmadan uzoq bo'lishi ko'p uchraydi.

Uglerodli nanonaychalarni shakl koeffitsiyentlari yuqoriligi evaziga elektr o'tkazuvchan to'ldiruvchi sifatida samarali bo'ladi (1.17-rasm).



1.17-rasm. KM poli (3- oktiltiofen)- nanonaycha elektr o'tkazuvchanligini to'ldiruvchi konsentratsiyasiga (turli nanonaycha namunalar uchun) bog'lanishi. Namunalar tuzilishi 1.18-rasmda keltirilgan.

Qatlamli alyumosilikatlar to'siqli nanokompozitlarda keng qo'llaniladi. Ular gazlar uchun va quyimolekulyar suyuqliklar uchun kirib bora olish koeffitsiyentini kichikligi bilan ifodalaniadi. To'ldiruvchi zarrasi plastinali shaklga ega va gaz molekullari to'siqli nanomaterial pardasi orasidan o'tishi uchun uzun egri bugri yo'llarni bosib o'tishi zarur (1.18-rasm).



1.18-rasm. Qatlamli alyumosilikatlar to'siqlari.

Kirib borish ko'effitsiyenti P_c quyidagiga teng:

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{\phi_m}{1 + \frac{\alpha \phi_f}{2}}$$

Bu yerda P_m - matritsani kirituvchanlik ko'effitsiyenti, ϕ_f - to'ldiruvchining hajmiy ulushi, α - to'ldiruvchi zarrani shakl ko'effitsiyenti, ϕ_m - matritsa hajmiy ulushi.

Bu holda talab etilgan samaraga erishish uchun to'ldiruvchini ko'p bo'lmagan konsentratsiyasi zarur.

1.12. Polimerli nanokompozitlarni olish usuli

Nanozarrani yuqori sirt energiyasi va kichik o'lchamlari odatdagi aralashtirish usullarini modifikatsiyalashni va turli cheklashlarni bosib o'ta oladigan maxsus moslashtirilgan ishlanmalarni talab etadi:

- Eritmada aralashtirish nanonaychalarni samarali dezagregatsiyasini ta'minlaydi. Lekin bu usulni erimaydigan polimerlar uchun qo'llab bo'lmaydi.

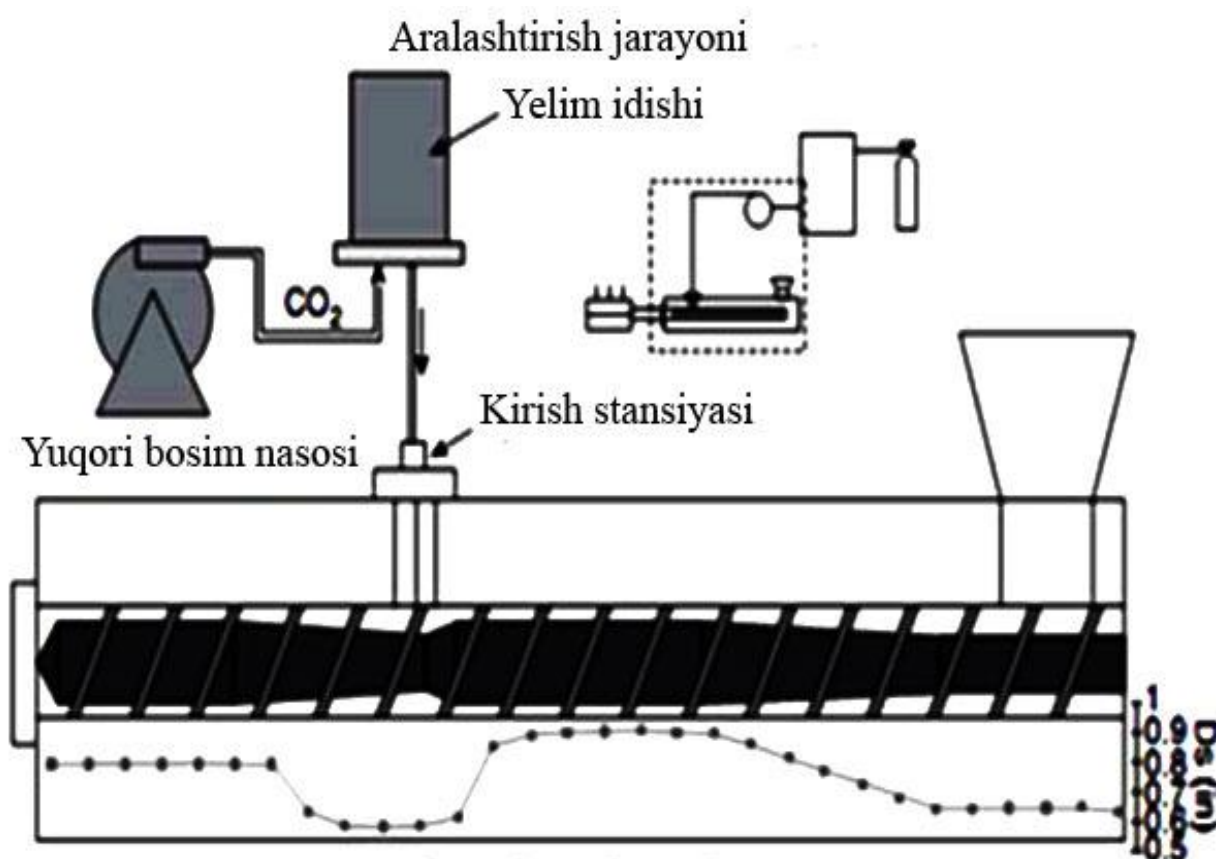
- Ergan holatda aralashtirish samarasiz bo'ladi. Chunki, nanozarralar agregatlarini buzib yuboradi, lekin katta masshtabli ishlab chiqarishda eng qo'l keladigani hisoblanadi.

– *In situ* polimerlash qator hollarda talab etiladigan to'ldiruvchi va matritsani kuchli o'zaro ta'sirini ta'minlaydi.

– Termoaktiv matritsadan foydalanish eritmada aralashtirishga o'xshash bo'ladi.

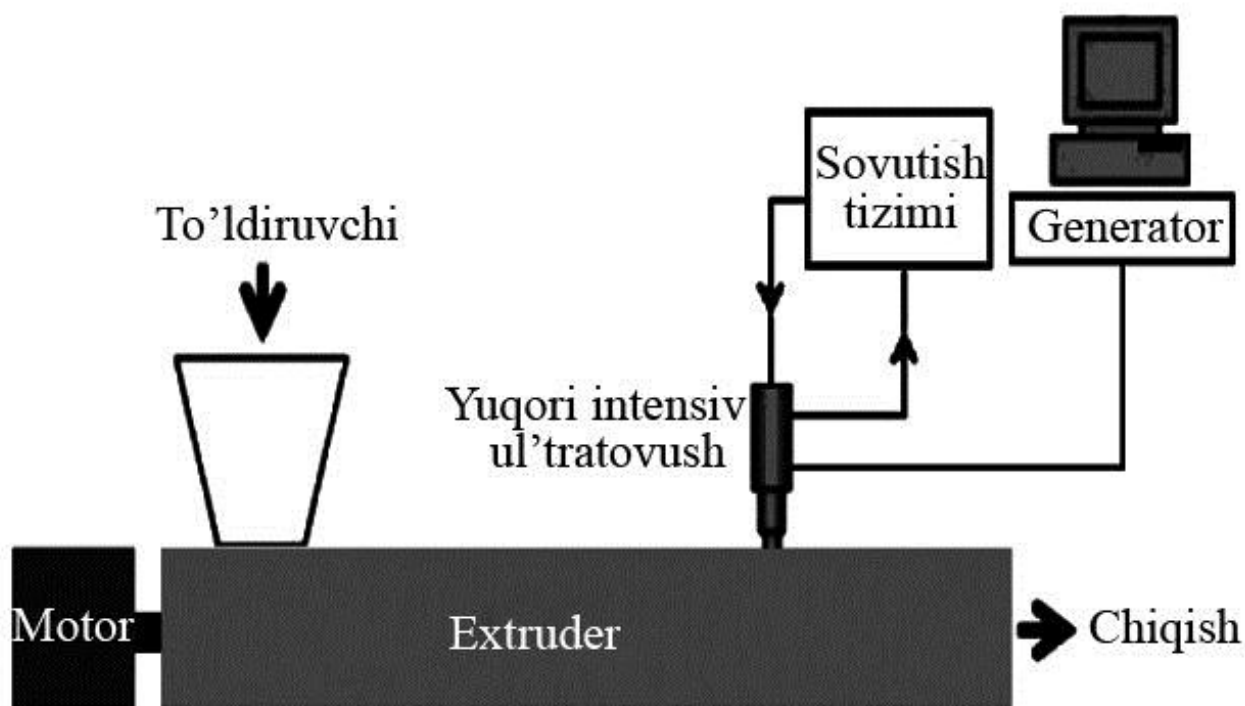
– Elektrli shakllantirish ip va tola olish imkonini beradi.

Qator hollarda modifikatsiyalash va odatiy aralashtirish usullarini intensivlashtirish istalgan natijaga erishishni ta'minlaydi. Masalan, o'ta kritik (CO_2) suyuqlikni ekstruderda ishlatilishi erigan suyuqlik yopishqoqligini pasaytiradi va to'ldiruvchini samarali disperslaydi (1.19-rasm).



1.19-rasm. Kritik suyuqlikni ekstruderlab aralashtiruvchi qurilma.

Shunga o'xshash natijaga, ekstruziya jarayoniga ultratovushli tezlashtirish bilan ham erishish mumkin (1.20-rasm).

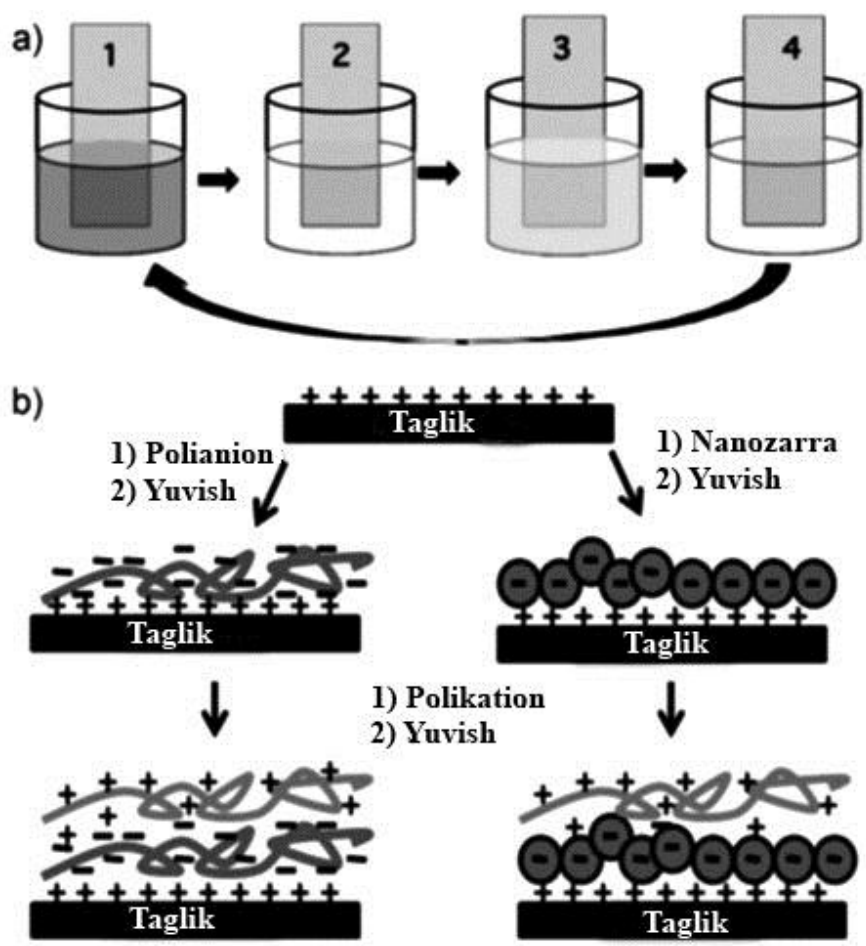


1.20-rasm. Ekstruziya jarayonini ultratovushdan foydalanib hosil qilinishi.

Qatlamli silikatlarni yanada to'laroq eksfoliatsiyasi (elementar qatlamlarga ajratish) uchun erigan holdagi moddaga suv va polimer material qo'shishdan foydalaniladi.

Nanokompozitlar shakllashni yangi usullari orasida qatlam-ma – qatlam usulini ta'kidlash kerak. Uni chizmasi 1.21-rasmda keltirilgan.

Bo'ktirish usuli polimerni yupqa sirtiy qatlamiga nanonaychalarni kiritish uchun foydalaniladi, u antistatik xossa berish va darzlanish barqarorlikni ko'tarish uchun kiritiladi. Shunday usulda Kevlar tolasi ko'p devorli nanonaycha suspenziyasida tetragidrofuranda bo'ktirib ishlov berilgan. Har ikki holda jarayonni ultratovush ta'sirida tezlashtirilgan.



1.21-rasm. Nanokompozitlar qatlamini hosil qilish.

I bobga doir savollar

1. “Polimer” tushunchasiga izoh bering.
2. Polimerizatsiya darajasi qanday xarakterlanadi?
3. Polimerizatsiya monomeri polikondensatsiya monomeridan qanday farqlanadi?
4. Makromolekulalar qovushqoqligining sababini tushuntiring.
5. Sun’iy polimerlarning asosiy xossasi nimadan iborat?
6. Ataktik, izotaktik va sindiotaktik polimerlar o’zaro qanday farqlanadi?
7. Termoplastik va termoreaktiv polimerlar xossalari.
8. Amorf polimerlar tuzilishining modeli.
9. Kristallanuvchi polimerlar qanday tuzilgan?
10. Molekulyar kompozit nimasi bilan farqlanadi?

II BOB. INTERPOLIMER KOMPLEKSLAR VA KOMPOZIT MATERIALLAR

2.1. Yangi polimer materiallar – interpolimer komplekslar va kompozit materiallar

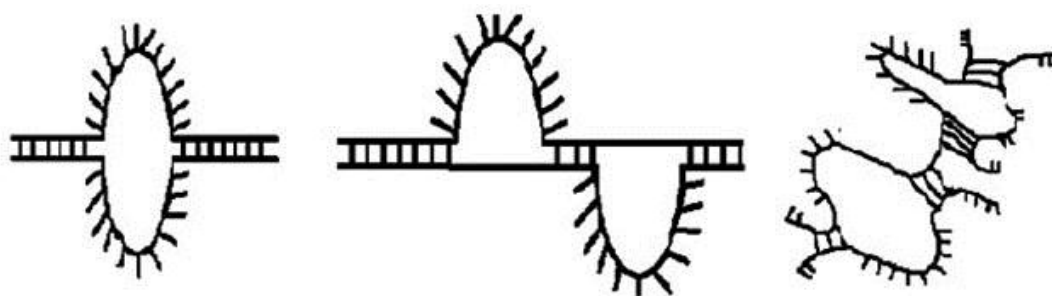
Hozirgi vaqtda interpolimer komplekslar (*IPK*) turli dispers sistemalarni tuproq va chiqindilar, insonni tabiatga ta'siri natijasida yuzaga keladigan kolloid sistemalarni barqarorlashtirgichlar va flo-kulyantlar, tibbiyotda qo'llashga mo'ljallangan gidrofil polimer-lar va boshqalarni tuzilmalantiruvchi modda sifatida yuqori samaradorlik bilan muvaffaqiyatli qo'llanilmoqda.

Interpolimer komplekslar va ularni kompozitlari, polimer materiallarning keyingi yangi avlodi hisoblanadi.

Interpolimerli reaksiyalar o'tkazilishi natijasida yangi makromolekulalararo birikma hosil bo'lib, ularning xossalari reaksiyaga kirishayotgan dastlabki komponentlar xossalaridan farqli bo'ladi.

Interpolielektrolitli reaksiyalarni o'rganish yangi interpolimer birikmalar polielektrolit komplekslar (*PEK*) tuzilishi va xossalarni tushunishga imkon beradi.

Interpolimer komplekslarni hosil bo'lish tabiatini tadqiq etish, ular haqida I-chizma ko'rinishidagi kabi o'rmon tuzilishidagi polimer tasavvurini berib, unda bir-biri bilan tuz (*PEK*) yoki vodorod (*PK*) bog'lari bilan bog'langan uzun yoki qisqa ketma-ketlikdagi juft bo'g'inlar, tarqalgan bo'g'inlar ketma-ketligidan tuzilgan halqa bilan almashinib turadi.



I chizma

Tugallangan reaksiya mahsuloti bo'lmish IPK xossalarini o'rganishlar natijasi I-chizmada halqa ko'rinishida tasvirlangan bo'lib, u ko'p miqdordagi defektlardan guvohlik beradi.

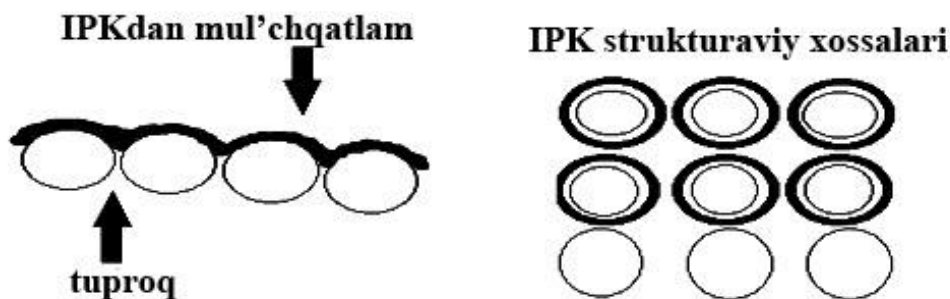
Aynan shu tarqalgan gidrofil bo'g'inlarga ega defektlar borligi evaziga ion va vodorod bog'lari bilan barqarorlashgan IPK suvda sezilarli bo'kadi.

Gidrofobli o'rmonsimon sohalari esa, suvli muhitda IPK bo'kish qobiliyatini cheklaydi.

IPK mahsulotlarida defektlar mavjudligi ularni dispers muhit bilan gidrofil sohalar orqali ta'sirlashishni yuzaga keltiradi.

IPKni bu xususiyatga egaligi dispers zarralarni, xususan tuproqni agrofizik xususiyatlarini optimallashtirish imkonini beradi.

Tuproq zarrachasini gidrofob bo'lib qolish sababi shundaki, IPK makromolekulalari tuproq zarralari sirtida asosan gidrofil sohalar bilan yo'nalishga keladi. Gidrofob sohalar esa, termodinamik holati qulay bo'lgani uchun yuqoriga yo'naladi (II-chizmaga qarang).



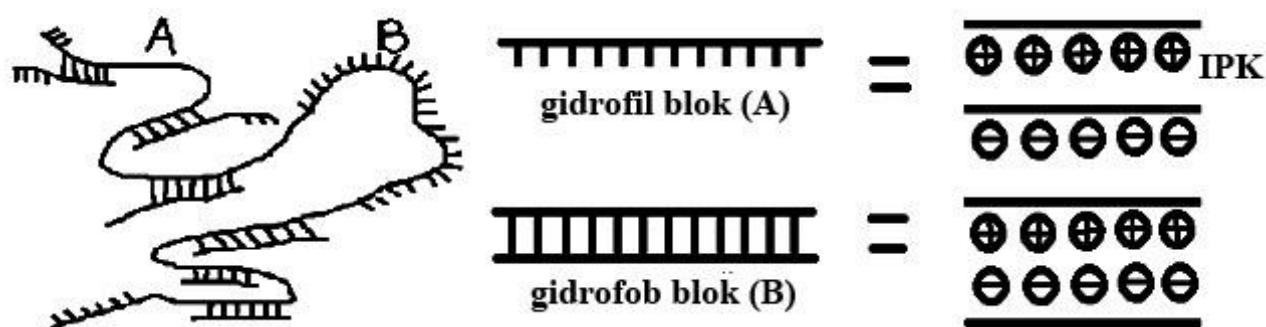
II chizma

Interpolimer komplekslar va ularning kompozitlari ularning tuzilmaviy tuzilishini boshqarish imkoniyatlari mavjudligi bilan istiqbolli hisoblanadi, ya'ni ulardagi gidrofob va gidrofil bo'g'inlar miqdori tuproqni tuzilmalantirishi yoki mul'chmaterial (chirindi material) vazifasini bajarishi mumkin.

IPK zanjirida gidrofilli sohalarni orttirilishi ularni tuzilmalantiruvchi xususiyatini yaxshilaydi, chunki IPKni tarqalgan bo'g'inlari tuproq zarralariga nisbatan yo'nalish olib, tuproqdagi mavjud anion va kationlar bilan bog'lanadi (III-chizma).

Mustahkam komplementar tuzilmalarda o'zaro ta'sirlashuvchi komponentlar yaxshi sferik moslikda bo'ladi, masalan, chiziqli polietilenimin va ataktik poliakril kislotalarni har birini 20 foiz bo'g'ini defekt hosil qiladi.

IPK zanjirida gidrofilli sohalar ulushini orttirish uchun o'zaro ta'sirlashuvchi komponentlardan birini tarkibida ularni orttirilsa, nostexiometrik polielektrolit kompleks (NPEK) olinishiga erishiladi.



III chizma

NPEK muvozanatdagi tuzilma bo'lib, uning qator xossalari elektrostatik komplementar makromolekulalararo reaksiyalar mahsuloti sifatida kelib chiqadi va ularni alohida maxsus suvda eruvchan polimer birikmalar sinfiga kiritishga imkon yaratadi.

IPK olinish tamoyili bo'yicha ikkita farqlanuvchi usulda bo'lishi mumkin. Kimyoviy ta'sirlashuv va makromolekulalarni komplementar tuzilmalanishi (tayyor holdagi polimerli komponentlar eritmalarini aralashtirish) bilan, yoki matritsa- makromolekulalari reaktсион muhitiga oldindan kiritilgan monomerni polimerizatsiyasi bilan (matrik polireaksiyalash, ya'ni komponentlardan birining boshqa makromolekulalarda bo'ylama zanjir ortishi bilan) polikompleks shakllanadi. Turli jins guruhlari o'zaro ta'sirlari tabiati polimer-polimer komplekslarda turlicha bo'lishi mumkin: Van-der-Vaal's, elektrostatik, gidrofobli ta'sir, vodorod va koordinatsion bog'lar.

Polielektrolit komplekslar va ular asosidagi kompozit materiallar o'ziga xos fizik va kimyoviy xossalarga ega. Jumladan: ma'lum erituvchilarda erimaslik, qiyin eruvchanlik, suv va elektrolit ta'siri ostida plastiklanish qobiliyati, suvga, shuningdek, ko'plab boshqa suyuqliklarga yuqori maxsuslikda adsorbsiyalanishi, bo'lgan (shishgan) holatda shaffoflik, ion yutilishida tanlashlik va ion almashuv xossalari; dispers zarralarni anion va kation sohalariga moslashadigan gidrofil va gidrofob xossalarini boshqarish imkoniyatlarini mavjudligi kabilarga ega.

Shu holatlar asosida yangi modifitsirlangan PEK materiallarni qo'llanish sohalari uzluksiz kengaymoqda.

Hozirgi kunda ularni tuzilmalantirish, flokulyatsiyalash va turli yuqori dispers sistemalarni barqarorlashtirish jarayonlarida yuqori samara berishi yaxshi ma'lum.

So'nggi paytlarda PEK tibbiyotda, qishloq xo'jaligida, tabiat muhofazasi chora-tadbirlar ishlarida tadbiq etishga kirishilmoqda.

Dializ membranalari, suv bug'lari uchun o'tkazuvchan plastiklar, sun'iy qon tomirlari, kontakt linzalar va shunga o'xshash-

larni tayyorlash uchun yangi material sifatida PEKdan foydalanish imkoniyatlari mavjud.

Shunday qilib, hozirda PEK bo'yicha ko'plab nazariy va amaliy izlanishlar bajarilayotgani, bu xildagi makromolekulalarni o'zaro ta'siridan kelib chiqadigan o'ziga xos xususiyatlarga ega mahsulotlarga va ularning texnika, tibbiyot va qishloq xo'jaligini turli sohalaridagi amaliy tadbqiqot imkoniyatlariga bo'lgan qiziqishni kuchli ekanligiga guvohlik beradi.

Hozirgi kunda biologiya va tibbiyotda qo'llanadigan mikro-elementlarga ega fiziologik faol polimerlarni sintez qilishda metal-komplekslar katta ahamiyat kasb etishi to'la isbotlangan.

Ular tibbiyotda fiziologik faol polimerli dori-darmonlar yaratishda va o'simlikshunoslikda fitofaol moddalar tashuvchi modda sifatida keng foydalaniladi.

Yuqorida aytganimizdek, karboksimetiltellyulozali (KMS) interpolimer komplekslardan ham boshqa biopolimerlar singari keng foydalaniladi, lekin polielektrolitlardan farqli ravishda ular ko'p tonnali va iqtisodiy yengil, ekologik toza material hisoblanadi.

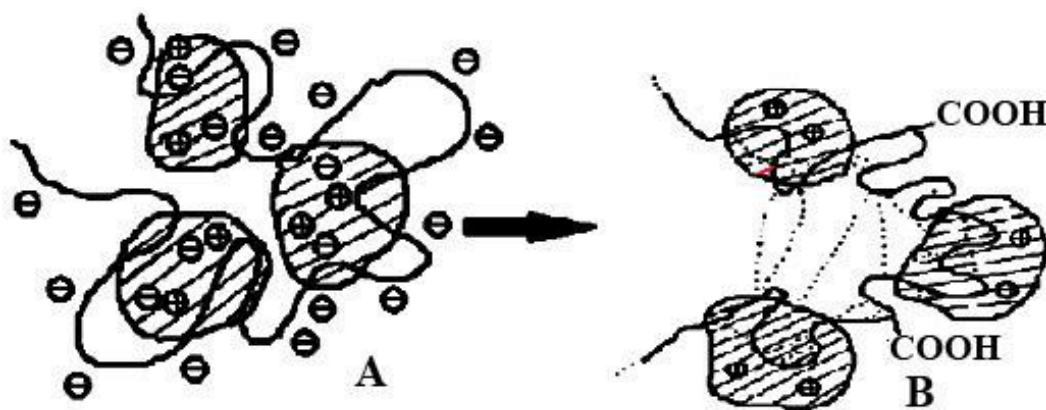
Barcha adabiyotlarda KMS larni komplekslanishi muhitni – vodorod salmog'i yoki faollik o'lchovi (pH) funksiyasi sifatida o'rganiladi. Chunki, makromolekula konformatsiyasi va tuzilishi, ion kuchlari, karbon (C3) va KMS makromolekulasini erituvchi bilan o'zaro ta'sir uning kattaligiga bog'liq.

pH ning kichik qiymatlarida kislota shaklidagi karboksil guruhlarini ionlashuvi pasaygan bo'ladi. Yuqori qiymatlarda esa, ko'p sonli Na ionlari ortishi tufayli itarishish kuchi kamayadi.

2.2. Kuchsiz va kuchli kislotali muhitlarda Na KMS va MFO o'zaro ta'siri

Ma'lumki, kislotali muhitda KMS ko'proq protonlashgan shaklda bo'lib, interpolimer komplekslarda interpolimerli vodorod bog'lar yuzaga kelishi evaziga mochevinoformaldegidli oligomer (MFO) ushlab qolinadi.

Ya'ni, IV chizmada ko'rsatilganidek, tuz bog'larini salmoqli qismi buzilishi va interpolimer vodorod bog'larini yuzaga kelishi bilan bog'liq holda IPEK tuzilmasida chuqur o'zgarish ro'y beradi.



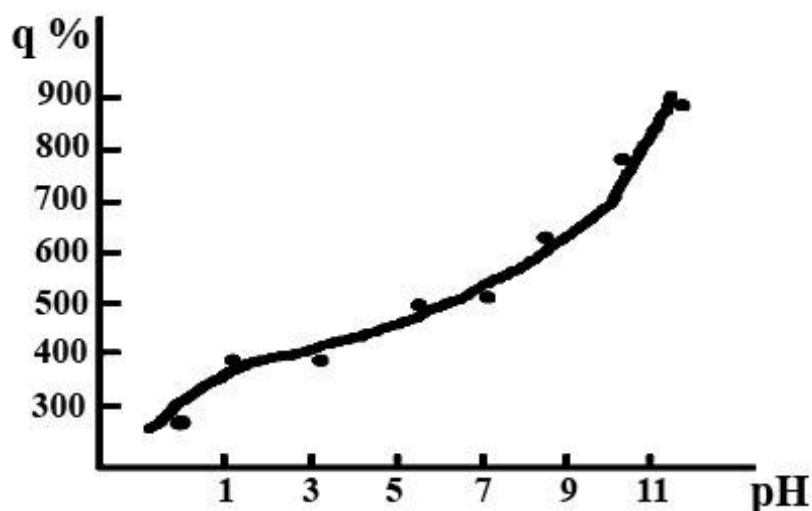
IV chizma

Bu tuzilmaviy o'zgarishlar tamoyili shundan iboratki, dastlabki olingan polimerni kompleks "A" dagi, manfiy zaryadlangan KMS segmentlari polianionlar tomonidan oligomer molekulari ekranlashgan bo'ladi va karboksil guruhlarini protonlashuvi natijasida kislotali muhitda KMS "B" turdagi kompleksga o'tadi. "B" turdagi kompleks zarralarida ortiqcha musbat zaryadni olgan oligomerli molekularlar chetlarda bo'lib boradi.

Bu zarralarga qo'shilgan MFO molekulari ko'proq protonlashgan KMS bilan vodorod bog'lar bilan bog'langan bo'lib, ular

bevosita bir-biri bilan tutashuvga kelishi natijasida, uch o'lchamli polikondensatsiyalanishda ishtirok etish qobiliyatiga ega bo'ladi, bir qism yuqori asosli aminoguruhlar esa, saqlanib (IV chizma), 2.1-rasmda ko'rsatilgani kabi suvli muhitda IPK KMS–MFS blok va pardalarini kuchli bo'kishini ta'minlaydi.

2.1-rasmda polikomplekslar pardalari bo'kish ko'effitsiyentini muhitni pH ko'rsatkichiga bog'lanishi keltirilgan. Polikationni nisbatan yuqori asosliligi, yoki MFS-2 zanjirida qandaydir miqdorda qatnashishi IPKga ko'proq shishuvchanlik beradi.

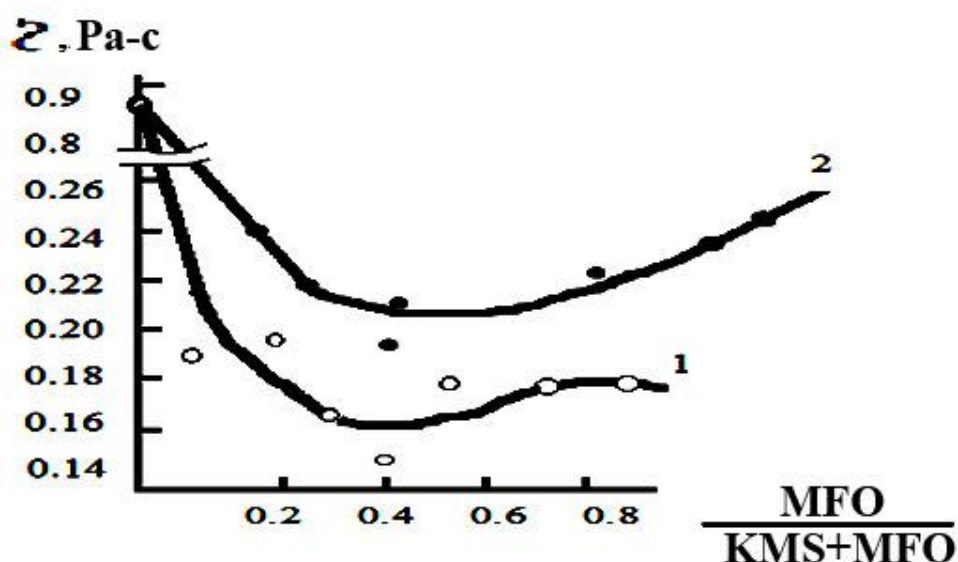


2.1-rasm. Ekvimolekulyar tarkibli KMS – MFSP interpolimer kompleks bo'kish darajasini tuzsiz muhitlarda muhit – pH ko'rsatkichiga bog'lanishi. Harorat – 25⁰C.

Ko'plab tuz bog'larni buzilishi, sistema kislotali muhitda IPKni barqarorlashtiruvchi interpolimer vodorod bog'larni yuzaga keli-shi va MFO uch o'lchamli polikondensatsiyalanishini ro'y berishi olinayotgan mahsulotni erimaslikka olib keladi.

O'ziqotgan MFS uch o'lchamda choklangan gidrofobli polimer bo'lib, shishmaydi va hech qanday erituvchida erimaydi. MFS asosli IPK shishuvchanligi ortishini MFO polikondensatsiya-lanishi KMS “nazorati” ostida ro'y beradi deb

ko'rsatish mumkin. Ya'ni KMSni gidrofilli polimer tagligida uch o'lchamli bo'shashgan to'r hosil bo'ladi, shuningdek, tuz bog'lari buzil-gandan keyin ozod bo'lib qolgan triazinonli sikllarni protonlash-tirilgan $\rightleftharpoons N^+H_2$ guruhlarini barqarorlashtiruvchi vazifasi saqla-nib qoladi (2.2-rasm).



2.2-rasm. 25⁰C haroratda eritmalar qovushqoqligi o'zgarishini o'zaro ta'sirlashuvchan komponentalar nisbatiga bog'lanishi.

C=0,1 asosli mol/litr – kontsentratsiya.

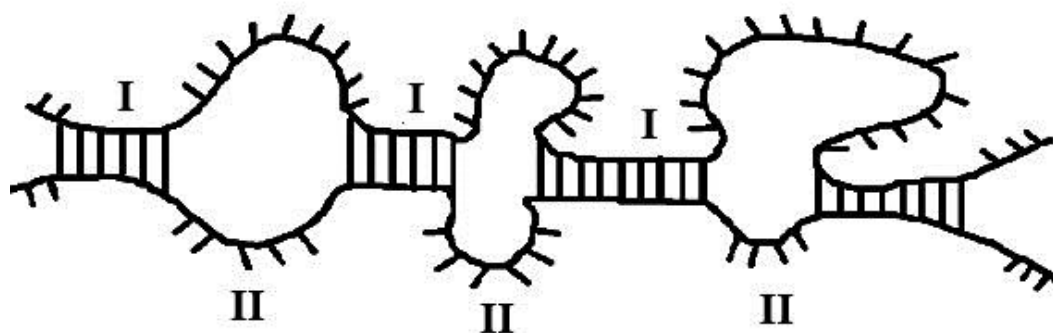
1–IPK KMS-MFS 1,7 % triazinonli sikllar.

2–IPK KMS-MFS 3,35 % triazinonli sikllar.

MFS asosli bunday modifitsirlangan yaxshi shishuvchan polimerlarni yaratilishi suv va qishloq xo'jaliklarida ularni qo'llash imkoniyatlarini kengaytiradi.

Ma'lumki, hatto ideal komplementarli interpolimer sistemalarda ham turli jins makromolekulyar zanjirlarida bo'g'inlar tarqalgan bo'lib, 20 foizdan ortiq nuqsonlar bo'ladi.

Agar KMS – mustahkam zanjirli makromolekula va uning zaryadlari zichligi MFSga qaraganda anchayin ko'pligini e'tiborga olsak, komplekslanish jarayonida, albatta defektli sohalar hosil bo'lishi kerak.



V chizma

V chizmada polikompleksni taxminiy geterogen sohalari keltirilgan.

Bu yerda I – MFSni protonlashtirilmagan bo'g'inlaridan va KMSni COOH va OH guruhlaridan tashkil topgan yuqori zichlikdagi molekulalararo ham tuz, ham vodorod bog'lariga ega bo'lgan ikkitortqili blok.

II – oz sonli molekulalararo bog'ga ega, ancha bo'shashgan IPK qismini ifodalovchi gidrofil blok.

Kislotali muhitda ($\text{pH}=2:3$) ekvimol miqdorga nisbatan KMS yoki MFS miqdorlarini ortishi, vodorod bog'lar zichligini ortishiga olib keladi. Bunda ikki turdagi vodorod bog' bo'lishi mumkin, ya'ni KMS va MFO kimyoviy komplementar zanjirlari o'rtasida (ularni OH N deb belgilaymiz) va bir nomdagi faqat bittasiga yoki IPKni turli zarralariga tegishli zanjirlar bo'g'inlari o'rtasida (OH O) bo'ladi. Komplekslanishda pH – muhit qiymati ortishi yoki kamayishi olinayotgan IPK tuzilmasini o'zgarishiga olib keladi, buni eritma qovushqoqligi o'zgarishidan ko'rish mumkin (2.2, 2.3-rasm). Olingan natijalar IPKva KMS makromolekulalari assotsiatsiyalanishi yoki ichki segregatsiyasi haqida guvohlik beradi. pHning (<4) kichik qiymatlarida makromolekulani segregatsiyasi ro'y berib, kompleks gidrofobli, ikkitortqili sohalari bilan boyiydi, bu esa,

suvda erimaydigan IPK olinishiga olib keladi (V chizma 1-soha). KMS eritmasini kislotalashtirishda qovushqoqlikni pasayishi, ion shaklidagi COO^-Na^+ guruhni zanjirlararo vodorod bog'lari bilan assotsiatsiyaga kirishadigan kam dissotsiatsiyalangan karboksil COOH guruhga aylanishi bilan bog'liq. Bu holda go'yoki makromolekulani o'ramga o'tkazuvchan burash ro'y beradi, buni qovushqoqlikni kamayishidan ham ko'rish mumkin.

pH qiymatini 4 dan 9 gacha orttirganda, vodorod bog'lar va choklanish takrorlanishini kamayishi evaziga IPK makromolekulasini o'ram holatidan yoyilishga o'tishi kuzatiladi. Bu holatni qovushqoqlik qiymatini ortishi ham tasdiqlaydi (2.3-rasm).

Shunday qilib, KMS va MFO reaksiya aralashmalari kislotaligiga bog'liq holda, yoki eruvchan IPEK ($\text{pH}=7$), yoki erimaydigan IPK ($\text{pH}=2:4$) hosil bo'lishi kuzatiladi.

Interpolimer KMS-MFS kompleks tuzilmasi asosan MFS zarralari tuzilmasi bilan aniqlanib, o'z navbatida KMS bilan ta'sirlashuvchan triazinli sikllar miqdoriga bog'liq bo'ladi.

MFO zanjirida triazinli sikllar miqdori qancha ko'p bo'lsa, IPK to'rli tuzilmasi shuncha zaif tuzilgan bo'ladi. Olingan IPK muhim xarakteristikalaridan biri, ularning keng pH (2-12) sohada barqarorligidir.

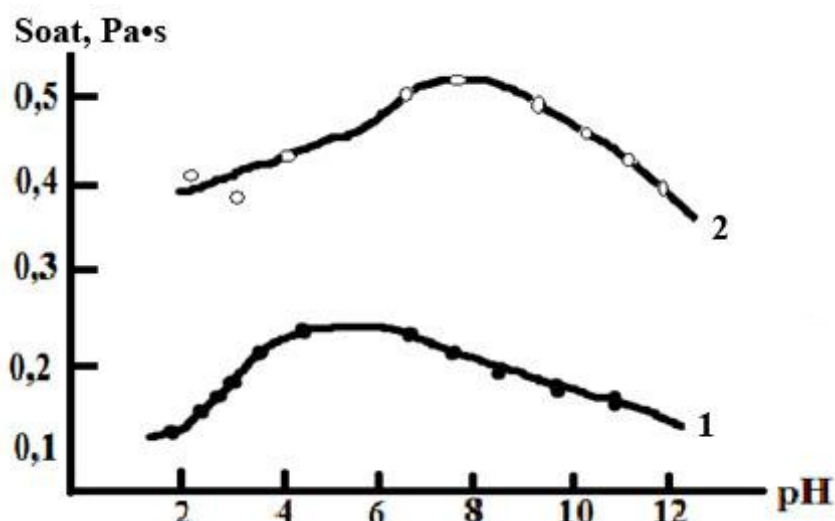
KMS IPKdan suvli muhitga joylashadi, MFS esa, cho'kmaga tushadi. Bu haqda cho'kmani infraqizil spektroskopiyasi natijalari guvohlik beradi.

IPKni ishqoriy muhitda buzilishi ko'rsatadiki, unig barqarorligi uchun faqat KMS OH guruhlari bilan MFS qutbli guruhlari o'rtasidagi vodorod bog'lar yetarli bo'lmaydi, uning uchun yoki interpolimerli tuz bog'lari, yoki KMS COOH guruhlari ishtirokida vodorod bog'lar yoki bo'lmasa, har ikkisi ham bir vaqtda

hosil bo'lishi zarur. Ishqoriy muhitda IPK barqarorlik chegarasi oxirgi mahsulotda KMS qanchaligiga bog'liq bo'ladi.

IPK tarkibida KMS miqdorini, ya'ni ozod karboksil guruh-larni ortishi barqarorlik chegarasini pasaytiradi.

Masalan, KMS: MFS=3:1 *mol* nisbatlarda olingan mahsulot pH=10 bo'lganda buziladi.



2.3-rasm. KMS suvli eritmaları qovushqoqligi (1) va ekvimol tarkibli KMS–MFS interpolimer kompleksni (2) muhitni pH ko'rsatkichiga 25°C haroratdagi bog'lanishi. Eritmalar konsentratsiyasi 0,015 *asos•mol/litr*.

2.1 – jadval

pH=2.5 bo'lganda olingan KMS – H va IPK pardalar barqarorligiga muhit pH ko'rsatkichini ta'siri.

№	pH const	KMS – H	IPK KMS - MFS	KMS – MFS= 3:1
1	2-5	Erimaydi, parda saqlanadi	Erimaydi, parda saqlanadi	Erimaydi
2	6	Erimaydi, parda saqlanadi	Erimaydi, parda saqlanadi	Erimaydi, parda saqlanadi
3	7	Erimaydi, parda saqlanadi	Erimaydi, parda saqlanadi	Erimaydi, parda saqlanadi
4	8	eriydi	Erimaydi, parda saqlanadi	Erimaydi, parda saqlanadi
5	9	eriydi	Erimaydi, parda saqlanadi	Erimaydi, parda saqlanadi
6	10	eriydi	Erimaydi, parda saqlanadi	disperslanadi, KMS eritmaga o'tadi
7	11	eriydi	Erimaydi, parda saqlanadi	disperslanadi, KMS eritmaga o'tadi
8	12	eriydi	disperslanadi, KMS eritmaga o'tadi	disperslanadi, KMS eritmaga o'tadi

2.1 – jadvaldan ko'rinadiki, KMS-H kuchsiz ishqoriy muhitda $\text{pH} > 7$ dan boshlab eriydi, bu karboksil guruhlarini tuzli shakllarga o'tishi bilan bog'lanadi.

Bunda KMS-H hajmida va zanjirlararo vodorod bog'larni buzi-lishi ro'y bera boshlaydi.

Ular karboksimetilli bo'g'inlar karboksil guruhlarini o'rtasidagi bog'lar bo'lishi ham mumkin, yoki sellyulozali bo'g'inlarni almashmagan OH guruhlarini o'rtasida bo'lishi ham mumkin. Bu ma'lumotlar pH turli qiymatlardagi KMS infraqizil spektrlari bilan tasdiqlangan. Kislotali va ishqoriy suvli muhitda IPK eruvchanligini yo'qolishi KMS va MFO molekulalararo ta'sir xarakterini o'zgarishi tufayli ro'y bermasdan, uch o'lchamli MFO polimerlanishi tufayli ro'y beradi. Bu esa, har qanday erituvchida erimaydigan yuqori molekulyar uch o'lchamli choklangan polimer olishga eltadi. IPEKga kiritilgan MFO ni polimerlanishi kislotali muhitda KMS ta'siri ostida shakllanadi.

Shunday qilib, yuqorida bayon etilgan tadqiqot natijalaridan kelib chiqadiki, pH pasaysa, IPEK – MFO – KMS da ko'plab tuz bog'larini buzilishi va interpolimerli vodorod bog'lari sistemasini yuzaga kelishi tufayli chuqur tuzilmaviy o'zgarishlar ro'y beradi va ular suvda erimaydigan IPK hosil bo'lishiga olib keladi. Suvda erimaslikni sababi, MFO ni KMS ishtirokida uch o'lchamli polimerlanishi hisoblanadi.

Olingan interpolimer kompleks tuzilmasi asosan MFS tuzilmasi bilan aniqlanib, u o'z navbatida KMS bilan o'zaro ta'sirlashadigan triazinon sikllar miqdoriga bog'liq bo'ladi. Triazinonli sikllar miqdori MFO zanjirida qancha ko'p bo'lsa, IPK to'rtli tuzilmasi shuncha kuchsiz choklanadi. Aytish kerakki, kislotali muhitda bir necha soatlab (pH ga bog'liq holda 5-10 soat) IPK suvda eruvchanligini saqlab qoladi. U esa, amaliy

qo'llanishlarda katta texnologik qulaylik tug'diradi. Oldindan tayyorlangan quruq IPEK mahsulotlarini (yoki konsentrlangan eritmalar) suvda eritiladi yoki suyultiriladi va ishlatilishidan oldin eritmani pH kattaligi pasaytiriladi. Bunda IPKni suvda eruvchanlik vaqti uni amaliy qo'llash jarayoniga qadar yetarli bo'ladi. Masalan, tuproqni tuzilmalantiruvchilar va mustahkamlovchilar sifatida dispers zarralar sirtiga yopishish uchun yetarli bo'ladi.

2.3. Interpolimer komplekslarning fizik – kimyoviy xossalari va ular asosidagi kompozit materiallar

IPEK va IPK hosil bo'lishini ikkita: tur va mahsulot tabiatiga hamda turiga ko'ra ajratish mumkin, ya'ni neytral – kuchsiz ishqoriy hamda, kuchsiz kislotali va kislotali muhitlarda yuzaga keladigan mahsulot tabiati bo'yicha.

Birinchi variantda interpolimerli tuz bog'lari barqaror bo'lsa, ikkinchisida ham ion, ham vodorod bog'lar bo'ladi. Hozirgi kunga qadar ma'lumki, quyimolekulyar elektrolitlarsiz suvli eritmadan bir jinsli pardalar hosil bo'lmaydi, chunki uning komplekslanish reaksiyalarida katta zaminli o'zgarishlar sodir bo'ladi.

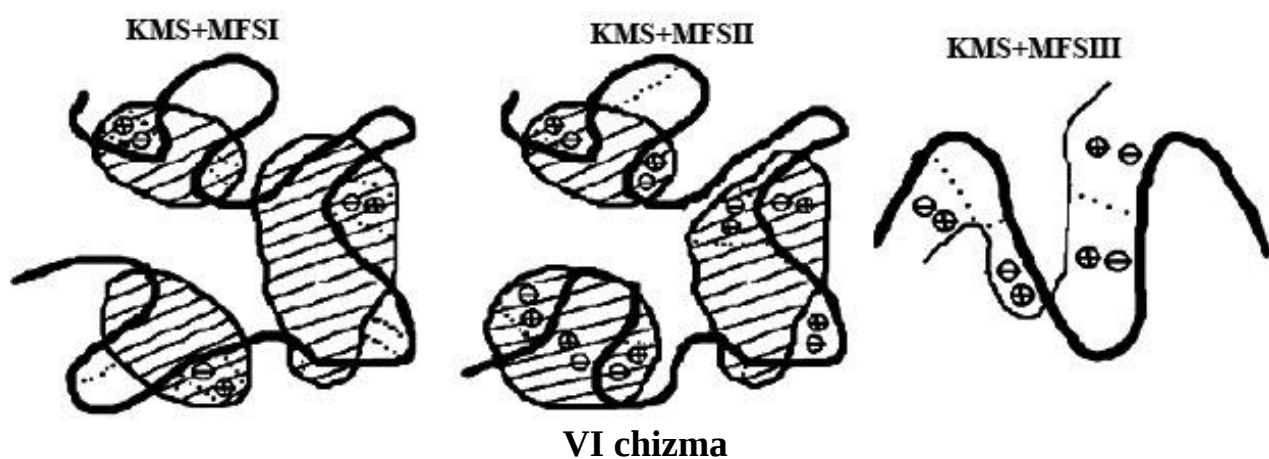
Bunday sistemalardan pardalarni odatda suv–ammiakli yoki suv–organik erituvchilar aralashmasidan olinadi. Zanjirida turlicha triazinon fragmentlari bo'lgan KMS bilan MFS sistemalar pardalarini suvli eritmadan olishda optik shishani sirtiga sepish va erituvchini bug'latish yo'li bilan hosil qilinadi.

Olingan IPK pardalari bir jinsli bo'lsalarda, hamda IPK bitta komponentasi – mochevinaformal'degidli smola – eritmasidan parda hosil qilmasa ham, ular optik zichliklari bo'yicha bog'lar turi va miqdoriga bog'liq holda farq qiladilar.

MFO va KMS asosida IPK–MFS aralashmalari va IPK shakllanishini mochevinaformal’degidli oligomerlar polikondensatsiyalanayotganda rastrli elektron mikroskop usuli bilan maxsulot morfologiyasi o’zgarishini kuzatish mumkin.

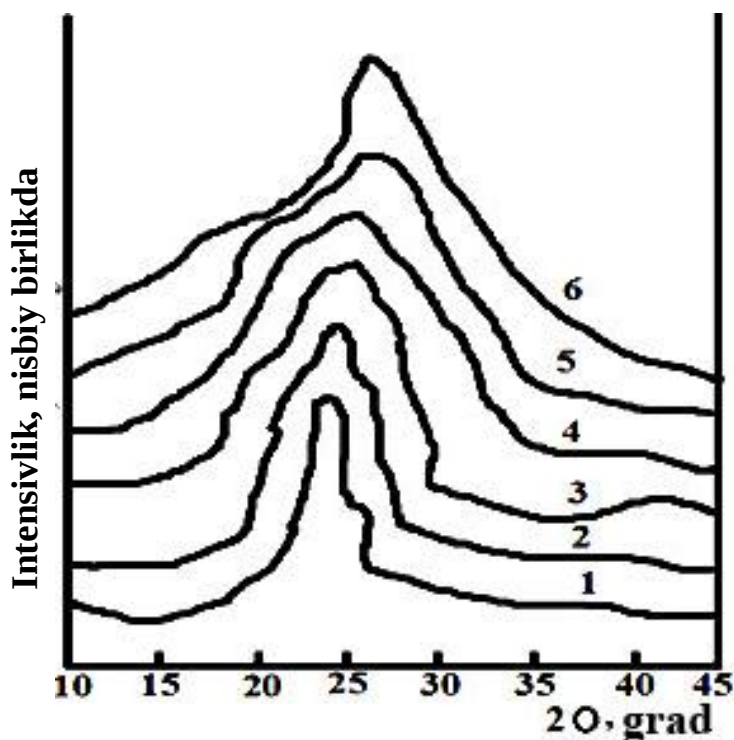
Rastrli elektron mikroskop usuli yordamida IPK va IPK–MFS va IPK–KMS aralashmalar pardalari morfologiyasini o’rganish natijalari ko’rsatadiki, bu ob’yektlar tuzilmasiga MFS kimyoviy tuzilishi va birinchi navbatda ulardagi interpolimerli elektrostatik o’zaro ta’sirlashuv qobiliyatini belgilovchi aminoguruhlar miqdori kuchli ta’sir qiladi.

Dastlabki MFO tarkibida triazinon fragmentlari miqdorini 35% gacha orttirilishi o’ta birjinsli tuzilma hosil bo’lishiga olib keladi. Bu holat interpolimerli elektrostatik o’zaro ta’sirlashuvidan kelib chiqadigan KMS va MFSlarni bir-biriga kuchli moyilligida aks etadi. Turlicha sikllarga ega IPK tuzilmalari fragmentlarini VI chizmadagi kabi tasavvur etish mumkin.



Tuz bog’lar miqdori ortishi bilan IPK pardalarining deformatsiyaga mustahkamligi va bo’kish xossalari ortadi. Ul’trafiltrlash va yutish xossalari kamayadi, bu haqida keyinroq to’xtalib o’tamiz. Rentgen tuzilma usuli yordamida H–KMS va interpolimer komplekslar KMS bilan MFO turlicha munosabatlardagi holi

uchun tuzilmalar o'zgarishi aniqlangan. $\text{pH}=2,5$ qiymatda olingan H-KMS pardalari sellyulozaga xos (002 va 101) reflekslar qo'shilishidan yuzaga keladigan intensiv refleksga $2\Theta=20^\circ$ ($d=4,4 \text{ \AA}$) ega.



2.4-rasm. HKMS (1) va IPK pardalarini KMS:MFO turlicha *mol* nisbatlarda 4:1 (2); 3:2 (3); 1:1 (4); 3:4 (5); 1:2 (6) olingan keng burchakli difraktogrammalari

KMSda kuzatilgan bu refleks qattiq zanjirli polimerni zanjiri bo'ylab yaqin tartib mavjudligini bildiradi.

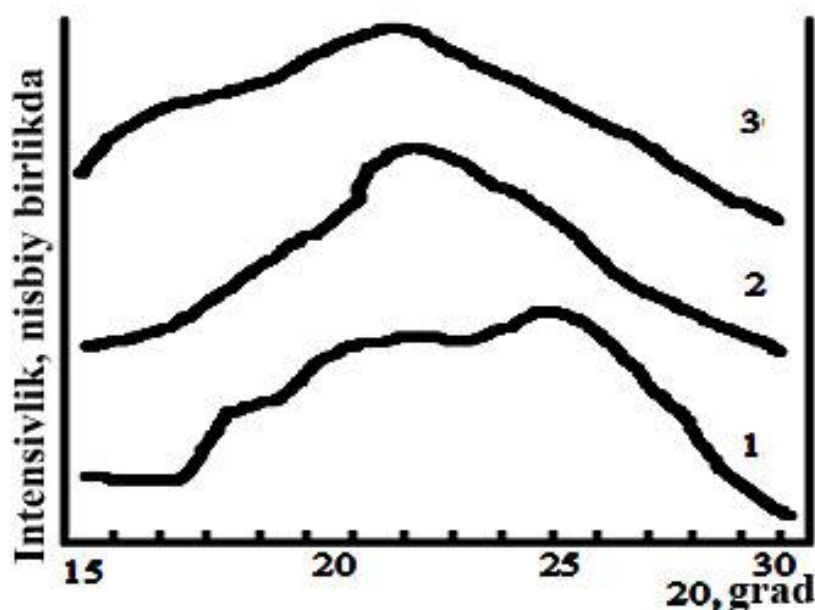
Interpolimer KMS-MFSII komplekslar difraktorlarida refleks intensivligini kamayishi $2\Theta=20^\circ$ va reflekslarni kengayib borishidan aytish mumkinki, MFS konsentratsiyasi ortishi bilan KMSga nisbatan tuzilmani tuzilmasizlanishi kuzatiladi (2.4-rasm 2-6 bog'lanishlar).

IPKda MFSII miqdori ortib borishi bilan quyidagi qonuniyatlar kuzatiladi (2.4-rasm).

a) interpolimer KMS-MFSII komplekslarda $2\Theta=20^0$ ($d = 4,4 \text{ \AA}$) sohada kuchsiz refleks $2\Theta=20^0$ da saqlangani holda qo'shimcha refleks yuzaga keladi (3-bog'lanish). Bu refleks o'zini joylashuv holatiga ko'ra, mersirizlangan sellyuloza uchun xarakterli bo'lgan, ancha tartiblangan sellyuloza II nomli (002) refleksga to'g'ri keladi.

b) IPKda MFSII miqdori ortib borishi bilan $2\Theta=25,0^0$ (5,6 bog'lanish) refleks o'sib boradi. Bu refleks juda kichik o'lchamli zich choklanib tartiblangan ($d=100 \text{ \AA}$) MFSII mikrofazalariga to'g'ri kelishi mumkin va ular MFSII kuchli reflekslari guruhini ifodalaydi. Alohida reflekslarni kengayishi natijasida ular bitta biz difraktogrammada qayd etayotgan refleksga quyiladi.

MFSII kuchli disperslangan IPK fazasida ham qatnashadi. Bu holda tartiblangan tuzilma (fibrillangan) kam, hamda IPK tuzilmasida yo'nalish bo'lmaydi. Ushbu dalilni KMS va MFSIarni o'zaro ta'siri bilan tushuntirish mumkin, chunki ular ikkita o'zaro ta'sirlashadigan polimerlar aralashmasiga vakil bo'la oladi. IPK KMS-MFSIarni turli tuzilmalar difraktogrammalarida (101) va (002) reflekslar intensivligi o'zgarishi aniq ko'rinadi (2.5-rasm). KMS-MFSI (1-bog'lanish) difraktogrammasida bu reflekslar aniq ko'zga tashlanadi, KMS-MFSII (2-bog'lanish) holida esa, (002) refleks intensivligini kamayishi va bir vaqtni o'zida (101) refleksni ortishi kuzatiladi. KMS-MFSIII interpolimer komplekslar difraktogrammasida (3-bog'lanish) yuqorida keltirilgan reflekslar qo'shilishi kuzatilib, natijada aniq ifodalangan amorf *galo* hosil bo'ladi.



2.5-rasm. Interpolimer komplekslar pardalari difraktorgrammalari, KMS-MFSI (1), KMS-MFSII (2), KMS-MFSIII (3) 25⁰C harorat va pH=2,5 qiymatlarda olingan.

1 – 7 % triazinon sikllarda

2 – 15 % triazinon sikllarda

3 – 35 % triazinon sikllarda (fibrillangan tuzilma)

Shunday qilib, elektron-mikroskop va rentgen tadqiqot natijalari ko'rsatadiki, reaksiyalanuvchi sistemalar tarkibini va interpolimer o'zaro ta'sirlar tarkibini o'zgartirilishi IPK tuzilmasini sezilarli o'zgartirishga olib kelar ekan.

Boshqacha aytganda, berilgan tarkibli boshqaruvchan tuzilishga ega IPK KMS-MFS materiallarni hosil qilish imkoniyatlari ta'sirlashuvchan moddalar nisbatlarini, reaksiyon muhit pH qiymatini, interpolimer o'zaro ta'sirlar tabiatini va triazinon sikllar konsentratsiyasini o'zgartirish orqali ochiladi.

Bular reaksiyalash qobiliyatiga ega oligomerlar asosida keng amaliy qo'llanish spektriga ega yangi polikompleks materiallar sintezini yaratishni ilmiy asosi sifatida hal qiluvchi ahamiyatga ega hisoblanadi.

2.4. IPK pardalarining shishuvchanligini tadqiq etish.

Yuqorida aytib o'tilgan IPK mahsulotlari tuzilishi va morfologiyasi bo'yicha tadqiqotlar natijalari bilan ularni suvda bo'kishi bo'yicha ma'lumotlar yaxshi moslikda turadi.

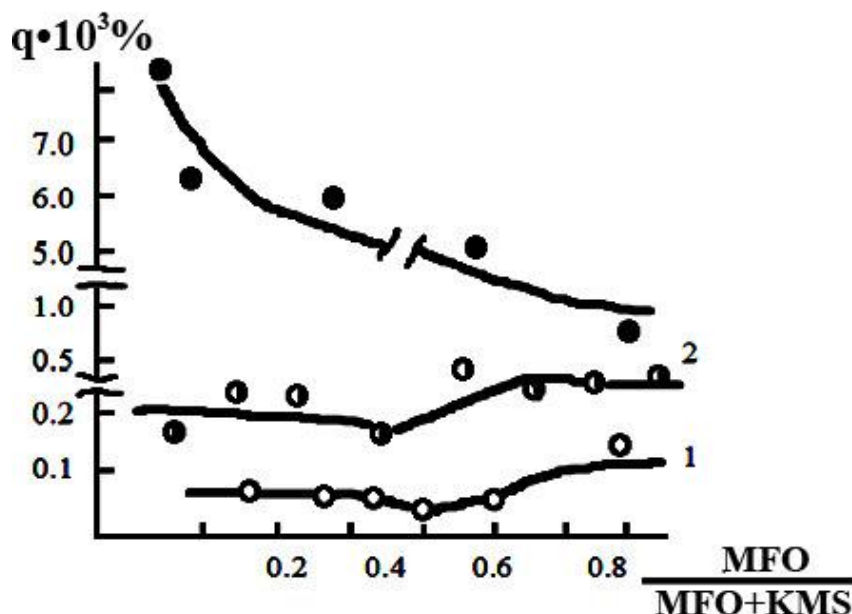
Suvli muhitda IPK bo'kish qobiliyati uning asosiy xossalardan biri bo'lib, u interpolimer komplekslarni biomoslikka ega material sifatida, dualizli va ultrafiltrlovchi pardalar va boshqalarda amaliy qo'llanishini belgilaydi.

Ma'lumki, IPK suvda bo'kish xossasi bog' tabiati va turiga, hamda o'zaro ta'sirlashuvchi komponentalar geometrik tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

G.I.Muhammedov va uning shogirdlari tomonidan suvli muhitda IPK bo'kish darajasini o'zaro ta'sirlashuvchi komponentalar nisbatlariga bog'lanishi o'rganilib, o'zaro ta'sirlashuvchi komponentalarni ekvimol nisbatlarida KMS, MFSI va MFSII namunalar eng kam bo'kishi, sistemada komponentalardan birini ortib ketishi (KMS yoki MFS) bilan shishuvchanlik ma'lum chegaragacha ortishi mumkinligi o'rnatilgan.

KMS-MFS interpolimer komplekslar bo'kish darajasi o'zgarishini shunday tushunish mumkinki, komponentalarni ekvimol nisbatlarida ularning makromolekulalari orasida ta'sirlashuv eng katta, ya'ni KMS va MFS o'rtasida vodorod bog'lar bilan ham, tuz bog'lar bilan ham to'la bog'lanish ro'y beradi. Polikompleks-ga kiritilgan u yoki bu komponentalar ozod qutbli va ionogen funksional guruhlarini ortiqcha bo'lishi pardalarni bo'kishiga olib keladi. IPK pardasida KMS ortiqcha bo'lishi bilan ozod karboksil guruhlari bo'kish darajasi qiymatini ortishiga olib keladi. KMS da MFS konsentratsiyasini ekvimol qiymatlarigacha orttirilishida esa, zanjirlararo tuz va vodorod bog'lari yuzaga kelib KMS va

bog'lanmagan zaryadli funksional guruhlar miqdorini kamayishiga olib keladi va o'z navbatida sistema shishuvchanligi pasayishi ro'y beradi (2.6-rasm, 1-3 bog'lanishlar).



2.6-rasm. pH=2,5 qiymatda interpolimer komplekslar pardalari q bo'kish darajasini KMS bilan MFSI (1), MFSII (2), MFSIII (3) lar nisbatlariga

bog'lanishi. Harorat 25°, pH=7, bo'kish vaqti 40 min bo'lganda

1 – 7 % triazinon sikllarda

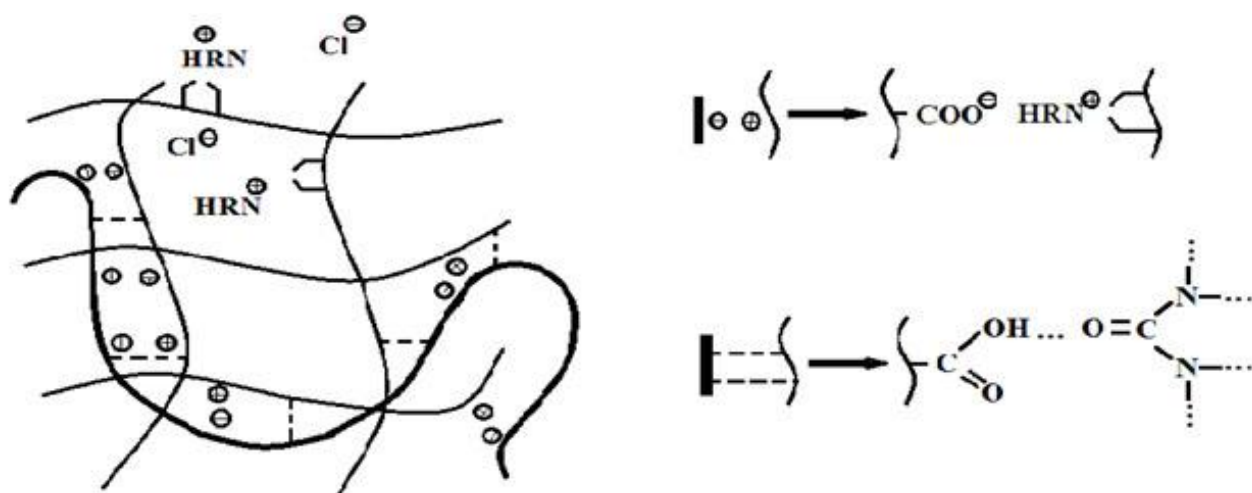
2 – 15 % triazinon sikllarda

3 – 35 % triazinon sikllarda (fibrillangan tuzilma)

Qizig'i shundaki, mochevinaformal'degidli smolani o'zi suvda shishmaydi, lekin ekvimol qiymatiga nisbatan IPKda ortiqcha miqdorda bo'lishi sistemada MFS protonlashtirilgan aminoguruhlar qatnashishi tufayli sistema shishuvchanligini orttiradi.

KMS qatnashmaganda olingan MFS zich taxlanib quyuq choklangan tuzilmaga ega bo'ladi. Bunda barcha to'rtli triazinon sikllarga tegishli aminoguruhlar qisqa metilenli ko'priklar bilan bir – biriga bog'langan bo'lib, gidrofob tuzilmaga olib keladi. MFO ortiqcha bo'lgandagi IPK hosil bo'lish jarayonida oligomer

molekulasi IPKni uch o'lchamli quyuq choklangan zarralari orasida qamalib qoladi, natijada oligomer molekulalari orasida bog' hosil qilish uchun tuzilmalanishni qiyinlashishi yuzaga keladi.



VII chizma

Shuning uchun ham MFO zich taxlanib quyuq choklangan MFS tuzilmasiga to'la o'ta olmaydi. Bunda yana VII-chizmadagi kabi qandaydir miqdorda IPK–MFS aralashmani bo'kish darajasini biroz ortishiga olib keluvchi bog'lanmagan aminoguruhlar ham qoladi.

2.6-rasmdan ko'rinadiki, MFS zanjirida triazinon sikllar qancha ko'p bo'lsa, KMS va MFS barcha nisbatlari uchun IPK pardalarini shishuvchanligi yuqori bo'ladi.

Bundan bilinadiki, ko'rsatilgan namunalarni shishuvchanlik qobiliyati ko'proq tuz bog'lari bilan belgilanadi, shuning uchun tuz bog'lar bilan barqarorlashtirilgan polielektrolitli komplekslar vodorod bog'lari bilan barqarorlashtirilgan polikarbon kislota asosidagi polikomplekslarga qaraganda yuqori darajadagi shishuvchanlikka ega bo'ladi. Shunga o'xshash shishuvchanlik darajasi o'zgarishini IPK (KMS-MFSI; KMS-MFSII; KMS-

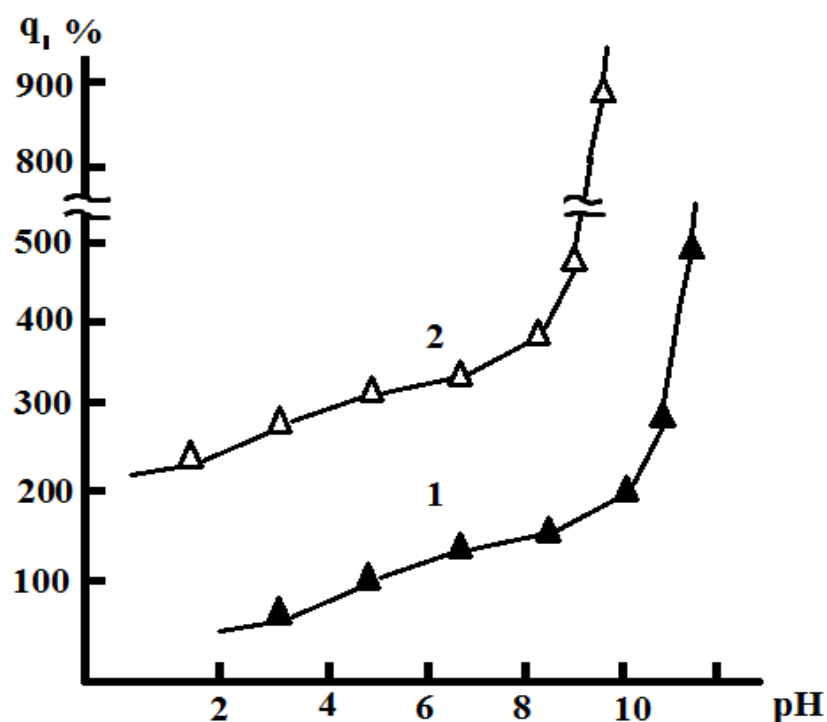
MFSIII 2.6-rasm) sistemalarda kuzatish mumkin. Ularda zanjirlar-aro tuz bog'larni 7% dan 35% gacha ortishida sistema shishuvchan-ligi 50-100 marta ko'payadi. MFSIII qatnashganda KMS-MFSIII sistema shishuvchanligini pasayishi (2.6-rasm 3-bog'lanish), ya'ni MFSIII ekvimol miqdorga nisbatan IPKda ortiqcha bo'lishini MFSIII da bog'lanmagan zaryadli funksional guruhlar miqdorini interpolimerli zanjirlararo hamda ichki polimerli kovalent bog'lar hosil bo'lishi evaziga kamayib ketishi bilan tushuntirish mumkin.

Bu sistema shishuvchanlik darajasi KMS-MFSII va KMS-MFSI sistemalardan 3-5 marta yuqori bo'ladi.

Muhitning pH ko'rsatkichi o'zgarishi nafaqat PE orasidagi interpolimer ta'sirlar tabiatini o'zgartirishga olib keladi, balki IPK tuzilma va xossalariga ta'sir etuvchi funksional guruhlar ionlashuv holatlarini o'zgarishiga ham olib keladi. Turli tartibdagi IPK KMS-MFS tuzilmalariga daxldor yuqoridagi mulohazalardan aytish mumkinki, muhit pH ko'rsatkichini IPK bo'kish jarayonidagi o'zgarishi davomida IPK KMS-MFS salmoqli o'zgarishga uchrashi kerak.

IPK pardalarini shishuvchanligi pH qiymati 1 dan 5 gacha o'sib borganda anchayin ortadi (2.7-rasm). Bu ortish IPKni barqarorlashtiruvchi vodorod bog'larni buzilishi tufayli bo'lishi mumkin. pH qiymatini keyingi 5 dan 10 gacha ortishi IPK namunalar shishuvchanligini sezilarli o'zgarishga olib kelmaydi. IPK shishuvchanlik darajasi qiymatini o'zgarmay qolishi quyidagicha izohlanishi mumkin. pH qiymati bu keng oraliqda o'zgarganda IPK barqarorligini ta'minlovchi zanjirlararo tuz bog'lari o'zgarishga uchramaydi. Bu esa, ularni suv va qishloq xo'jaligida qo'llash uchun juda muhim sanaladi, pH qiymatini keyingi 10 dan yuqoriga tomon ortishida zanjirlararo tuz

bog'larni uzilish jarayoni boshlanadi va IPK pardalari shishuvchanligini keskin ko'tarilishiga olib keladi. Kuchli ishqoriy muhitlarda $\text{pH} \geq 12$ parda disperslanib, to'rsimon MFS kukunsimon cho'kma ko'rinishida bo'ladi, KMS esa, eritma gardishida ajralib chiqadi.



2.7-rasm. $\text{pH}=2,5$ qiymatlarda olingan IPK pardalari bo'kish darajasini bo'kish muhiti – pH ga bog'lanishi

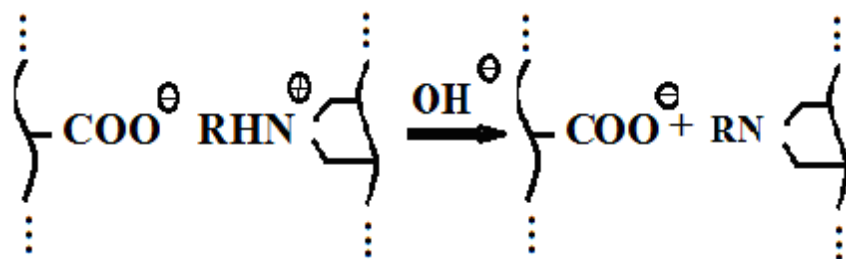
1 - KMS – MFSI, 7 % triazinonli sikllar.

2 - KMS – MFSII, 15 % triazinonli sikllar.

Harorat 25°C .

Bu holat MFSlari dispers faza ko'rinishida bo'ladigan MFO polikompleks kompozit sistemani uch o'lchamli polikondensatsiyanish natijasida hosil bo'ladigan mikroeterofazali tuzilma bilan yaxshi mos keladi. Ishqor fazalararo o'zaro ta'sirni samarali ekranlash bilan birga, KMS karboksil guruhlarini ionlashishi hisobiga vodorod bog'larini ham, MFS aminoguruhlarini

protonsizlantirish hisobiga tuz bog'larini ham buzadi (VIII-chizma).



VIII chizma

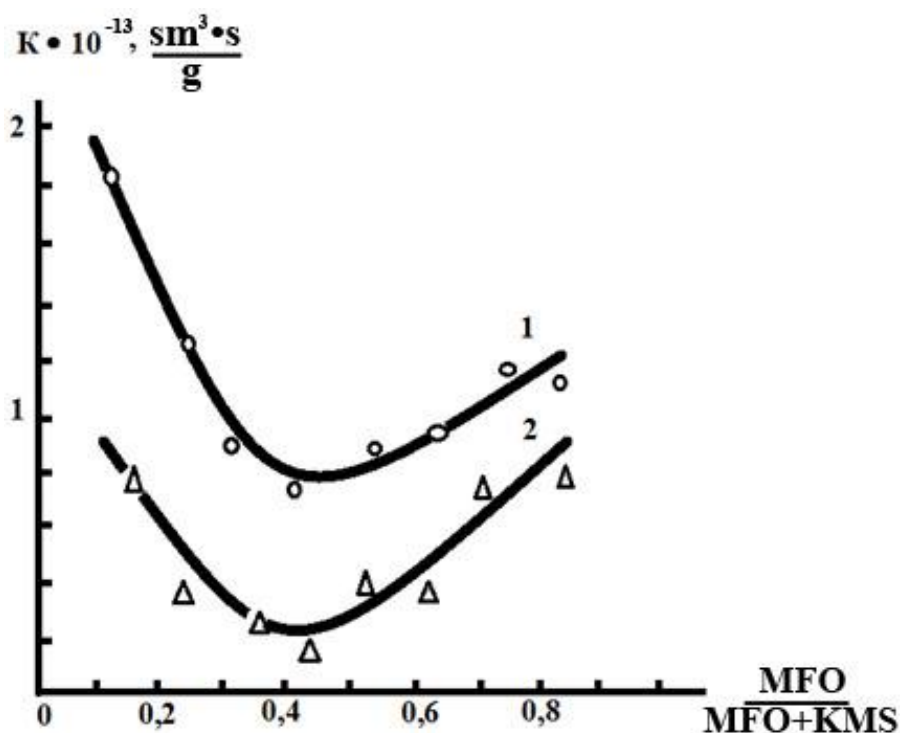
Shu bilan bir vaqtda ishqoriy eritma KMS uchun tanlangan erituvchi ham hisoblanadi.

Shunday qilib, IPK pardalarining xossalari ularni olinish jarayonida muhit pH qiymati o'zgarishiga, hamda komponentalar ta'sirlashuv tabiatiga va nisbatlariga bog'liq bo'ladi. Bular interpolimer komplekslarni suv va qishloq xo'jaliklarida tuzilmalantiruvchilar, dispers sistemalarni o'rnatuvchilar va boshqalarda amaliy qo'llanishni belgilaydi. Haqiqatan ham, kelgusida, amalda qo'yilgan aniq masalaga bog'liq holda oldindan berilgan xossalarga ega IPK material olish imkoni mavjud. IPK fizik-kimyoviy xossalari ularni amalda filtrlanishga qarshi ekranlar, suv va qishloq xo'jaliklarida tuzilmalantiruvchilar sifatida qo'llanilishini aniqlaydi. IPK pardalarni yutish va ultrafiltrlash xossalarini o'rganish ularni gaz va suv o'tkazuvchanligini aniqlash o'simlikshunoslikda membrana sifatida qo'llanishi sohalari imkoniyatlarini belgilash uchun zarur hisoblanadi. IPK va ularning KMS va MFO asosli turlicha tuzilmali kompozitlarning membrana o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti "K" doimiy $p=0,2 \text{ kg/sm}^2$ bosim ostidagi bog'lanishi 2.8-rasmda keltirilgan. Ko'rinadiki, membranalar "K" qiymatlari MFS miqdori ekvimol tarkibgacha ortganda kamayadi, MFS yanada ortishi esa, membrana o'tkaza olish koeffitsiyentini oshira boshlaydi. Ma'lumki, polimer pardalar suv

o'tkazuvchanligi molekulalararo bog'lar soniga, makromolekulalar taxlanish zichligiga va parda gidrofilligiga bog'liq bo'ladi.

IPK komponentalaridan biri, yoki ikkinchisini ortiqchalash- tirib membrana o'tkazuvchanlik koeffitsiyentini orttirish, yoki bo'shashtirish geterogen g'ovak tuzilmalar hosil bo'lishi bilan bog'liq.

Suv o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti "K"ning qiymati, 7% triazinonli sikllarga ega IPK KMS-MFSI pardalarda, MFS zanjirida 15%li triazinonli sikllarga ega bo'lgan IPK parda- larinikidan yuqori bo'ladi. Bu IPK–MFSII pardalarda ko'p miqdordagi molekulalararo tuz bog'larini hosil bo'lishi bilan bog'liq. IPKning barcha variantlarida ekvimol tarkibga yaqin qiymatlarda o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti minimal qiymatga ega bo'ladi va u IPKda bir jinsli to'rlar hosil bo'lishiga olib keluvchi makromolekulalar o'zaro ta'sirini ortishi bilan bog'liq bo'ladi.



2.8-rasm. Polikompleksli membrana suv o'tkazuvchanlik koeffitsiyentini KMS : MFO nisbatlarga bog'liq holda o'zgarishi.

1 - KMS – MFSI, 7 % triazinonli sikllar.

2 - KMS – MFSII, 15 % triazinonli sikllar.

2.5. Interpolimerli komplekslarning membranalari xossalari va ular asosidagi kompozit materiallar

Polimer materiallarning yangi avlodi – interpolimer komplekslar o'zining qator yangi va qimmatli xossalarni namoyon qilishi bilan hozirda texnika va qishloq xo'jaligida keng amaliy tadbiquini topmoqda.

Lekin, interpolimer komplekslar berishi mumkin bo'lgan boy imkoniyatlarni hozirgi kunda juda oz darajadagi qismi amalda o'z tadbiquini topmoqda xolos. Buni ko'p tonnalaridagi polielektrolitlarni va ular xossalarni sistemalashtirilgan ma'lumotlari yo'qligi, ya'ni ko'plab tadqiqotlar yo'nalishi komplekslanish reaksiyalari kinetikasi qonuniyatlarini o'rgatishga qaratilganligi bilan izoh-lanadi.

Shu ma'noda interpolimer komplekslar xossalarni o'rganish va mahsulot xossalari bilan o'zaro ta'sirlashuvchi komponentlar xossalarining bog'lanishini aniqlash hozirgi kunda katta ilmiy va amaliy ahamiyatga ega bo'lib qoldi.

Qator interpolimer komplekslar uchun xos bo'lgan ilmiy muammolarni yechimi, berilgan xossaga ega yangi polimer mahsulotlarini olishga imkon beradi. Lekin bu yo'nalishlardagi tadqiqotlar soni juda kam va ular ham PEK kabi sistemalar uchun bajarilgan. IPK-KMS-MFS pardalarning mexanik xossalarni o'rganish, ularni bevosita suv va shamol erroziyalariga qarshi va tuproq melioratsiyalarida qo'llash muammolarini dolzarbligidan kelib chiqadi.

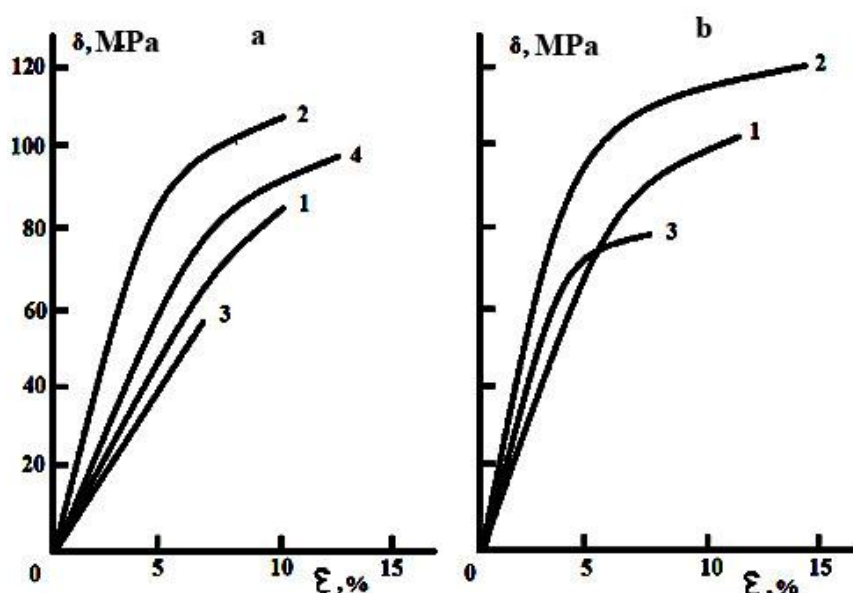
Turli tuzilmali IPK KMS-MFS pardalarni bir o'qdagi cho'zilishi 2.9-rasmda keltirilgan. Absissa o'qi bo'yicha namunani dastlabki ko'ndalang kesimiga keltirib hisoblangan nisbiy deformatsiya ε (%), ordinata o'qi bo'yicha kuchlanish δ (MPa)

qo'yilgan. Ko'rinadiki, KMS va IPK pardalari 15% gacha bo'lgan oraliqda elastik deformatsiyaga ega. Adabiyotlardan ma'lumki, sellyuloza efirlari, jumladan KMS ham quruq havoli holatda xona haroratida shishasimon holatda bo'ladi. Shuning uchun bir o'qli cho'zilish diagrammasida yuqori elastik deformatsiya sohasi uncha katta emas (2.9-rasm 4-bog'lanish). KMS va IPK deformatsiyali – mustahkamliklarini solishtirishlar (2.9-rasm 2 va 4 bog'lanishlar) ko'rsatadiki, ular bir turdagi deformatsiyali – mustahkamlik xossasiga ega va bir xildagi fizik holatda, ya'ni shishasimon holatda bo'ladi. Bunday hol kuzatilishini tabiiyligi shundaki, IPK mohiyati jihatdan mikrogeterofazali sistemani tashkil etib, unda uzluksiz faza vazifasini KMS o'ynaydi.

Dinamometrik bog'lanishlar (2.9-rasm) deformatsiya qiymati kichikligi uchun o'rganilayotgan ob'yekt tuzilmasi haqida to'la tasavvur bermaydi. Shuning uchun IPK pardalari tuzilishini dastlabki komponentalarni turlicha nisbatlarida baholash uchun elastiklik modulini aniqlash zarurati tug'iladi, chunki uning qiymati o'zaro ta'sirlashuvchan komponentalar tuzilmasiga va zanjirlararo makromolekulyar ta'sirlar takroriyligiga bog'liq.

Sharsimon holatdagi polimerlar uchun elastiklik moduli (E) asosan molekulalararo ta'sir energiyasi bilan aniqlanadi.

Shuning uchun uning kattaligi interpolimer o'zaro ta'sir intensivligi va tabiatiga bog'liq bo'lishi kerak. Ma'lumki, polimer sistemaga ixtiyoriy makromolekulalar kinetik bukiluvchanligini pasa-yishga olib keladigan tashqi ta'sir, sistema elastik xossalarini orti-shiga olib keladi.



2.9-rasm. KMS – MFO asosli IPK pardalar deformatsiyali – mustahkamlik bog'lanishlari.

Harorat 25⁰C, quruq havoli holatda komponentalari nisbatlari: KMS:
MFS = 3 : 1(1); 3:2 (2); 3:4 (3); KMS (4)

a – MFSI (7% triazinonli sikllar)

b – MFSII (15 % triazinonli sikllar)

IPK KMS – MFS sistemada MFS miqdorini ekvimol tarkibga qadar ortishi bilan KMS va MFS orasida molekulalararo ta'sir ortadi va KMS makromolekulalari kinetik bukiluvchanligi kamayadi. Bu holat (2.10-rasm) polimer materialni elastiklik xususiyatlarini kuchayishida ifodalanib, elastiklik moduli ortishi bilan tasdiqlanadi.

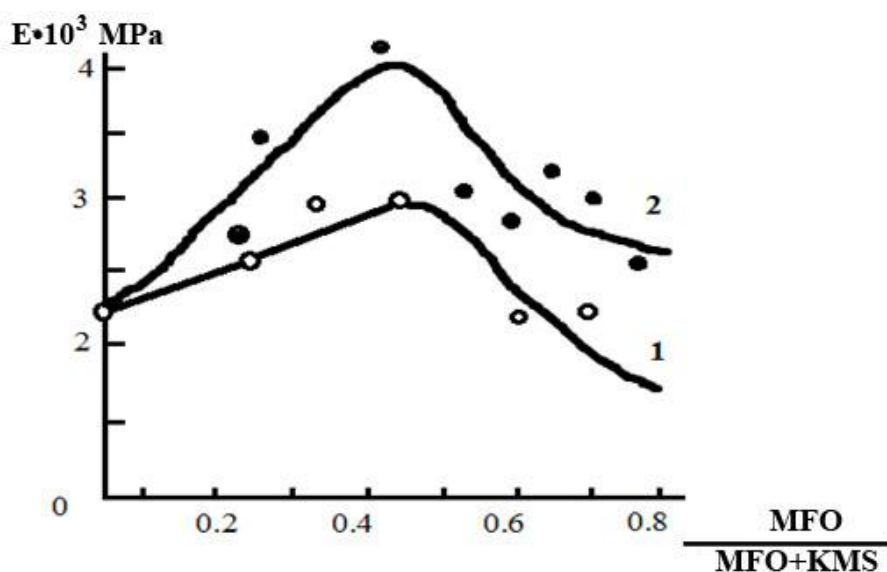
2.10-rasmdan ko'rinadiki, elastiklik moduli maksimumi va o'z navbatida mexanik xossalari ham komponentalarni ekvimol tarkibiga to'g'ri keladi.

Sistemada MFS miqdorini keyingi ortib borishida, ya'ni dispers faza hajmiy ulushi ortsa, elastiklik moduli yana pasayadi.

Odatda IPK hosil bo'lishi jarayonida polimer – polimerli komplekslar komponentalarini tashkil etuvchi makromolekularini konformatsiya o'zgarishi bo'lib o'tadi. KMS eritmasiga MFOI eritmani qo'shilganda ham shunday jarayon ro'y beradi,

ya'ni polikompleks zarralarini o'zaro ta'sirlardagi makromolekulalarini ikki tortqili o'ramsimon tuzilmalar hosil qilib tahlanishi ro'y beradi.

Agar IPK eritmasida KMS yoki MFO miqdori ortiqcha qatnashsa, bunday eritmalaridan olinadigan pardalar geterogen tuzilmaga ega bo'ladi. KMS makromolekulalari IPK olinishi sharoitlarida ($\text{pH} = 2-3$) statistik o'ram holatida bo'ladi, MFS makromolekulalari esa, uch o'lchamda choklangan MFS zarrasini hosil qiladi. Shunday qilib, IPK–KMS yoki IPK–MFS sistemalarda geterogen tuzilmalarni hosil bo'lishi, yuklamani notekis taqsimlanishga olib kelishi va elastiklik modulini pasayishiga olib keli-shi mumkin.

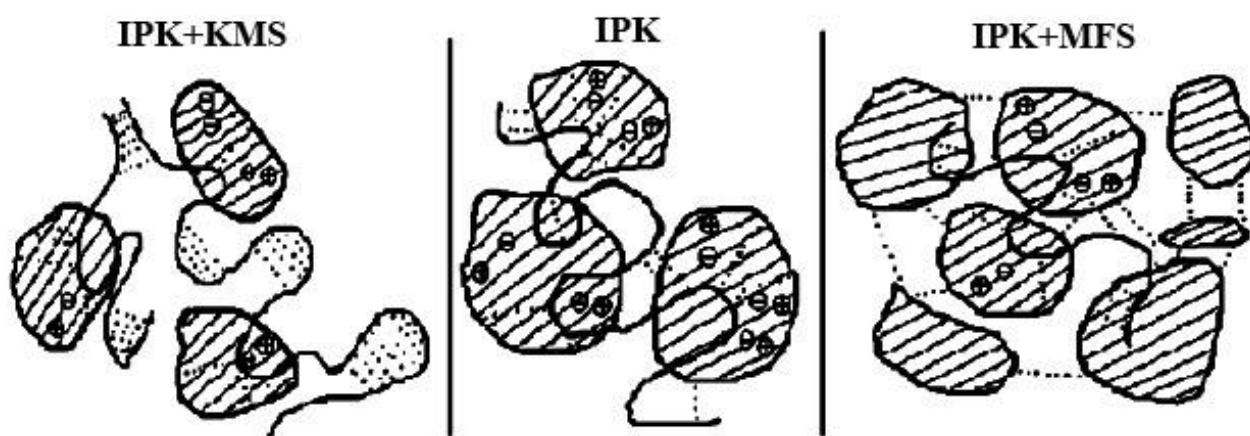


2.10–rasm. Interpolimer kompleks pardalarni quruq havoli holatida elastiklik modulini (E) 25°C haroratda o'zaro ta'sirlashuvchi komponentalar nisbatiga bog'lanishi.

1 – KMS – MFSI 7 % triazinonli sikllar

2 – KMS – MFSII 15 % triazinonli sikllar

Yuqoridagi o'rganilgan sistemalar tuzilmasi o'zgarishini IX chizmada ko'rsatilgani kabi tasavvur etish mumkin.



IX chizma

+ - zanjirlararo tuz bog'lari

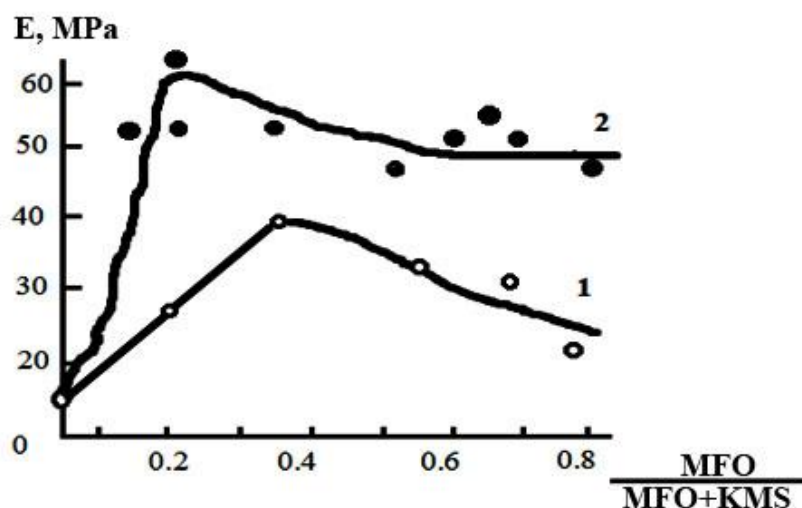
---- H – bog'lar

Amalda IPK pardalardan filtrlashga qarshi membranalar sifatida suvli – bo'lgan holatlarida foydalaniladi. Shuning uchun IPKdan tayyorlangan materiallar fizik – kimyoviy xossalarini muvozanatli – bo'lgan holatda o'rganish ham muhim sanaladi. Bu xossalar ko'p darajada IPK *tuzilmasi*, undagi suv holati va miqdori bilan belgilanadi.

IPK pardalar mexanik xossalarini suvda muvozanatli shishgan holatda, pH=6.0:7.00 qiymatlarda o'zaro ta'sirlashuvchi komponentalar nisbatlari o'zgarishiga bog'liqligini o'rganish natijalari 2.10, 2.11–rasmlarda keltirilgan.

Ko'rinadiki, KMS ga ekvimol nisbatga qadar MFS kiritilishi bilan elastiklik moduli qiymati orta borib, maksimum orqali kamayishga o'tadi. Ta'kidlash kerakki, quruq havodagi, hamda muvozanatli – bo'lgan holatlardagi ta'sirlashuvchan komponentalar nisbatlariga elastiklik modulini bog'lanishida umumiy qonuniyat kuzatiladi, lekin bu xarakteristikalarining son qiymatlari KMS uchun $\frac{E_{KMS(quruq\ havo)}}{E_{KMS(muvozanat\ shishgan)}} = 120$ marta, IPK uchun

$\frac{E_{KMS(quruq\ havo)}}{E_{KMS(muvozanat\ shishgan)}} = 60$ marta kamayadi.



2.11 – rasm Interpolimer kompleks pardalarni suvli muhitda ($\text{pH} = 6:7$) muvozanatli – bo'lgan holatda va 25^0 C haroratda dastlabki komponentalar nisbatlariga bog'lanishi.

1 – KMS – MFSI 7% triazinonli sikllar

2 – KMS – MFSII 15% triazinonli sikllar

$\text{pH}=2,5$ bo'lganda o'tkazilgan interpolimerli reaksiyalarda KMS karboksilat guruhlarini protonlashtiriladi va ular orasida COOH-COOC vodorod bog'lar yuzaga keladi. Bu ta'sir bog'lari KMS makromolekulasini o'rama shaklda qayrilishga olib keladi va ular o'zi ham o'zaro shunday vodorod bog'lari bilan bog'lanadi. IPK zarralarida uning komponentalari makromolekulalari qaralayotgan sharoitlarda o'zaro ionli va vodorod bog'lar bilan barqarorlashgan bo'ladi, zarralar esa, bir-biri bilan vodorod bog'lari va Van-der-Vaal's kuchlari bilan bog'langan.

Interpolimer kompleks pardalarni muvozanatli bo'lgan holatida suv molekulalari kuchsiz bog'larni (Van-der-Vaal's) va oson yetadigan vodorod bog'larni osongina uzib yuboradi va zanjirlararo tuz bog'lari energiyasini pasaytiradi, natijada KMS-MFS va ular kompozitlarini bo'lgan holatida quruq-havodagiga qaraganda elastiklik modulini umumiy kamayishi ro'y beradi.

KMS da asosiy molekulalararo bog'lar, vodorod bog'lari sanaladi. IPKda esa, vodorod va zanjirlararo tuz bog'lari bo'ladi.

Suv molekulalari ta'siri ostida vodorod bog'lar KMSda ham IPKda ham uziladi, lekin IPKda zanjirlararo tuz bog'lari biroz bo'shashgan holatga o'tsada, saqlanib qoladi.

Shuning uchun KMS bo'lgan holatidagi (120 marta) elastiklik moduli IPKlarni bo'lgan holatidagiga nisbati, bu materiallarni quruq havoli holatidagi nisbatiga qaraganda ko'p marta (60 marta) kamayadi (2.10, 2.11-rasmlar).

IPK-MFS sistemalarni muvozanatli bo'lgan holatida quruq havodagiga nisbatan kamroq kamayishini suvni plastiklantirish ta'siri bilan bog'lash mumkin.

IPK pardalarni amaliy qo'llanishida ularni ishchi xarakteristikalaridan uzilish va uzayish kuchlanishini hamda parda olinishiga muhit pH qiymat ta'sirini bilish zarur. O'zaro ta'sirlashuvchan komponentalarni turli nisbatlarda buzilish kuchlanish qiymatlari o'zgarishini murakkab xarakterda ekani 2.12–rasmda ko'rsatilgan.

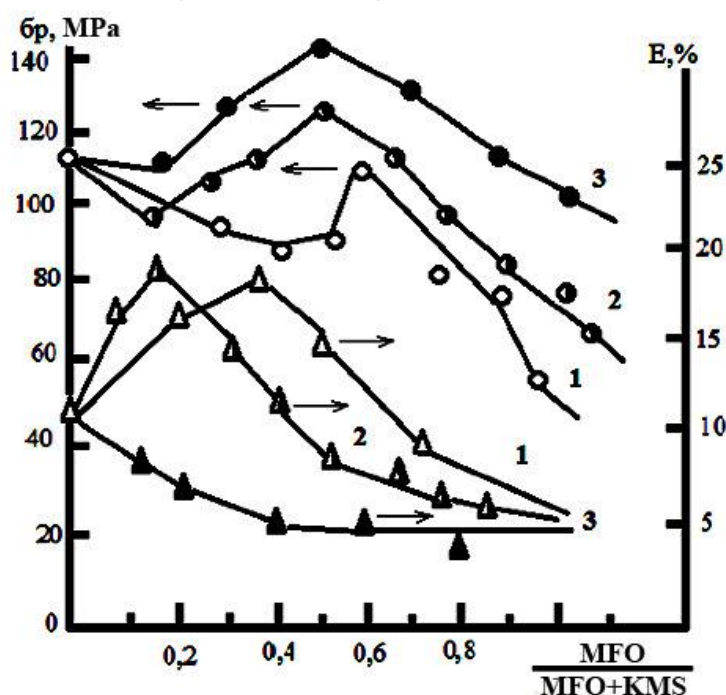
KMS tarkibiga dastlabki MFSI qo'shilishi pardalarni uzilish kuchlanishini kamaytirishga olib keladi. Bu hol o'ramasimon srtrukturalar yuzaga kelishi bilan hamkorlikda ro'y beradigan fibrillali tuzilmalarni o'zgarishi bilan bog'liq. Boshqacha aytganda, geterogen tuzilma hosil bo'ladi. O'rganilayotgan sistemalarning geterogenlik darajasi quyidagi qator bo'yicha ortib boradi: KMS-MFSIII (3-bog'lanish), KMS-MFSII (2-bog'lanish), KMS-MFSI (1-bog'lanish). Bunda uzilish kuchlanishi ko'proq darajada geterogenligi katta sistemalarda kamayadi (1-bog'lanish).

Sistemada ekvimol nisbatga qadar kuchlanish ortib borishini, hosil bo'layotgan zanjirlararo tuz va vodorod bog'lari miqdorini

ortishi bilan bog'lash mumkin. Qancha tuz bog'lari ko'p bo'lsa (ya'ni MFS zanjirida triazinonli fragmentlar miqdori ko'p bo'lsa), uzilish kuchlanishining mutloq δ_p qiymati shuncha katta bo'ladi. sistemada MFS miqdorini keyingi ortib borishi sistemani geterogenlik darajasini oshiradi va uzilish kuchlanishini kamayishiga olib keladi (2.12-rasm).

IPK pardalari namunalarini uzilishdagi nisbiy uzayishi qiymati turli tarkibdagi KMS-MFSI va KMS-MFSII uchun sistemada MFS konsentratsiyasi ekvimol tarkibga qadar ortishi bilan ortadi.

Ekvimol miqdoridan MFS ortib ketsa, uch o'lchamli choklangan MFS zarralari hosil bo'la boshlaydi va sistema geterogenligi ortadi, bu esa, uzilishdagi nisbiy uzayish kattaligini kamayishiga olib keladi (2.12-rasm).



2.12-rasm. Uzilish kuchlanishi σ_p (1,2,3) va uzilishdagi nisbiy uzayishni $E(1,2,3)$ 25°C harorat va quruq havo holatida komponentalar nisbatlariga bog'liqligi

1,1 – KMS - MFSI 7% triazinonli sikllar

2,2 – KMS - MFSII 15% triazinonli sikllar

3,3 – KMS - MFSIII 35% triazinonli sikllar

Shunday qilib, MFS zanjirida triazinonli sikllar konsentratsiyasi ortishi bilan uzilish kuchlanishini ortishi va quruq-havoli holatda IPK pardalarini uzishdagi nisbiy uzayish kattaligini pasayishi kuzatiladi.

Bu shuni bildiradiki, berilgan xususiyatga ega IPK pardalarini MFS zanjirida triazinonli sikllar konsentratsiyasini o'zgartirish orqali erishish mumkin ekan.

Xulosa qilib aytish mumkinki, o'tkazilgan tadqiqotlar zanjirlararo bog'lar miqdori va turi o'rtasidagi tuzilma va oxirgi mahsulot IPK pardalari xossalari orasidagi bog'lanishlarni o'rnatishga imkon beradi. Tuz bog'lari qancha ko'p bo'lsa, ya'ni MFO zanjirida triazinonli fragmentlar miqdori ko'p bo'lsa, shuncha IPK pardalari mustahkamligining mutloq qiymati katta bo'ladi.

Eng katta mustahkamlik xossaga $\text{pH}=2:3$ holdagi eritmadan olingan ekvimol tarkibdagi KMS-MFS pardalari ega bo'ladi.

KMS-MFS sistemada geterogen tuzilmalar yuzaga kelishi yuklamani notekis taqsimlanishiga olib kelib, pardalarni mustahkamlik xossalari pasayadi.

Pardalarda komponentalar nisbati ekvimol qiymatlarda bo'lganda, eng kam geterogenli sistemaga va o'z navbatida eng katta mustahkamlikka erishiladi. Olingan ma'lumotlar asosida aytish mumkinki, o'rganilayotgan KMS-MFS sistemalar tuzilmasi, komponentalari bir-biri bilan kimyoviy bog'lar bilan bog'lanmagan (ion va vodorod bog'lar) kompozit tuzilmalar bilan polimer zanjirlar orasida bog'lar koperativ zanjirlararo ionli yoki vodorodli bog' bilan ta'minlanadigan interpolimer kompleks tuzilmalari orasida chegaraviy tuzilma hisoblanadi.

KMS-MFS sistema zanjirlararo tuz va vodorod bog'lari bilan barqarorlashtirilgan bo'ladi, lekin ular miqdori interpolimer kompleksdagidan kam.

2.6. Dispers to'ldiruvchili interpolimer kompozit materiallar hosil bo'lishi

O'zaro ta'sirlashuvchi komponentalar (polianion va polikation) molekulalararo bog'lar tabiatini o'zgartirib IPK xossalari boshqarish mumkin. Dastlabki komponentalarni ekvimol qiymatlari (polianion:polikation=1:1) kompleks steximetriyasiga mos keladi, ya'ni amalda bu aralashmada barcha polianion va polikationlar to'la kompleksda bog'langan, boshqa nisbatlarda esa, polianion yoki polikation ortiqcha bo'lib qatnashadi, unda ma'lum sharoitlarda polikompleksli kompozitlarni olish mumkin bo'ladi. Ularda polikompleks va komponentlaridan bittasi kompleksda bog'lanmagan holatda bo'ladi.

Oxirgi yillarda karboksimetilsellyuloza (KMS) va azotli polimerlar asosidagi interpolimer komplekslar yangi materiallar sifatida keng qo'llanilmoqda. Bu esa, ularni tuzilmalanish kimyosi va kinetikasini o'rganishga qiziqish tug'diradi. Shu nuqtai nazardan KMS va mochevinoformaldegidli smola (MFS) asosida $MFS > KMS$ ya'ni MFS ortiqcha nisbatda olinadigan IPK eng istiqbolli mahsulot bo'ladi.

IPK xossalari to'plamini yaxshilash yo'llaridan biri ularga xalq xo'jaligida bu interpolimer materiallarni ishlatishda muhim bo'lgan mustahkamlik, qattqlik, issiqlikka bardoshlilik, suvga chidamlilik va qator xossalarni orttiruvchi turlicha to'ldiruvchilar kiritilish yo'li bilan fizik modifikatsiyalash hisoblanadi. Ma'lum-

ki, polimerlarga dispers mineral to'ldiruvchilar kiritilishi kompozit materiallarni mexanik va fizik-kimyoviy xossalarini salmoqli o'zgartirishga olib keladi. Bu o'zgarishlar chegaraviy qatlamlarda makromolekulalar harakatchanligi, to'ldiruvchi sirtini yo'naltiruvchilik ta'siri va u bilan polimerlarni turli ko'rinishdagi o'zaro ta'sirlari, shuningdek, to'ldiruvchini ular borligida monomer yoki oligomerlardan hosil bo'layotgan va qotayotgan polimer tuzilmasi va kimyoviy tuzilishiga ta'siri bilan ham bog'liq bo'ladi. Polimerlarga ma'lum kimyoviy xossalarga ega mineral to'ldiruvchilar kiritilganda ular sirti polikondensatsiyalanish (polimerlanish) jarayonini turli bosqichlarida bu reaksiyalarni tezlatishga yoki ingibirlashga olib keladi

Yuqorimolekulyar birikmalar sintezi va fizik-kimyosi soha-larida doimo asosiy muammolardan biri polimerlar xossalarini ularning kimyoviy tarkibiga va tuzilishiga bog'liqligi hisoblangan.

Polimerlarning ko'p sonli tadqiqotlari ko'rsatadiki, ular nafaqat elementar bo'g'inlar tuzilishi bilan, balki makromolekula zanjiri konformatsiyasi, hamda polimerlarni ustmolekulyar tashkillanishi bilan ham farqlanadi.

Bunday tuzilish, tarkib va polimer xossasi orasidagi murakkab bog'lanishlar borligidan kelib chiqadi. Kompozit material tuzilma elementlarida to'ldiruvchi taqsimotini uning miqdori va shakliga bog'liqligining mavjudligi, polimer matritsani mineral to'ldiruvchiga nisbatan yopishish qobiliyatini to'laroq tadqiq etish zaruratiga olib keladi. IPKga to'ldiruvchi kiritilishi IPK - to'ldiruvchi va polimer-to'ldiruvchi chegaralarida yuzaga keladigan keng ta'sirlar spektri paydo bo'lishiga (kuchsiz fizik ta'sirlardan kuchli kimyoviygacha) olib keladi.

Bu o'zaro ta'sirlar tabiati ko'p hollarda to'ldiruvchi sirti kimyosiga bog'liq. Chegara fazalari bo'limida yuzaga keladigan har xil ta'sir turlari nisbatlari interpolimer kompozit material (IKM) va butun to'ldirilgan sistemani mexanik, fizik-kimyoviy xossalariga kuchli ta'sir qiladi.

Kimyoviy tarkib dispers to'ldiruvchini asosiy xarakteristikalardan biri sanalib, ularni sirtiy xossasi sifatida reaksiyalanish qobiliyatini aniqlaydi. To'ldiruvchi kimyoviy tarkibi bilan ularni sirti kimyoviy faolligi orasida bevosita bog'lanish mavjud, lekin ularni kimyoviy tarkibidan kelib chiqib, polimer muhit bilan to'ldiruvchilarni sirtiy kimyoviy reaksiyalarini oldindan aytish mumkin emas.

To'ldiruvchilarni kimyoviy faolligi birinchi navbatda ular sirtini kimyosiga, ya'ni polimer bilan ta'sirlanish qobiliyatiga ega bo'lgan sirtiy faol markazlar mavjudligiga bog'liq.

Ma'lumki, ixtiyoriy to'ldiruvchi sirtida polimer bilan kimyoviy o'zaro ta'sirga kirishish qobiliyatiga ega faol markazlar (kordinatsion to'yinmagan metal atomlari, V va F markazlar, ozod radikallar va boshqalar) mavjud.

To'ldiruvchining kimyoviy faolligi yana to'ldiruvchi bilan tutashuvchi polimer muhit tabiatiga, ya'ni IKM tarkibida to'ldiruvchi sirtidagi faol markazlar bilan bevosita kimyoviy ta'sirlashish qobiliyatiga ega guruhlar mavjudligiga ham bog'liq.

Interpolimer kompozit materiallar bilan fosfogipsni o'zaro ta'sirini o'rganish, fazalararo chegaralarda makromolekulalar adsorbsiyasida ro'y beradigan jarayonlarni tushunish nuqtai nazaridan ham ahamiyatga ega.

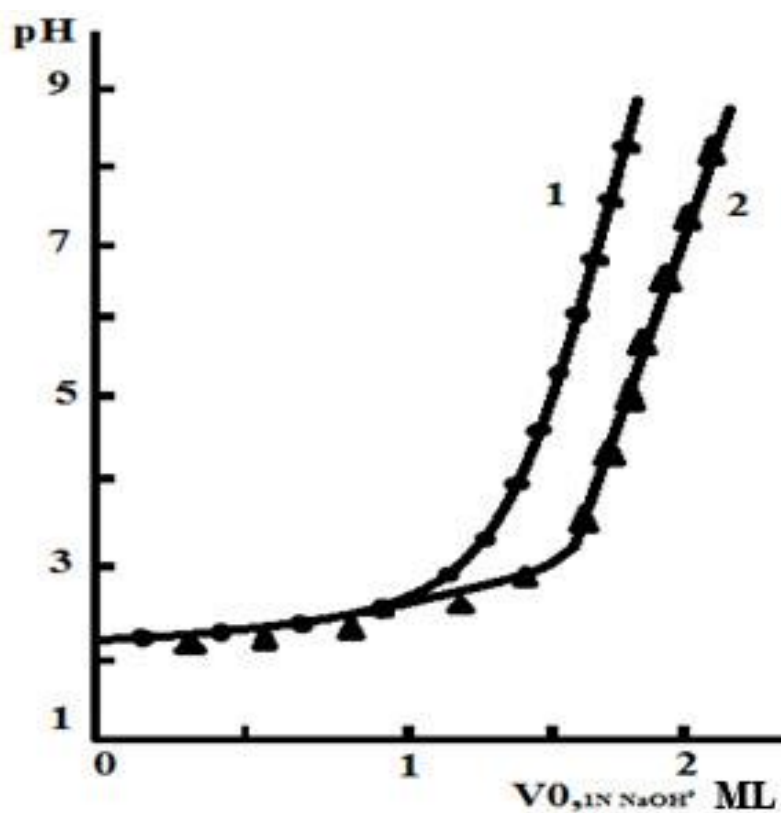
Bunday turdagi izlanishlar amaliy tadqiqotlar uchun muhim bo'lib, ular flokulatsiya va kolloidlarni barqarorlashtirish kabi hodisalar bilan yaqin bog'langan.

Fosfogips zarralarini IKM bilan ta'sirini, fosfogips fosforli guruhlari bilan MFS aminoguruhlari o'rtasida vodorod bog'lar hosil bo'lishiga olib keluvchi reaksiyani kimyoviy muvozanat nuqtai nazaridan yoritadigan tadqiqotlar xulosalari ko'rsatadiki, fosfogips zarralarini quyidagicha xuddi o'ralgan ixcham globulalar sifatida qarash mumkin. Lekin, bu makromolekulalar konformatsiyali aylanishlarga uchray olmaydi va faqat eng kamida tadqiqot o'tkazilgan sharoitlarda globulali shaklda qoladi. Fosfogips zarralarini sfera shaklda, o'lchamlar bo'yicha yetarlicha tor taqsimotga ega va IKM bilan reaksiyaga faqat sfera sirtida joylashgan gidroksil guruhlari kirishadi deb qarash mumkin.

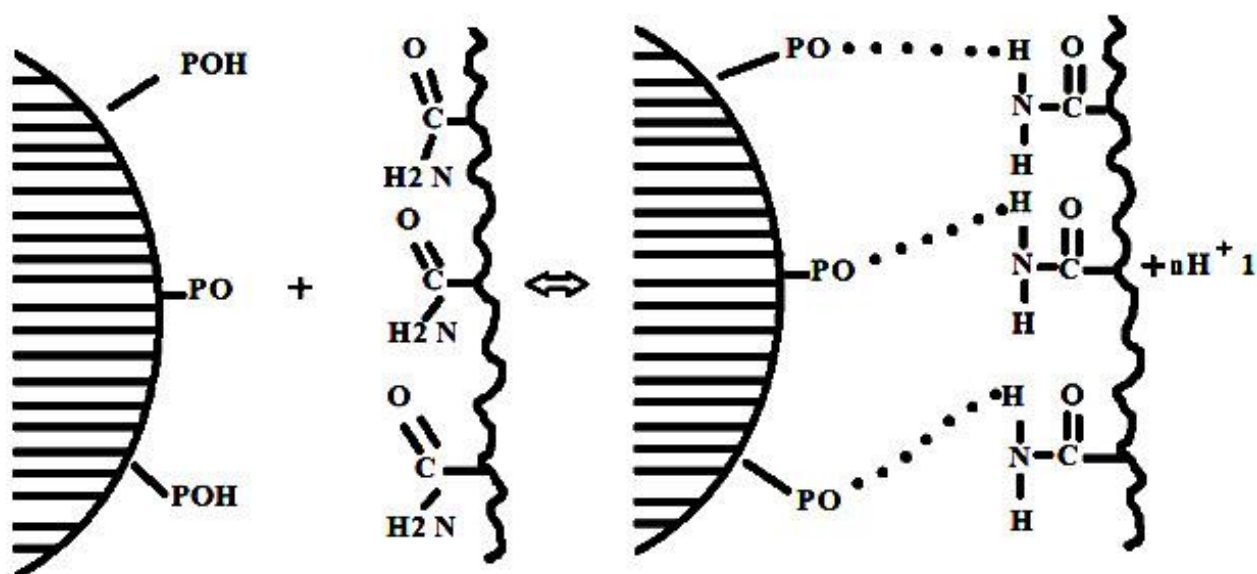
IKM – fosfogips reaksiyalarini o'rganishda, KMS va MFS o'rtasidagi reaksiyani o'rganishda qo'llangan potensiommetrik titrlash usulidan foydalanish mumkin. 2.13-rasmda potensiommetrik titrlash bog'lanishlari IKM (1-bog'lanish) hamda fosfogips bilan IKM aralashmasi (2-bog'lanish) uchun keltirilgan. Ulardan ko'rinadiki, IKM - fosfogips aralashmasining titrlash bog'lanishi IKM titrlashiga nisbatan o'ngga siljigan. IKM va ularning fosfogips bilan aralashmasini potensiommetrik titrlash bog'lanishlaridagi farq shundan aniq guvohlik beradiki, IKM – fosfogips o'zaro ta'siri vodorod bog'lariga ega va ularni haqiqatan ham X chizma kabi tasvirlash mumkin, yana u infraqizil spektr ma'lumotlari bilan mos keladi.

Keltirilgan ma'lumotlar IKM bilan fosfogips reaksiyalarini kimyoviy komplementar chiziqli makromolekulalar o'rtasidagi reaksiyalarni ko'rayotganda taklif etilgan ikki muvozanatli reaksiyalar assotsiatsiyasi terminlarida polikation va PKK kul zarralari birlashishidan kompleks zarrasi hosil bo'lishiga o'x-

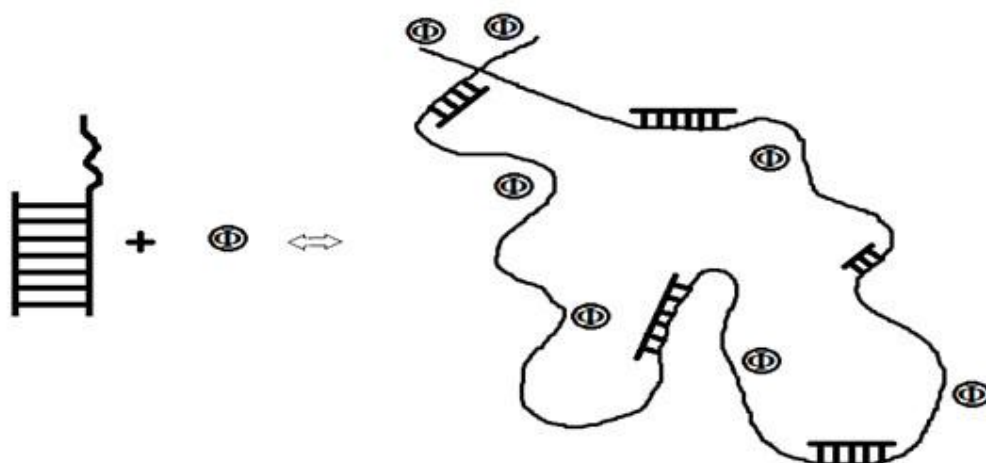
shash holda qarash mumkin, ya'ni XI chizmadagi kabi tasavvurni keltirishga imkon beradi.



2.13-rasm. Potensiometrik titrlash bog'lanishlari IKM (1) va IKM bilan fosfogips aralashmasi (2), aralashmada fosfogips konsentratsiyasi 0,7 massa foiz, IKM -0,0025 asos, mol/litr



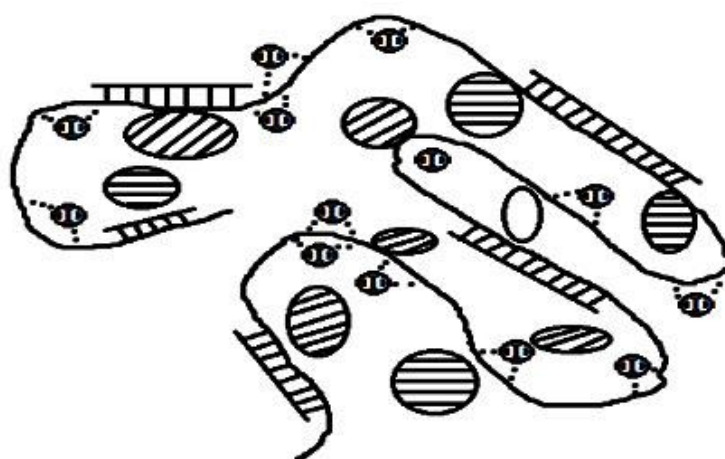
X chizma



XI chizma

bu yerda  IKM va MFS dan tashkil topgan ozod soha  - fosfogips zarralari.

KMS xossalarini yaxshilash maqsadida kompozitlarga poli-dispersli qum kiritiladi. Qum makromolekulalar bilan kimyoviy ta'sirlashmaydigan to'ldiruvchi vazifasini o'taydi. Bundan kelib chiqadiki, IKM - MFS va qum bilan fosfogips o'rtasida reaksiya parallel amalga oshiriladi. Shu tufayli IKM - MFS, fosfogips va qum bo'lgan sistemada har uchta komponentani ichiga olgan murakkab kompleks zarralar XII chizmadagi kabi yuzaga keladi.



XII chizma

bu yerda  - IPK,  - fosforgips zarrasi,  - qum.

Interpolimer kompozit materiallardagi zarralarda ro'y beradigan IKM-MFS va fosfogipsni fosforli guruhlari o'rtasida vodorod bog'lari hosil bo'lishiga olib keluvchi polikompleks zarralarini yuzaga keltiradigan muvozanatli assotsiatsiya reaksiyalarini qarab o'tilishi bilan bir qatorda, o'rganilgan sistemalarni birgalikda ko'rib chiqilishi fosfogips zarralari bilan MFS ta'sirlarini ta'vsiflashga imkon yaratadi va hosil bo'ladigan IKM tuzilishi haqida eng umumiy xulosalar qilishga yordam beradi.

IKM tuzilmasida MFS ni ozmi ko'pmi cho'zilgan halqa va dumlari bo'lib, ular ozod bo'g'inlarni va fosfogips sirtida joylashgan fosfogips guruhlari bilan vodorod bog'lari hosil qiluvchi o'rtasida qumi bor fosfogipslardan iborat ketma-ketlikni o'z ichiga olgan.

Agar yuqorida ifodalangan hodisalarni, makromolekulalarni kolloid zarralar bilan ta'sirini o'rganishda qabul qilingan holatdan turib qaralsa, kolloid sistemani barqarorlashtiruvchi holat fosfogips zarralari bilan MFS qisqa zanjirlari ta'sirlaridan kelib chiqadi deb tasdiqlash mumkin.

Kuzatilayotgan hodisalar yaxshi va sodda holda polimerni kolloid zarralari bilan ta'sirlashuvini kimyoviy komplementar makromolekulalar orasidagi reaksiya vaziyatidan qarash doirasida tushuntirilishi mumkin.

Kompozit morfologik tuzilmalari va ularni tashkil etuvchi komponentlarni shakllanishini optik mikroskop usuli yordamida o'rganilgan.

Mochevinoformaldegidli smola qotgandan keyin ko'plab darzlari bo'lganda yuqori mo'rtlikni namoyon qiladi. Buni polimerdagi disperslangan va u bilan kimyoviy bog'lanmagan suvni xona haroratida asta-sekin bug'lana boshlashi natijasida material darzlanishi ro'y beradi deb tushunish mumkin.

IPK va IPK-MFS aralashmalari morfologiyasini o'rganish natijalari ko'rsatadiki, MFS kimyoviy tuzulishi va birinchi navbatda ularda interpolimerli o'zaro ta'sirlashish qobiliyatini belgilovchi aminoguruhlar miqdori MFS tuzilmasiga kuchli ta'sir qiladi.

KMS bir jinsli matritsa hisoblanadi. Unga botirilgan alohida simmetrik zarralar esa, MFS polikondensatsiyalanishi natijasida hosil bo'lgan dispers fazani ifodalaydi.

Shunday qilib, IPK KMS-MFS polikondensatsiya maxsulotlari mikroeterogen fazali sistemasini, yoki kompozitni vakili bo'lib, unda KMS uzluksiz faza, MFS dispers faza vazifasini bajaradi. To'ldiruvchining polimerlarga ta'siri o'ta ko'p qirrali va murakkab bo'ladi. To'ldiruvchi kiritilgan polimerni kimyoviy, termodinamik, kinetik, tuzilmaviy, mexanik, fizik xossalari o'zgarishida to'ldiruvchining o'rnini yaqqol ko'rinadi. IPK – MFS asosida olingan kompozitga fosfogips (10-15%) kiritilishi ancha tekis va mukammallashgan tuzilmaga olib keladi, bu holat birinchidan fosfogips zarralari o'zini tuzilmalantiruvchi sun'iy zaryadli- markaz sifatida namoyon qilishi bo'lsa, ikinchidan uzluksiz faza – matritsada ozod suvni fosfoyarimgidrat bilan bog'lanishi evaziga material tuzilmasi ancha yaxshilanadi. Uchinchidan, fosfogips tarkibida fosforli, oltingugurtli, krem-neftorvodorodli kislotalarni bo'lishi uni kislotali xarakterini ortiqcha MFSlarni qotish jarayoniga kattalizator sifatidagi ta'siridir. To'rtinchidan, fosfoyarimgidratni xuddi gidravlik to'quvchi kabi gidratlanishi tufayli bo'ladi.

Bundan tashqari ortiqcha MFSni fosfogips bilan o'ziga xos ta'siri tufayli yirik g'ovaklar soni kamayadi (darzlar to'la yo'qoladi).

MFS makromolekulasida ikkita juftlashmagan elektronli azot atomlari va fosfogips tarkibida kaltsiy kationlari mavjudligi molekulalararo ta'sirni kuchaytirib, bir jinsli, yaxshi moslashgan kompozit olish uchun imkon beradi.

Kompozit tuzilmasi qo'shimcha to'ldiruvchi, ya'ni qum bilan to'ldirilganda (massalar foizi 35) sezilarli darajadagi nuqsonsiz, yetarlicha mustahkam, bir jinsli tuzilmaga ega bo'linadi.

Namuna sirti silliqligi monolit tarzda ko'rinadi va unda zarralar taqsimoti (qum) xuddi tosh terilgan sirtini eslatadi. Zarralar o'zaro matritsa eritmasi bilan bog'langan bo'lib, sirtida alohida 0.2–0.02 mm o'lchamli g'ovaklar ko'rinib turadi.

Interpolimer kompozitlarni nisbatan qisqa davrdagi intensiv tadqiqotlarida aniqlangan o'ziga xos xususiyatlari ularni amaliy qo'llanish masalalariga e'tiborni yanada kuchaytirib yubordi.

2.7. Interpolimer komplekslarning fizik xossalari va ular asosidagi kompozitlar

Kislotali aralashmalardan tuzilgan polielektrolitlar va asosiy polimerlarning fizik xossalari additivlikdan chetlashadi. Bu esa polimerlar orasida o'zaro ta'sir mavjudligini ko'rsatadi. Hosil bo'layotgan IPK fizik xossalari amorf polimernikiga yaqin bo'ladi. Buni IPK issiqlik o'tkazuvchanligini 300-500K harorat orasidagi bog'lanishlari ham isbotlaydi.

Materiallarning issiqlik xossalarini o'rganishni an'anaviy usullari yupqa pardalarni issiqlik o'tkazuvchanligini o'rganish uchun yaramaydi, chunki ular namuna qalinligiga va o'lchamlariga ma'lum talablar qo'yadi, undan tashqari polimerlardagi relaksatsiya jarayonlari ularning issiqlik xossalariga salmoqli ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun ularning makromolekula dinami-

kasi bilan bog'liq issiqlik tarqalishi va yutilishi qonuniyatlarini o'rganishda kam inersiyali zondan foydalanib, qisqa muddatli davriy qizdirish usulidan foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi. Bunday usuldan foydalanishni yanada o'rinli bo'lishi shundaki, bunda issiqlik o'tkazuvchanlik relaksatsion ulushlardan holi bo'ladi va toza molekulyar issiqlik o'tkazuvchanlikni beradi. 2.14-rasmda to'rtta namunalar: 1-dastlabki KMSI; 2-IPK KMS-MFS; 3-KMS-PMAG; 4-KMS-PGMG uchun issiqlik o'tkazuvchanlikni haroratga bog'lanishi keltirilgan.

Issiqlik o'tkazuvchanlikni haroratga bog'lanishida quyidagi xususiyatlarni ta'kidlash mumkin: 300-500K oraliq harorat ortishi bilan $\chi(T)$ bog'lanishda haroratni bo'ylama akustik tolqinlarini issiqlik o'tkazuvchanlikka beradigan ulushi bilan bog'langan yotiq ko'tarilish ro'y beradi, 350-400K sohada λ simon cho'qqilar kuzatiladi, keyingi harorat ortishida issiqlik o'tkazuvchanlik chiziqli ortadi. Shuni ta'kidlash kerakki, KMS-MFS kompleks uchun issiqlik o'tkazuvchanlik (2.14-rasm 2-bog'lanish) tekis o'zgarib, cho'qqi bo'lmaydi. Bu KMS-MFS kompleksda issiqlik o'tkazuvchanlikda salmoqli ulushni tuz va vodorod bog'lari beradi. Bunda $\chi(T)$ va λ simon sohani sellyu-lozani turli efirlarida 330-340K da bo'ladigan glyukozasimon halqalar konformatsiyasi o'zgarishi bilan bog'lash mumkin.

IPK KMS-PMAG, KMS-PGMG hosil bo'lishida KMS karboksilatanionli guruhlar va PMAG, PGMG aminoguruhlarini o'zaro ta'sirlashuvi ro'y berishi natijasida interpolielektrolitli tuz bog'lari yuzaga keladi.

Ta'kidlash kerakki, komplekslardagi sakrash kattaligi interpolimer bog'lar energiyasi ortishini xarakterlaydi.

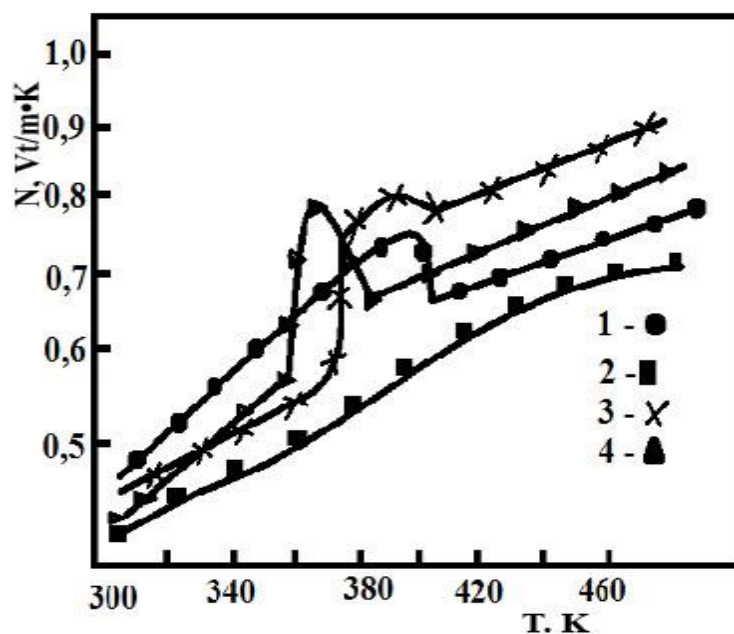
KMSning o'zida sakrash kuzatilmaydi. Anomal cho'qqi kengligi makromolekula tebranishlari spektrini aniqlab, uning

tuzilmasi murakkabligiga bog'liq bo'ladi. Anomallikni past haroratlarda tomon siljishini PMAG polikationi past darajada polimerlanishi natijasi deb qaralishi mumkin, bunda yuqorida keltirilgan IPK polikationlari polimerlanish darajasi ortishi bilan $\chi(T)$ ortishi kuzatiladi (400-500K sohaga qarang) va bu yarim emperik Ayerman modeli bilan yaxshi mos keladi

Unga ko'ra:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_{\infty}} + \frac{A}{M}$$

Bu yerda χ_{∞} cheksiz katta molekulyar massali polimer issiqlik o'tkazuvchanligi, A-const



2.14-rasm. Yupqa pardalar issiqlik o'tkazuvchanligini haroratga bog'lanishi.

1-dastlabki KMS; 2-KMS-MFS; 3-KMS-PMAG; 4-KMS-PGMG.

Shu bilan birga interpolimer bog'larni mavjudligi zanjir bo'y-lab qo'shimcha issiqlik qarshiligini hosil qiladi. Shu bois ko'rsatilgan komplekslar uchun χ xatoligi 15 foizdan ortmaydi.

Issiqlik o'tkazuvchanlikni 300-500K oralig'ida o'zgarish xarakteri ko'plab amorf polimerlarga xos va oxir oqibatda issiqlik sig'imini $C_v(T)$ haroratga bog'liq bo'lishiga olib keladi, chunki polimerlarda fononlarni erkin yugurish yo'li l makromolekula uzunligi bilan bir tartibda va harorat bo'yicha o'zgarmaydi, fononlarni o'rtacha tarqalish tezligi v esa haroratga sust bog'langan. Shuning uchun asosiy kinetik formuladan kelib chiqib

$$\chi = \frac{1}{3} p C_v v \quad (1)$$

$\chi(T) \propto C_v(T)$ issiqlik sig'im chiziqli $C_v = 1,5R\pi^2 \cdot (T/\theta_1)$ qonuniyat bo'yicha haroratni keng diapazonda $\theta_3 \ll T \ll \theta_1$, ya'ni makromolekulalar skletli tebranishi xarakteristik haroratlarga mos bir o'lchamli va uch o'lchamli kontiniumga mos o'zgaradi.

Ma'lumki, volt-amper xarakteristikalar (VAX) usuli turli tuzilmalarni tahlili uchun izlanishlarni eng mumkin bo'lgan usullardan bo'lib, aniq tok o'tish sistemasi ma'lum bog'lanishli soha ko'rinishida namoyon bo'ladi.

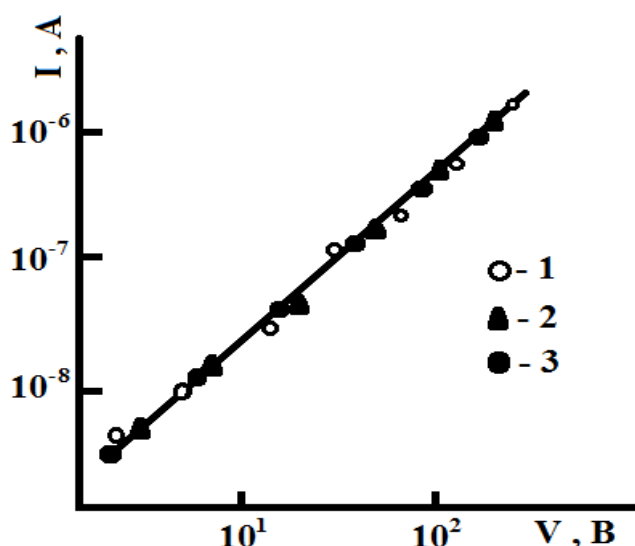
Shuning uchun yetarlicha katta (lekin teshib o'tishli darajada emas) toklarda, tok o'tish sistemasini aniqlash, ularni baholashni yengillashtiradi

Interpolielektrolitli komplekslar asosidagi tuzilmalar uchun shunday baholashlarni mavjud ionli va elektronli o'tkazuvchanlikni fenomenologik nazariyasi bilan kvazikimyoviy kristall panjaralar defektlari o'zaro nomukammalligi va material sirti bilan o'zaro ta'sirlari kvazikimyoviy nazariyasi o'rtasidagi o'xshashlikdan foydalanib o'tkazildi. Masalan, ma'lumki yopishish, rekombinatsiya va nomukammalliklar tomonidan harakatchan tok tashuvchilarni tutib qolish kesimi darajalari haqidagi tasavvurlarni mosligi.

Tutashuv hodisalarini fenomenologik nazariyasi statsionar tokni tutashuv soha orqali o'tishini ifodalaydigan va barcha uch turdagi o'tkazuvchanlik uchun bir xildagi ko'rinishga (belgilashlargacha mos keladigan) ega differentsial tenglamalar sistemasiga asoslangan.

Olingan nazariy natijalardan G'.I.Muxamedov shogirdlari bilan tayyorlagan KMS va aminoqismlari bo'lgan polimerlarda (MFS, PMAG va PGMG) sendvich tuzilmali metal-IPEK metal VAXlarini tahlili uchun foydalandilar. Tutashuv materiali sifatida nikel (Ni) olinib $5 \cdot 10^{-5}$ tor vakuumda termik bug'latish usuli bilan sirtga purkaladi. Kuchlanishni $10^{-1} \div 10^{-2}$ (V) oraliq qiymatlarida tajribadagi VAX natijalari omik bog'lanishga yaqin bo'ldi, $J \sim V^n$, $n=1$ (2.15-rasm).

O'ta chiziqli sohalarning yo'qligi tutashuvdan tok tashuvchilar injeksiyasi ta'siri juda kichik ekanligini ko'rsatadi. Sub chiziqli bog'lanish yo'qligi tutashuv oldi hajmiy zaryad sohalari (H_2S), shu bilan birga metal-IPEK o'tish qatlami bilan bog'langan sohalarni ham ta'siri juda kuchsizligini ko'rsatadi.



2.15-rasm. Interpolimer kompleks KMS-MFS(1), KMS-PMAG(2) va KMS-PGMG (3) asosidagi metal-IPK-metal tuzilmalarni $25^{\circ}C$ haroratda tajribadagi VAX lari

Tokni statsionar qiymatiga relaksatsiya vaqtlari ion o'tkazuvchanlik uchun kutilganidan oz, ya'ni ko'rsatilgan kuchlanishlarda o'rganilgan tuzilmalar yuqori omli ionli yarimo'tkazgichni omli tutashuvga kelgandagi xossasini namoyon qiladi.

Umuman xulosa qilish mumkinki, Louning kengaygan chizmasi ion turdagi o'tkazuvchanlikni ham, defektlarni kvazikimyoviy o'zaro ta'siri uchun ham tutashuv hodisalari manzarasini fenomenologik asosini tasvirlaydi.

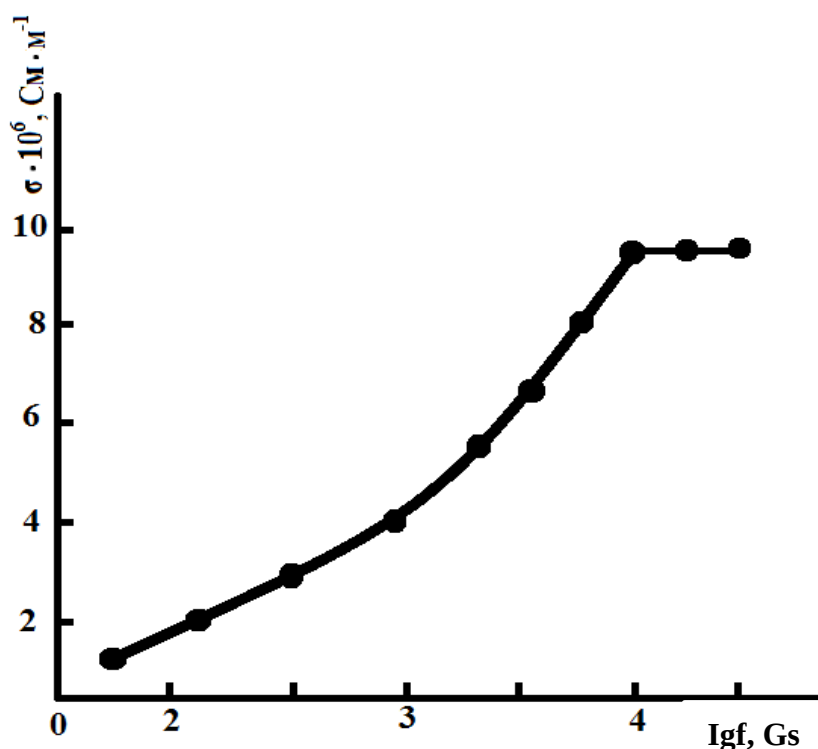
Xususan, bu to'la ma'noda polielektrolitli komplekslar asosidagi tuzilmalarga ham tegishli.

O'tkazuvchanlik mexanizmini aniqlash uchun doimiy tokda elektr o'tkazuvchanligini va impulsli signalga, ideal holda polyarizatsiyalanuvchi to'siqli (ionlar uchun) elektrodga ega, C-IPK-C (C-grafit) elektrokimyoviy yacheyka aks sadosini o'lchashlar ko'rsatdiki, IPK KMS-MFS, KMS-PMAG va KMS-PGMG polimer pardalarda yuqori ion o'tkazuvchanlik ro'y beradi. Doimiy elektr maydon $E=0.3 \text{ V/m}$ ($T=300 \text{ K}$) qo'yilganda, yacheyka qutblanishi 1000 sekund davomida ro'y beradi, bunda tashqi maydon qisman(90%) harakatchan ionlar bilan namuna sirtida hosil bo'ladigan ikki qutbli elektr qatlam bilan to'siladi (Na^+ , OH^- , H^+)

2.16-rasmda KMS pardalarni elektr o'tkazuvchanligini chastotaga bog'liqligi keltirilgan. Past ($<10 \text{ kGs}$) chastotalarda harakatchan ionlar namuna sirtiga yetib boradi va namuna ichki hajmidan sirt tomon zaryadni keyingi ko'chishiga qarshilik ko'rsatadigan ikki qutbli elektr qatlam hosil qiladi.

Natijada umumiy o'tkazuvchanlik pasayadi. Shuning uchun elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash uchun 10 kGs chastota tanlanadi, undan yuqorisida elektr o'tkazuvchanlik sezilarsiz o'zgaradi.

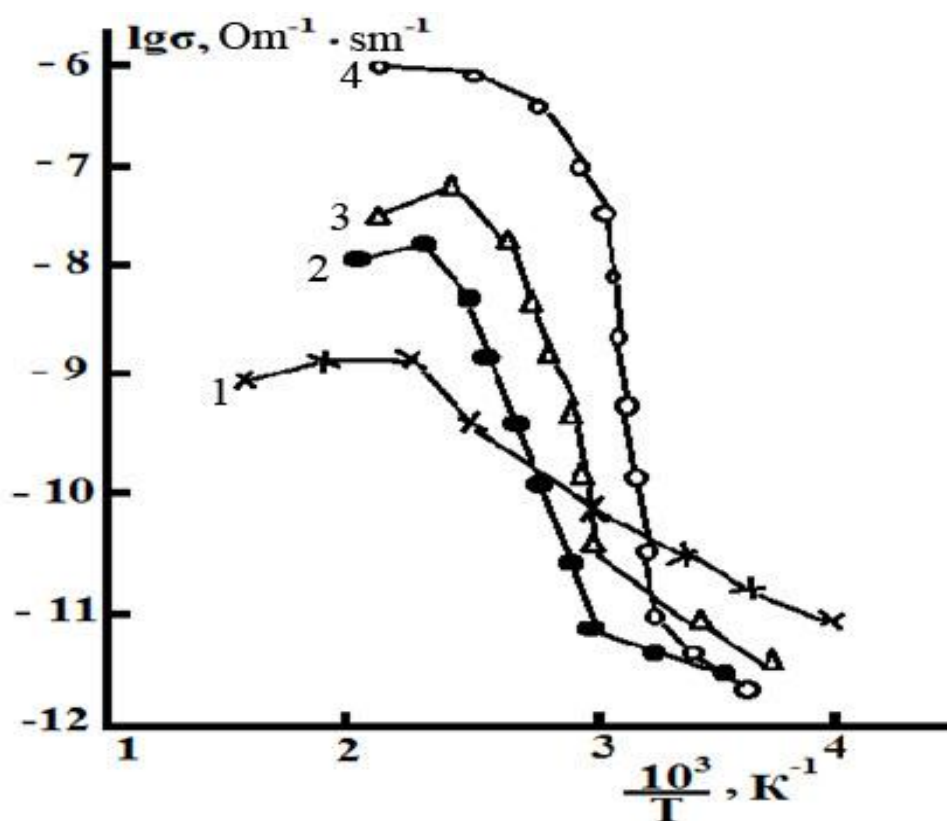
KMS-PMAG, KMS-PGMG va KMS-MFS komplekslar uchun ham o'xshash manzara kuzatiladi.



2.16 rasm. KMS pardalari elektr o'tkazuvchanligini pH 2,5, T= 300 K holatdagi chastotaga bog'liqligi

Elektr o'tkazuvchanlikka haroratning ta'siri KMS va uning asosidagi IPK fizik holatini o'zgarishida aks etishi mumkin. 2.17-rasmda keltirilgan tajriba natijalari ko'rsatadiki, haroratga $\lg \tau$ bog'lanishi keng harorat oralig'ida chiziqli bo'lmaydi, faqat nisbatan tor harorat oralig'idagina bog'lanish arreniusli xarakterga ega. Shu sohada KMS-PMAG va KMS-MFS komplekslarini elektr o'tkazuvchanlik faollashish energiyalari E mos keladi va 53.5 kJ/mol qiymatni tashkil etadi. KMS-PGMG komplekslar uchun esa, $E=71.3$ kJ/mol bo'ladi. Shu bilan bir vaqtda elektr o'tkazuvchanlik faollashish energiyasi dastlabki KMS uchun 20 kJ/mol qiymatni tashkil etadi. KMS uchun bunchalik kichik

qiymatga teng bo'lishi mahalliy molekulyar harakatchanlikni nisbatan yuqoriligidir.



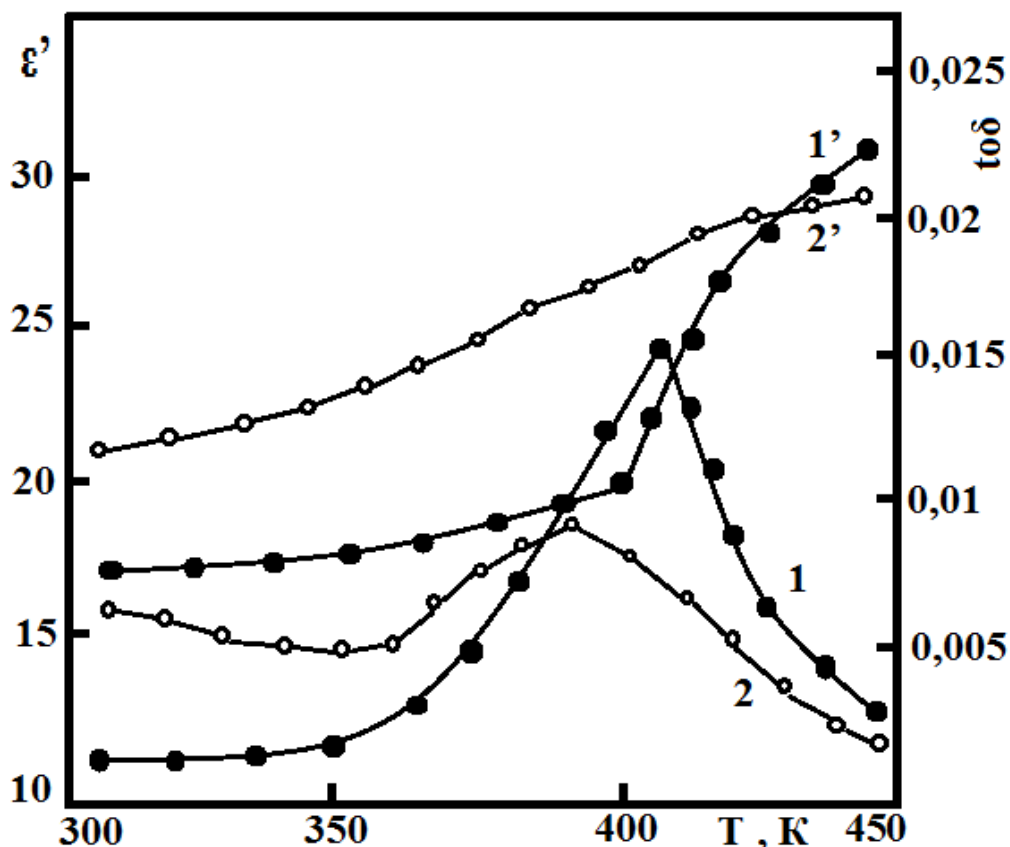
2.17-rasm. Elektr o'tkazuvchanlikni haroratga bog'lanishi KMS-1, KMS-MFS-2, KMS-PNAG-3, KMS-PGMG-4 namunalar uchun chastota $F=10\text{kGs}$ bog'lanishi $\text{pH}=2,5$ holda olingan.

$T=300\text{K}$ da, $\sigma \sim f(t)$ bog'lanishda sinishlar kuzatilishi namunalarda o'tkazuvchanlik ionli xarakterda ekanini bildiradi. 500K haroratdagi sinishlar KMS va IPK issiqlikdan tuzilmasizlanishi bilan bog'liq. Olingan natijalarni chuqur tahlil etilganda, ionli o'tkazuvchanlikdan tashqari elektron o'tkazuvchanlik, hamda oraliq toklar ulushini ham hisobga olish kerakligi aniqlandi.

KMS va ular asosidagi IPK namunalarda relaksatsion jarayonlarni tadqiqi uchun maydon elektrodlarini qo'llash bilan dielektrik xossalari o'rganildi (0.01 mm qalinlikdagi sellyulozali plastinalar bilan izolyatsiyalangan molibdenli elektrod).

Dastlabki KMS namunalari uchun dielektrik kirituvchanlik ϵ va dielektrik isrofning $\text{tg}\delta$ burchak tangensini haroratga bog'liqligini o'lchash natijalari 2.18-rasmda keltirilgan. Bu natijalar namunada yutilgan suvni elektr xossalarga ta'siri borligini ko'rsatadi.

O'zida yutilgan suvni saqlagan va havoda 388K issiqlikda quritilgan KMS pardalari uchun $\text{tg}\delta$ cho'qqiga ega (2.18-rasm 2-bog'lanish). Bunday namunalarda suv molekullari KMS makromolekulalarini dastlabki gidroksil guruhlar bilan vodorod bog'lari hosil qiladi. Namunalarni isitilib 450Kga qadar qayta skanerlaganda $\text{tg}\delta$ cho'qqisi yuqori haroratlar tomon siljiydi va intensiv $\text{tg}\delta$ cho'qqisi 405K da kuzatiladi.



2.18-rasm. Dastlabki KMS namuna uchun dielektrik isrofni burchak tangensi $\text{tg}\delta$ (1.2) va dielektrik kirituvchanlik ϵ (1'.2') pH=2.5 bo'lgandagi haroratga bog'lanishi, (1,1') qayta skanerlanganda, 2.2' birinchisida, $f=10$ kGs

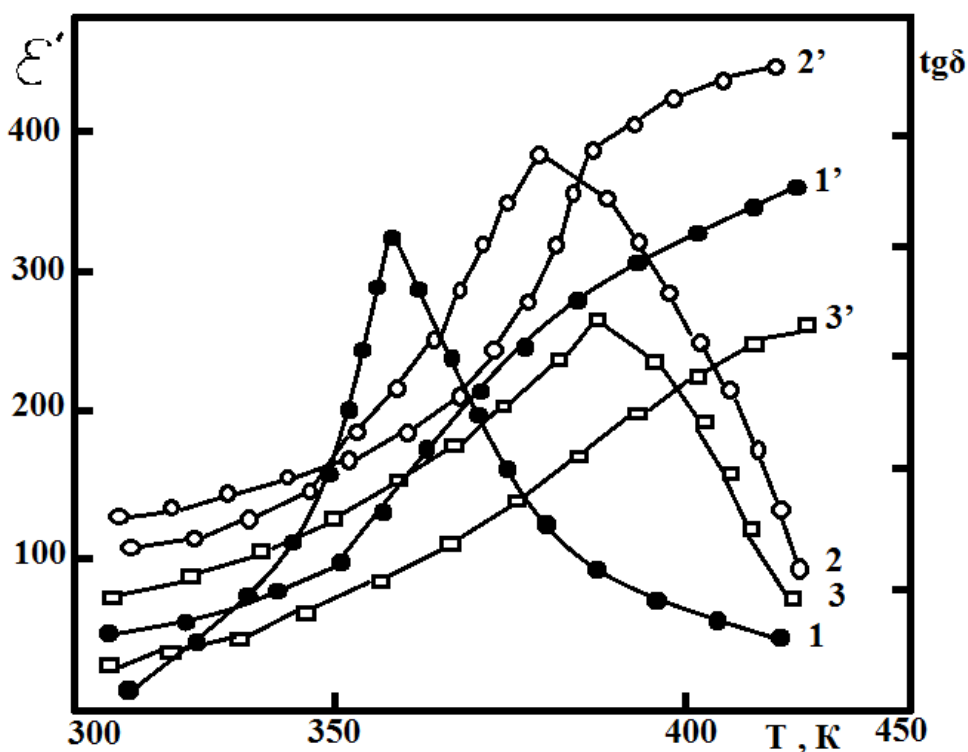
Ko'rinadiki, keyingi qizdirish sikllarida namunalarni qizdirish davomida ϵ' ni haroratga bog'liqligidagi keskin o'zgarish sohasi ham yuqori haroratlar tomon siljiydi (2.18-rasm 1 va 2-egrilar). Aniqlangan holatlarni birinchi termosikllarda namunalarni 450K gacha qizdirishda yutilgan suvni qisman bug'lanishi bilan tushinish mumkin.

Ma'lumki, KMS va shuningdek uning asosidagi IPK uchun suv plastifikator vazifasini bajaradi. Shu tufayli suvni qisman bug'lanishida ko'rsatilgan polimerlarda relaksatsion o'tishlar ancha yuqori haroratlar tomon siljiydi. KMS da kuzatiladigan bog'lanishlar barcha o'rganilgan IPK uchun ham o'rinli bo'ladi.

Yuqoridagi barcha hodisalar qaytar xususiyatga ega, ya'ni KMS va IPK namunalarini qizdirilgandagi dielektrik xarakteristikalarini namunalarni xona haroratidagi havoda ushlab turilishida suv yutilishi bilan qayta tiklanadi.

Shu vaqtning o'zida $\text{tg}\delta$ maksimumlari siljishi yuqori haroratlar tomon bo'ladi.

2.19-rasmda havoda 423 K haroratda 1 soat davomida qizdirilgan turli komplekslar ϵ' va $\text{tg}\delta$ kattaliklarining haroratga bog'lanishi keltirilgan: KMS-PMAG (1 va 1'-egrilar), KMS-PGMG (2 va 2'-egrilar) va KMS-MFS (3 va 3'-egrilar). 2.19-rasmda keltirilgan bog'lanishlar shakli ozod zaryadli tashuvchilar Debay relaksatsiyasi mexanizmi uchun xarakterli va kuzatilgan dielektrik kirituvchanlik dispersiyasi issiqlik ionli qutblanish modeli doirasida tushuntirilishi mumkin. Yuqorida aytilganidek, KMSni PGNG, PMAG va MFSlar bilan o'zaro ta'siridan hosil bo'ladigan IPK yangi interpolimer birikma bo'lib, uning xossalari tashkil etuvchi polimerlar xossalaridan kuchli farq qiladi. Bu holat IPK dielektrik xarakteristikalarini o'zgarishida yuzaga chiqadi.

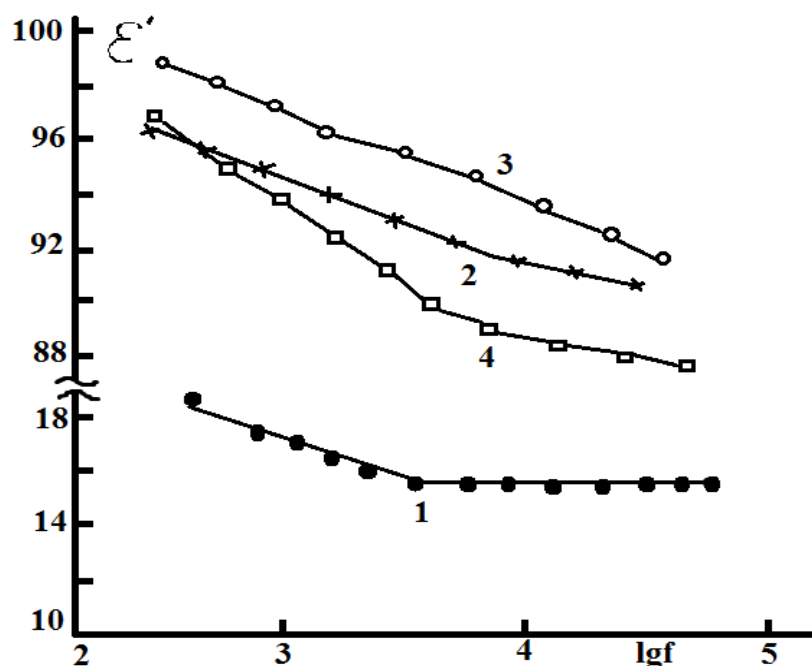


2.19 rasm. Dielektrik isrofning burchak tangensi – $\text{tg}\delta$ ni (1 – 3) va ϵ' – dielektrik kirituvchanlikning (1'–3') KMS – PMAG (1,1'), KMS – PGMG (2,2') va KMS – MFS (3,3'), namunalar uchun $\text{pH} = 2,5$ qiymatida, 1 soat mobaynida havoda 423 K da qizdirilgandagi haroratga bog'lanish.

Haqiqatdan ham 2.19-rasmdan ko'rinadiki, IPK uchun $\text{tg}\delta$ maksimumlari holati 450K da maksimumga ega va KMS ga nisbatan past haroratlar tomon siljigan.

Bu holat shundan bilinadiki, KMS-MFS kompleks uchun ϵ' va $\text{tg}\delta$ qiymatlari boshqa IPKlarga nisbatan eng kichik bo'lib, ularda vodorod bog'lari qatnashmaydi.

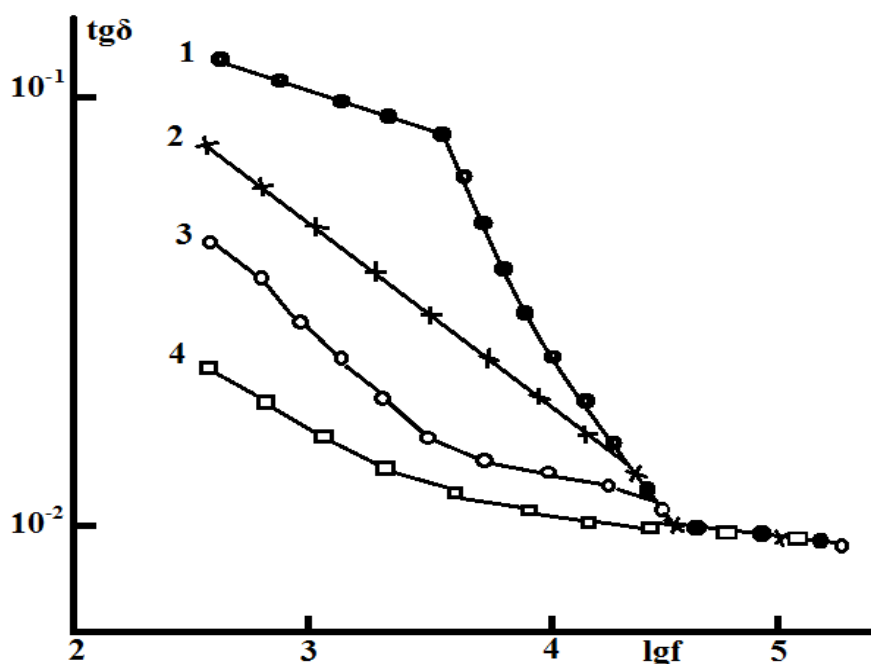
Undan tashqari, dastlabki KMS va KMS - PMAG, KMS - PGMG, KMS - MFS komplekslar dielektrik kirituvchanlikni chastotaga bog'lanish natijalari 2.20-rasmda keltirilgan, elektr maydon chastotasi pasayishida IPK namunalarning dielektrik kirituvchanligi sezilarli ortadi, bu Maksvel-Vizner qutblanishi bilan bog'langan bo'lishi mumkin.



2.20-rasm. Dielektrik kirituvchanlik $-\epsilon'$ ning chastotaga bog'lanishi.
 1 – dastlabki KMS, 2 – KMS- PMAG, 3 – KMS-PGMG, 4 –KMS-MFS komplekslarda pH=2,5, T=300 K da olingan.

Dastlabki KMS va KMS- PMAG, KMS - PGMG, KMS - MFS komplekslarni dielektrik isrofi burchak tangensni chastotaga bog'lanishi ko'rsatadiki, $\text{tg}\delta$ qiymati $>10^4$ Gts chastotalarda IPK da KMS ga qaraganda ancha past (2.21-rasm). Bu IPK hosil bo'lish natijasida molekulyar harakatchanlik xarakteri o'zgarishini ko'rsatadi. Shu bilan bir vaqtda KMS-MFS kompleks uchun 4-bog'lanish, KMS-PMAG, KMS- PGMG komplekslarga mos 2 va 3-bog'lanishlardan pastda yotadi. Bu holat haroratga bog'liqlik kabi KMS- MFS kompleksda tuz bog'lariga qo'shimcha ravishda interpolimer vodorod bog'larini mavjudligi bilan tushuntirilishi mumkin.

Shunday qilib ion o'tkazuvchanlikni mavjudligi va KMS hamda unga mos IPK elektrofizik xossalarini anchayin turlichaligi, hamda bu xossalarga polimerlar yutib oladigan suvning kuchli ta'sirini mavjudligi o'rganilgan IPK asosida namga sezgirliги yuqori bo'lgan datchiklar yaratish imkoniyatlarini ochadi.



2.21-rasm. Dielektrik isrofning burchak tangensi – $\text{tg}\delta$ ni chastotaga bog'lanishi

1 – dastlabki KMS, 2 – KMS - PMAG, 3 – KMS - PGMG, 4 – KMS - MFS komplekslarda $\text{pH}=2,5$, $T=300\text{K}$ da olingan.

2.8. Tibbiyotda polikompleksli kompozitlar

Polimerlardan tibbiyotda foydalanish yo'llari dori-darmon preparatlari ta'sirini uzaytirish IPK bilan bog'langan bo'lib, ularni molekulalarini organizmga nisbatan "neytral" polimerlar zanjirini yon tomonlari sifatida ilib qo'yish g'oyasi bilan bog'liq. Bu g'oya 1950 yillarda ilgari surilgan. Dastlabki g'oya sodda bo'lgan; quyimolekulyar moddalar juda tez qon oqimi bilan olib ketilib samarasi kam bo'ladi, agar ularni organizmda turishini saqlab qolinsa, samara keskin oshadi.

Birinchi tajribalarda neytral tashuvchi sifatida polivinilspirti tanlangan.

Nisbatan uncha katta bo'lmagan miqdorda interpolimer komplekslar intensiv tadqiqotlari, ularning o'ziga xos xususiyat-

lari va ajoyibligi ular asosidagi polimer materiallarni amaliy qo'llanilishi masalalariga e'tiborni yanada kuchaytirib yubordi.

Biotibbiyot materiallari sifatida qo'llanish nuqtai nazaridan Xitozan asosida olingan IPK istiqboli bor material hisoblanadi. Bu IPKni suvda erimaydigan pardalarini katta kuygan yaralar bitishini tezlatish uchun sun'iy teri sifatida ishlatilishi juda samarali bo'lib chiqdi.

Xitozan asosidagi IPK pardalarini odatda uch-to'rt komponentli eritma aralashmasidan olinib, ular yuqori mustahkam-likka, kirituvchanlikka, nam yutuvchanlikka ega.

Turli organizm to'qimalari bilan yuqori biomoslikka egalik, ularni membrana va mikrokapsula sifatida biologik faol hujayra va mikroorganizm fermentlarini immobilizatsiyalashda foydalanish mumkin.

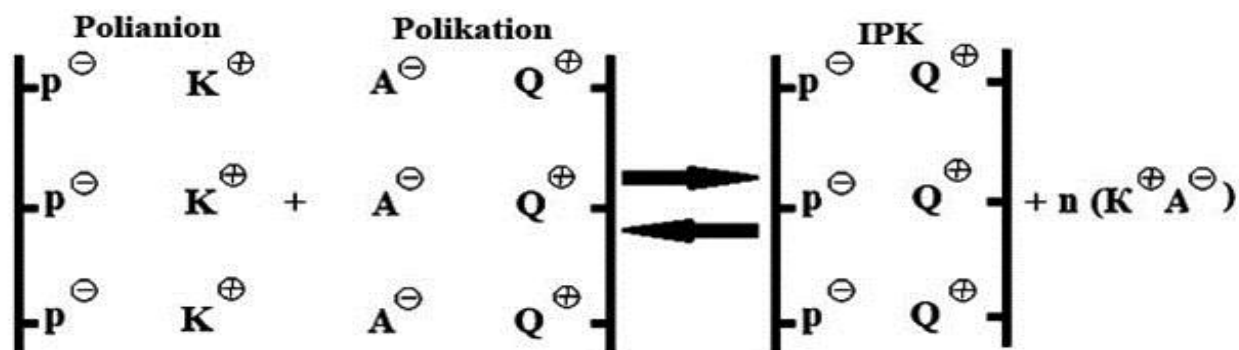
Organizm to'qimalarini almashtiruvchi sifatida ishlatilishi uchun IPK o'ta istiqbolli material hisoblanadi.

Lekin IPK pardalari gidrogellari yuqori mexanik mustahkamlikka egaligi uchun amalda ulardan ko'proq konstruktiv material sifatida foydalaniladi.

IPK tibbiy – biologik xossalarini ko'rayotganda eng asosiy-laridan biri, qon bilan IPK tutashganda tromb hosil bo'lish muammosi hisoblanadi. Qonni yot sirt bilan tutashuvida tromb hosil bo'lishi ixtiyoriy tirik organizmni tabiiy reaksiyasi hisoblanadi.

Shu bilan bir vaqtda, aynan shu jarayon turli materiallarni implantatsiyasi paytida eng katta xavfni bildiradi. Ko'rinadiki, gemomoskeluvchi material birinchi o'rinda qon bilan tutashuvga kelganda tezda tromb hosil bo'lishini keltirib chiqarmasligi kerak, ya'ni tromboobrazistent bo'lishi kerak.

IPKdan buyum olishni aniq usuli va jarayonlarini ishlab chiqish quyidagi reaksiyalarni boshqarishga asoslangan:



XIII chizma

Bu yerda K^+ va A^- quyimolekulyar kation va anion. Bu reaksiya tenglamalaridan kelib chiqadiki, sistemaga ortiqcha miqdorda quyimolekulyar elektrolitlar kiritilishi (tuz, kislota, ishqor) muvo-zanatni chapga siljitishga olib keladi.

Shunday usulda polielektrolitlarni o'zaro ta'sirlashmaydigan dastlabki eritmaları olinadi. O'z navbatida, dastlabki eritmalarıni qayta ishlash quyimolekulali elektrolitlar faolligini kamaytirish yo'li bilan XIII chizmadagi reaksiya muvozanatini IPK hosil bo'lish tomoniga siljishiga imkon beruvchi usullarga asoslangan. Bunda sistemani fazaviy bo'linishi ro'y berib, XIII chizmadagi reaksiya mahsuloti gidrogel ko'rinishida ajraydi. Amalda bu jarayonga sistemani suv bilan keskin suyultirish yoki uchuvchan quyimolekulyar elektrolitni bug'latish yo'li bilan erishiladi. Bu usullar sun'iy yurak qon tomirlar protezlari, yarimo'tkazuvchan membrana, gemosorbentlar ustki parda qatlamlari va boshqalarni detallari elementlarining qoplamalarini olishda keng foydalaniladi.

Bundan tadqiqotlarda foydalaniladigan turlicha IPKlar ichida kuchsiz polielektrolit – polimerli karbon kislota va polimeraminlardan tashkil topgan IPK muhim o'rin tutadi. PEKning

bo'kishga bo'lgan qobiliyati bu interpolimer birikmani tuzilmalari xususiyatlaridan kelib chiqadi. Bo'kish darajasini keng oraliqda IPK gidrofil sohalariga kirgan bo'g'inlar nisbatini o'zgartirib boshqarish mumkin. Bu o'z navbatida XIII chizmadagi muvozanat reaksiyasini siljitish yoki PEK tarkibini o'zgartirish yo'li bilan amalga oshiriladi. IPK shishuvchanligi bu sistemani tibbiyot maqsadlarida foydalanish imkoniyatini aniqlovchi muhim xossalaridan hisoblanadi. IPK gidrogeldan tibbiyot amaliyotida foydalanish imkoniyatlari ko'p darajada ularni fizik-mexanik xossalari bilan aniqlanadi. Muvozanatli bo'lgan holdagi IPK uchun kichik kuchlanishda katta qaytmas deformatsiya xarakterli bo'ladi.

Ko'rinadiki, IPKning yuqori bo'lmagan mustahkamlik xossasi, ularni gidrogellardan foydalanish imkoniyatini cheklaydi. Lekin hozirgi vaqtda IPKning fizik-mexanik xossalarini kompleks holda yaxshilash yo'llari ishlab chiqilgan.

Birinchi navbatda bu interpolimer tuz bog'larni kovalent bog'larga qisman almashtirish bilan bo'ladigan IPKni kimyoviy modifikatsiyalashdan iborat. Shuningdek, PK asosida kompozit materiallar yaratish ham istiqbolli hisoblanadi. Masalan, elastomerlar va plastiklar aralashmasini, IPKni mos latekslar bilan uyg'unlashtirish.

Shunday qilib, PKK gidrogellari xossalari tibbiyotni turli sohalarida, ya'ni yarimo'tkazuvchan ajratuvchi membranalar, biomoslikka ega qoplamalar, dozalab ajratuvchi sistemalar sifatida ulardan amalda foydalanishga keng imkoniyatlar ochadi.

II bobga doir savollar

1. IPK yordamida tuzilmalantirish qanday ro'y beradi?
2. IPK fizik va kimyoviy xossalari haqida nimalarni aytish mumkin?
3. IPK pardalarni shishuvchanligi deganda nimani tushunish mumkin?
4. IPK membranalari qanday xossalarga ega?
5. KMS-MFS sistema pardalari mustahkamligi nimalarga bog'liq?
6. Potensiometrik titrlash bog'lanishlari qanday xulosalar bera oladi?
7. KMS elektr o'tkazuvchanligini haroratga bog'lanishini o'rganish orqali qanday ma'lumotlar olish mumkin?
8. Yupqa pardalar issiqlik o'tkazuvchanligidagi sakrashlar nimani anglatadi?
9. KMS asosidagi IPKlarda relaksatsion jarayonlar qanday usulda o'rganiladi?
10. Namga sezgirliги yuqori bo'lgan datchiklarni qanday olsa bo'ladi?

III BOB. POLIMERLI KOMPOZIT MATERIALLARNING MEXANIK XOSSALARI

3.1. Kompozitlarning mexanik xossalari

Polimerli kompozitlarning mexanik xossalari tashqi yuklama ta'sirida buzilishi va deformatsiyalanishini belgilaydi.

Materialning asosiy mexanik xossalaridan biri, mustahkamlik bo'lib, u tashqi kuchlar ta'sirida buzilishga qarshilik ko'rsatishini xarakterlaydi.

Polimerning buzilishi deganda uni qismlarga uzilishini (tushlik buzilishi) tushuniladi. Buzilish jarayonida bo'linish chegarasida yangi sirt yuzaga keladi. Mustahkamlik yuklama ta'siri davomiyligiga, haroratga, polimer tuzilmasiga, tuzilmadagi turli nuqsonlar mavjudligiga, tuzilmadagi molekulalar yo'nalishiga, molekulyar massaga va boshqa qator omillarga bog'liq bo'ladi. Polimerli materiallar qattiq jismlar bilan umumiy bo'lgan va shu bilan birga o'ziga xos buzilish qonuniyatlariga ega. Ularga yuklama ta'siri davomiyligi (mustahkamlikni vaqtga bog'lanishi), harorat (haroratga bog'lanishi), kuchlanish holati ko'rinishi, molekulyar massa va polimer tuzilmasi kiradi.

Turli fizik holatlarda (relaksatsion holatlarda) polimerli kompozitlar turlicha o'ziga xos buzilish mexanizmlari bilan xarakterlanib, ko'p holatlarda relaksatsion jarayonlar salmoqli ro'l o'ynaydi.

3.2. Mexanik xossalarni asosiy xarakteristikalari

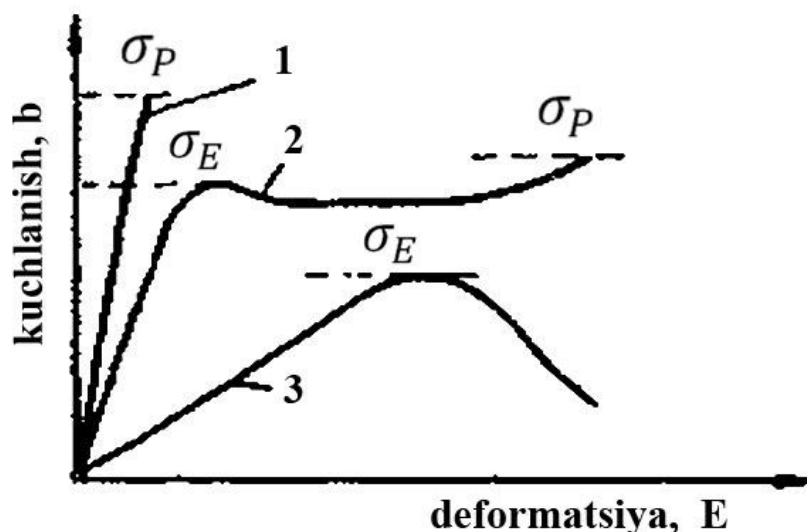
Mustahkamlik xossalarining muhim xarakteristikalaridan biri uzoq muddatlik τ_A bo'lib, bu vaqt davomida yuklamali namuna buzilmay turadi.

Amalda qisqa muddatli va uziq vaqtli mustahkamlik tushunchalaridan foydalaniladi.

Qisqa muddatli mustahkamlik τ_P – uzilishga yoki uzish kuchlanishiga vaqtinchalik qarshilik ko'rsatish qobiliyati bo'lib, u berilgan deformatsiya tezligi va yuklanish rejimi tezligidagi uzuvchi mashinada aniqlanadi. Uzilgungacha bo'lgan vaqt odatda 100 s atrofida bo'ladi. Turli haroratlardagi deformatsiya yuklamasi diagrammasini plastmassalar uchun ko'rib o'tish foydali (3.1-rasm). Birinchi bog'liqlik namunani faqat elastik deformatsiyasi kuzatiladigan mo'rt buzilishiga mos keladi. Bu holda uzish kuchlanishi σ_P polimerni chegaraviy mustahkamligiga teng. 2-bog'liqlik polimerni mo'rtlik haroratidan T_x yuqorida deformatsiya va buzilishiga mos keladi, ya'ni buzilishdan oldin majburiy elastik deformatsiyaga to'g'ri keladigan mo'rt bo'lmagan (shisha-simon) holat mos keladi.

Bu holat polimerda majburiy elastiklik chegarasiga σ_E yetganda o'sib boradi.

Kuchlanish qiymati $\sigma = \sigma_E$ orqali o'tganda namuna barqarorlikni yo'qotadi. Kuchlanishni ozgina ortishiga deformatsiyani katta ortishi mos keladi. Bu holda polimer mustahkamligi majburiy elastiklik chegarasiga mos keladi. Uzish kuchlanishi σ_P esa, σ_E dan bir qancha katta, chunki cho'zilish jarayonida polimer mustahkamlashadi.



3.1-rasm. Polimerni turli holatlardagi cho'zilish bog'lanishlari. 1 – mo'rt ($T < T_x$); 2 – mo'rtlashmagan ($T > T_{CT}$); 3 – yopishqoq elastik ($T > T_{CT}$).

Nisbatan yuqori haroratlarda yuqorielastik holatda (3-egri) cho'zilish diagrammasi plastik metal cho'zilishi bog'lanishini eslatadi. Bu yerda chegaraviy kuchlanish sifatida plastiklik chegarasi σ_P qabul qilinib, undan yuqorida yuqorielastiklik deformatsiya o'sishi bilan bir qatorda yopishqoq oqim kuzatiladi.

Bir o'qli cho'zilishda deformatsiyani kuchlanishga chiziqli bog'langan elastik uzayishi ro'y beradi (3.1-rasmda to'g'ri chiziq) va Guk qonuni bajariladi.

$$\sigma = E_P \delta$$

Bu yerda E_P – cho'zilishdagi elastiklik moduli.

Elastiklik moduli mexanik xossalarni muhim xarakteristikasi hisoblanadi. Yuklanish sharoitiga bog'liq holda elastiklik moduli siqilishdagi E_C va bukilishdagi E_{EG} kabi aniqlanishi mumkin.

Polimerli materiallar plastikligini metallarniki singari nisbiy uzayish δ orqali xarakterlanadi. U cho'zilishdagi namuna uzayishini dastlabki uzunligiga nisbatini foizlardagi miqdorini belgilaydi.

$$\delta = \frac{l_1 - l_0}{l_0} 100\%.$$

Bu yerda l_0 va l_1 namunani plastik deformatsiyagacha va deformatsiyadan keyingi uzunligi.

Qattqlik. Material qattqligi metallardagi kabi indentor bosish usulida sinash orqali aniqlanadi. Ko'p hollarda plastmasalarni sinash uchun Brinel usulidan foydalanib, qattiq sharni sirtga bosganda uning qoldirgan izi orqali qattqlik HB aniqlanadi.

3.3. Polimerli materiallarning buzilish mexanizmlari

Hozirgi kunda material mustahkamligi masalasiga uch xil yondashish mavjud: mexanik, termodinamik va kinetik. Mexanik yondashuvning mohiyati oldingi paragrafda ko'rganimizdan iborat.

Termodinamik va kinetik yondashuvlar termodinamika qonunlari va tuzilmani hisobga olgan holda, polimerlar buzilish jarayonlari tabiatini va ular mexanizmini tushunishga imkon yaratadi.

Termodinamik yondashuv uzilish jarayonida elastik energiya sochilishi va uni issiqlikka aylanishi bilan bog'lanadi. Bunday mexanik yo'qotishlarni hisobga olish termodinamikaning birinchi qonuniga asoslanadi. Polimerlar deformatsiyalanishida mexanik yo'qotishlarni xarakterlagani tufayli bunday yondashuvning ahamiyati katta. Termodinamik yondashuvda, shunday kritik (chegaraviy) kuchlanish mavjudki, uning qiymatiga yetganda, namunaning elastik energiyasi uzilishdagi energiya yo'qolishiga teng bo'ladi deb qaraladi. Qattiq jismlar buzilishini termodinamik yondashuv asosida tadqiq etish Griffitning mustahkamlik nazariyasidan boshlandi. Bu nazariya va undan keyingi ko'plab

ishlarda buzilish ro'y berishini ko'rayotganda ularda yuklama qo'yilgunga qadar dastlabki mikrodarzlar bo'ladi deb qaraydi. Qo'yilgan cho'zuvchi kuchlanish σ ta'siri ostida mikrodarzlar chekkalarida namunaning o'rtacha kesimi uchun hisoblangan o'rtacha kuchlanishdan ko'p martalab ortiq bo'lgan mahalliy ortiqcha kuchlanish yuzaga keladi. Griffit l uzunlikdagi boshlang'ich ko'ndalang darzni o'sish shartini namunaning elastik va sirt ozod energiyalari balansi nuqtai nazaridan qarab chiqdi,

$$\sigma_0 = \chi_0 \left(\frac{E\alpha}{l_0} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Bu yerda σ_0 - Griffit bo'yicha buzilishni chegaraviy kuchlanishi, E - Yung moduli, α - material ozod solishtirma sirt energiyasi, χ_0 - 0,8-1,3 qiymatga teng koeffitsiyent. Griffit nazariyasiga ko'ra darz $\sigma > \sigma_0$ bo'lganda o'sib boradi.

Kinetik yondashuv asoschisi S.N.Jurkov nazariyasida asosiy e'tibor atom-molekulyar buzilish jarayoniga qaratiladi. Bunda jism buzilishini mikrobuzilishlar to'planishini asta-sekin o'sib borishidagi oxirgi mahsuloti sifatida, yoki mikrodarzlar rivojlanishi jarayonini molekulyar darajada o'rganiladi. Bu yondashuvda polimer buzilishini issiqlik fluktuatsiyali tabiati haqidagi tasavvur asosiy sanaladi. Odatda material mustahkamlik chegarasidan pastda yuklamaga ega bo'lib turadi. Bu holatda kimyoviy kuchlarni to'g'ridan-to'g'ri uzish uchun kuchlanish juda kichiklik qiladi, lekin issiqlik fluktuatsiyalari tufayli bog'larni uzilish ehtimoli ortishiga yetarli bo'lishi mumkin. Bu uzilgan bog'lar asosan turlicha holda yuzaga keladigan kuchlanishlarni konsentratsiyali joylarida mahalliydashgan bo'lib mikrodarzlar uchlariga tutashgan mikrosohalarda ko'proq bo'ladi. Shunday qilib, buzilishni issiqlik fluktuatsiyali mexanizmi bog'larga

issiqlik tebranishlari va kuchlanishni birgalikdagi ta'siridan iborat. Issiqlik fluktuatsiyali (termo fluktuatsiyali) mexanizm, qattiq jism buzilishini eng umumiy mexanizmi bo'lib, issiqlik harakati bilan bog'langan. Turli qattiq jismlar uchun bu mexanizmni har xil ko'rinishlari mavjud, hatto bir sinfga kiradigan qattiq jismlar, masalan polimerlar uchun issiqlik fluktuatsiyali mexanizmi turlicha ko'rinishga ega. Eng toza holda u mo'rt buzilish ko'rinishga ega bo'lsa, boshqa buzilish ko'rinishlarida unga relaksatsiyali jarayonlar qo'shilishi mumkin va u harorat ortishi bilan ahamiyatli bo'lib boradi. Mo'rt buzilishda (T_x dan past haroratda) buzilish o'chog'i bo'lib, mikrodarzlilar xizmat qiladi. Bunday holatda uzoq muddatlilik eng xavfli mikrodarzni o'sishi bilan aniqlanadi. U, o'sishi rivoji davomida magistral darzga o'tib, namunani uzilishiga olib keladi. Nisbatan yuqori energiyali fononlarni noelastik sochilishi tufayli yuzaga kelgan fluktuatsiya ta'sirida kimyoviy bog'lar uzilishi ro'y beradi. Cho'zuvchi kuchlanish bog'lar uzilish ehtimolini orttiradi.

Kinetik nazariyani miqdoriy ifodasi Jurkovning uzoq muddatlilik qonunida o'z ifodasini topgan

$$\tau_g = \tau_0 \exp \left[U_0 - \frac{\alpha \sigma}{kT} \right]$$

Bu yerda τ_g - berilgan cho'zuvchi kuchlanishdagi uzoq muddatlilik, τ_0 - qiymati $10^{-3} - 10^{-14}$ s ga teng doimiy, U_0 - buzilish jarayoni faollanish energiyasi, α -strukturaga sezgir Jurkov koeffitsiyenti, k -Bolsman doimiysi. Bu qonun $l_g \tau_g - f(\sigma)$ koordinatalarda va $10^{-3} - 10^7$ s oralig'ida barcha sinfdagi qattiq jismlar uchun amalda chiziqli bog'lanishga ega bo'lib, nazariyani tasdiqlaydi.

Qarab o'tilgan mustahkamlikni vaqtga bog'lanishi materialga doimiy yuklama (kuchlanish) qo'yilganda kuzatiladi. Buni statik charchoqlik yoki materialni uzoq chidamliligi deyiladi. Polimerlarni uzoq chidamliligini nazariy va eksperimental tadqiq etish buzilish mexanizmi tabiatini aniqlash buyumlar uzoq muddatliligini bashorat qilishda fundamental ahamiyatga ega. O'zgaruvchan, xususan davriy yoki siklik yuklamalar ta'sirida polimerlar buzilishi jarayonlari statik charchoqlikda kuzatilmaydigan qator omillar ta'sirida murakkablashadi. O'zgaruvchan yuklama ta'sirida material mustahkamligini pasayishi materialni dinamik charchashi deb yuritiladi.

Dinamik va statik charchash qonuniyatlari, masalan, choklangan elastomer uchun bir xilda bo'lsada, statik rejim dinamikka qaraganda biroz yumshoqroq kechadi. Statik rejimda material doimo kuchlanish ostida turishiga qaramay uning buzilishi dinamik kuchlanish ostidagiga nisbatan ancha kech ro'y beradi. Buni davriy kuchlanishlarda, har bir sikl yuklamadagi ta'sir vaqti davomida ortiqcha kuchlanishli relaksatsiya jarayoni ro'y berib ulgurmaydi, statik kuchlanishda esa, ular vaqt o'tishi bilan tenglashib ulguradi deb tushunish mumkin. Plastmassalar uchun ortiqcha kuchlanish relaksatsiyasi mikrodarzlar uchlarida mikroplastik mahalliy deformatsiya bilan bog'langan. Agar buzilish mexanizmi statistik va siklli yuklamalarda bir xilda bo'lsa, unda Beyli me'yori taqriban o'rinli bo'ladi.

Uzoq muddatlilik tenglamasi yordamida vaqtni namuna buzilgunga qadar istagan ko'rinishdagi yuklama, shu bilan birga siklli kuchlanish uchun ham hisoblash mumkin.

Beyli me'yori $T=const$ bo'lganda

$$f = \frac{df}{\tau_g(\sigma)}$$

ko'rinishga ega. Bu yerda τ_g -ixtiyoriy rejimda qo'yilgan kuchlanish ostida buzilgungacha bo'lgan vaqt $\tau = \tau(f)$; $\tau_g(\sigma)$ -material uzoq muddatliligi bo'lib, cho'zilish kuchlanishini har bir qiymatida σ ma'lum bo'ladi (uzoq muddatlilik tenglamasi).

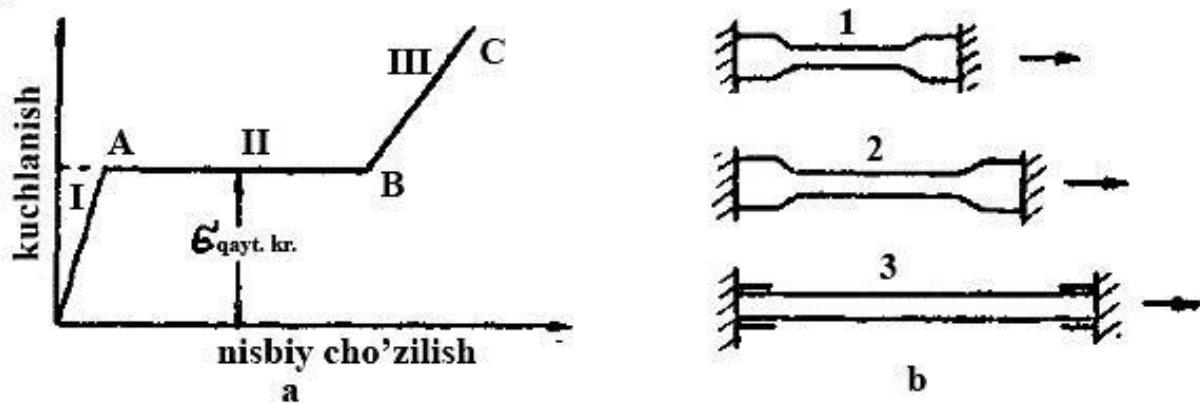
Mexanik xossalarni o'rganish qonuniyatlaridan kelib chiqadiki, polimer materiallar mustahkamligi va uzoqmuddatliligi bir xil sharoitda material doimiylari bo'lolmaydi, chunki ular juda ko'p omillar: yuklama ta'sir vaqti va tezligi, harorat, kuchlanishli holat ko'rinishi va boshqalarga bog'liq bo'ladi. Bu hodisani ikkita sababini aytish mumkin. Birinchisi- barcha real materiallarda tuzilmalar nuqsonlari, birinchi navbatda, mikrodarzlarni mavjudligi bo'lsa, ikkinchisi- kimyoviy bog'larni issiqlik fluktuatsiyali uzilish mexanizmi hisoblanadi.

3.4. Kristall holatdagi polimerlarning mexanik xossalari va xususiyatlari

Polimerlarda kristall tuzilmani bo'lishi ularning mexanik xossalarining o'ziga xos tomonlarini belgilaydi. Yuklama ostida polimer kristallini cho'zilishdagi o'zgarishi 3.2-rasmda keltirilgan. Namunani cho'zganda bo'yin hosil bo'lib, uni o'sishi davomiyligi ham alohida ko'rsatilgan.

Cho'zilishda 1-sohada kuchlanish ortib borishi bilan A nuqtaga namuna monoton deformatsiyalanadi – bu elastik qaytar deformatsiya. 2-sohada (AB kesma) mahalliy bo'yin hosil bo'lishi kuzatilib, uzunlik bo'yicha ortib boradi (3.2-rasm, a).

Cho'zilishni oxirgi bosqichida namuna bir tekisda uzayish bilan birga uzilgungacha ingichkalashib boradi.



3.2-rasm. Kristall polimer cho'zilishini kuchlanishga bog'lanishi (a), bo'yin cho'zilishini o'sib borishi (b).

Bo'yin hosil bo'lishi oldin izotrop holatdagi tuzilmani o'zgarishlari bilan birgalikda ro'y beradi. Bo'yin hosil bo'lgan joyda ustmolekulyar tuzilmalar qayta kristallanishi, masalan, sferolitlardan fibrillali va plastinali ustmolekulyar tuzilma hosil bo'lishi aniqlangan.

Shuningdek, kuchlanish ostida erish haroratini pasayishi hisobiga fazaviy holat ham suyuq holatga qadar o'zgarishi mumkin.

Deformatsiya kristall holatini o'zgarishi bilan birgalikda ro'y berganda, bo'yinni deformatsiyadagi rivojlanishini xuddi namunadagi kuch maydonida o'ziga xos qayta kristallanishi kabi qarash mumkin. U pog'onali rivojlanib, dastlabki ustmolekulyar tuzilmani u yoki bu darajadagi o'zgarishi tubigacha yetadi.

Deformatsiyalovchi kuchlar bo'lganda (3.2-rasm, 1-soha, A) fazaviy o'zgarish ro'y bermaydi. A nuqtada bo'yin hosil bo'lishi va yangi eng qulay yo'nalgan, hamda o'zining kristall holatini qat'iy saqlaydigan fazaviy holatga o'zgarishi boshlanadi.

Kristall tuzilmasini qayta shakllanishi boshlanadigan kuchlanish dastlabki ustmolekulyar tuzilmaga va deformatsiya rejimiga bog'liq bo'ladi.

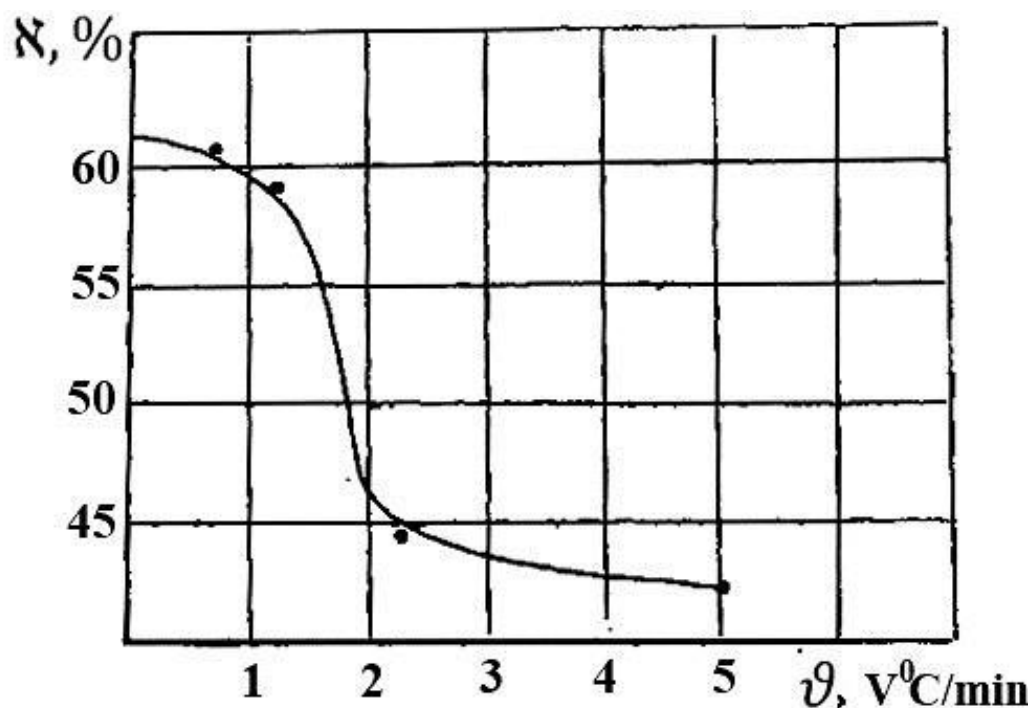
Bu kuchlanishni qayta kristallanish (rekristallizatsiya) kuchlanishi σ_{rek} deyiladi. U polimer kristall materialni muhim mexanik xarakteristikasi hisoblanadi. Oldin bo'yin rivojlanish jarayoni polimerni qaytmas deformatsiyasi sifatida qaralib, sovuq oqim deb atalgan. O'rganilishicha, bu deformatsiya mexanik qaytar bo'lib, agar namuna cho'zilgan sohasini erish haroratiga yaqin haroratda qizdirilsa, u to'la yo'qolar ekan (3.2-rasm 2-soha).

Deformatsiya bog'lanishlari xarakteri (3.2-rasm, b) ko'p darajada deformatsiya haroratiga bog'liq. Juda past haroratlarda birinchi cho'zilish bosqichidayoq namuna buziladi. Haroratni orttira borish bilan 2-soha orta boshlaydi va erish haroratiga yaqin haroratlarda, ya'ni amorf faza yetakchilik qila boshlanganda, kristall polimer deformatsiya bog'lanishi amorf polimer cho'zilish bog'lanishiga yaqinlasha boradi.

Kristall polimerlar mexanik xossalarini boshqa bir xususiyati kristallanish darajasiga elastiklik modulini bog'liqligi hisoblanadi.

Polimer kristallanishi qancha yuqori bo'lsa, uning elastiklik moduli ham shuncha yuqori bo'ladi.

Kristallanish darajasini 10% dan 70% gacha orttirganda, etilen sopolimerlari dinamik siljish modulini uch tartibga ortishi aniqlangan. PTFE mexanik xossalari ham ko'p darajada kristallanish darajasi bilan aniqlanadi, ya'ni polimer tuzilmasida qancha kristall fazaning mavjudligi bilan PTFE kristallanish darajasi 360-300⁰C (3.3-rasm) harorat oralig'ida siqilgan xom namunalarga issiqlik ishlovi paytidagi (pishirishda) sovutish tezligiga bog'liq bo'ladi.



3.3-rasm. PTFE kristallanish darajasini sovutish tezligiga bog'lanishi

Sovutish tezligi eng minimal bo'lganda, ya'ni kristall shakllanishi uchun qulay sharoit yaratilganda, kristall faza sohasi maksimal bo'ladi.

PTFE ko'plab mexanik xossalari kristallanish darajasi ortishi bilan yomonlashadi, masalan, cho'zilishdagi mustahkamlik chegarasi 70% gacha pasayadi, bukilishdagi mustahkamlik chegarasi 100 martagacha, zarbaga chidamlilik 15 marta pasayib ketadi. Shu bilan bir vaqtda kristallanish darajasi ortib 85% bo'lganda, bukilishdagi elastiklik moduli 5 martaga, uzilishdagi nisbiy uzayish esa 100% ga ortadi.

Keltirilgan qonuniyatlar tahlili ko'rsatadiki, polimerni yuqori ishchi xarakteristikalariga erishish uchun minimal darajadagi kristallanishga ega polimerdan buyumlar tayyorlash kerak bo'ladi.

3.5. Polimerlar mustahkamligiga namlik va haroratning ta'siri

Polimer materiallarning issiqlikka bardoshliligi ularni muhim xususiyatlaridan biri sanaladi. Ko'plab plastiklar haroratga aniq reaksiya ko'rsatadilar. Buning sababi, ularni zanjirli makromolekulyar tuzilishga egaligi sanaladi. Makromolekulalar fragmentlari qanchalik harakatchan bo'lsa, ularning issiqlik ta'siriga reaksiyasi shuncha intensiv bo'ladi. Makrozanjirlar harakatchanligi, demakki, harorat bo'yicha deformatsiyalanish va mustahkamlik, kimyoviy tuzilish, polimerni fizik tashkillanishi (qisman kristallanish yoki amorf), ustmolekulyar tuzilmasi morfologiyasi (qutili, fibrillali, sferolitli, to'rsimon), molekulalararo bog'lanish energiyasi va ko'rinishi va nihoyat, polimer qaysi sinfga kirishi (termoplast yoki termoreaktiv) bilan aniqlanadi.

Agar deformatsiyali mustahkamlik parametrlardan kelib chiqilsa, ma'lum standart shartlarda polimer materiallarni issiqlik reaksiyalari xossalari parametrlarini haroratga bog'lanishi grafik ko'rinishda yaqqol ifodalanadi. Ularni taqqoslash quyidagi amaliy xulosalarga olib keladi.

1. Termoplastning fizik-mexanik xossalari qancha past bo'lsa, u shunchalik haroratga sezgir bo'ladi. Masalan, poliolefinlar orasida polipropilen (PP) ni mustahkamlik va qattqlik bo'yicha konstruktiv materiallarga kiritish mumkin. Uni 80⁰C haroratgacha qizdirsa, 25% standart bukilishdagi mustahkamligini yo'qotadi, shu bilan bir vaqtda polietilen PEVP 60⁰C haroratdayoq, dastlabki mustahkamligini yarmini saqlab qoladi.

2. Amorf polimerlar deformatsiyali mustahkamlik xossalarini haroratga bog'lanishi juda sust bo'ladi. Lekin bu guruhlarda yuqori issiqbardoshlik xossalar mavjud. Issiqlikka yuqori

darajada qarshilik ko'rsatadi. Plastiklarda PK, PETF, PSFlar $T > 100^{\circ}\text{C}$ haroratda 70% o'zining mustahkamligini saqlab qoladi.

3. Standart haroratdagi polimer materiallar qattiqligi ularning qizdirishdagi mustahkamligi bilan mos kelmaydi.

4. Termoplastlarga qirqilgan shisha tola kiritilishi (30% miqdorgacha), uning xossalarini issiqlikka bog'lanishini pasaytiradi. Ular nafaqat qizdirilganda, balki 60°C haroratga sovutilganda ham bog'lanish sustligicha qoladi. Bu holda matritsa xususiyatini kompozit xususiyati belgilaydi.

5. Elastiklik moduli bo'yicha xarakterlanadigan termoplastlar qattiqligiga harorat kuchli ta'sir ko'rsatadi. Qisman kristallangan termoplastlar (PEVP, PA-12, PA-66) deformatsiyalanuvchanligi nisbatan uncha keng bo'lmagan harorat oralig'ida (-40 dan $+40^{\circ}\text{C}$) keskin o'zgaradi. Bu xususiyatni buyum tayyorlashda e'tiborga olish zarur.

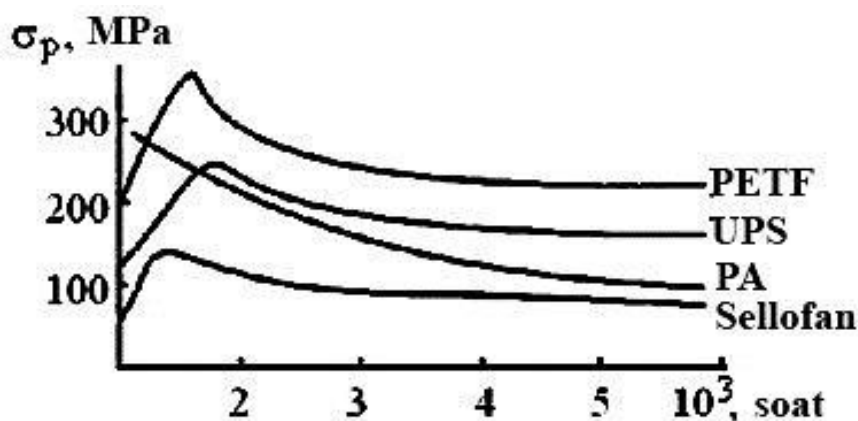
6. Termoplastlarni zarbali qovushqoqligi harorat ortishi bilan ortadi, pasaysa, pasayadi. Ularga tolali to'ldiruvchilar kiritish bilan zarbali qovushqoqligini orttiriladi.

Namlik va suv bug'lari ta'siri ostida polimer materiallarda kuchli o'zgarishlar ro'y beradi. Ular gidrofil plastiklarda gidrofoblarga nisbatan aniqroq yuzaga chiqadi.

Polimerga namlik diffuziyasi undagi molekulalararo o'zaro ta'sirni kamayishiga olib keladi.

Ma'lum darajagacha bu holat mustahkamlik nuqtai nazaridan foydali bo'lishi mumkin, lekin namlikni keyingi ortib borishi salbiy ta'sir ko'rsatadi. Lekin PETF, UPS pardalarini, sellofan va PA tolalari suvdagi mustahkamligini sinash davrida polimerga diffuziyalanib kirgan suvni plastiklovchi ta'siri sinovni dastlabki bosqichlarida mustahkamlikni biroz ortishiga olib keladi. Ehtimol

bu, suv ta'sirida ichki kuchlanishni pasayishi va relaksatsiya jarayonlarini tuzatishi hisobiga ro'y beradi (3.4-rasm).



3.4-rasm. Yo'nalishli pardalar (PETF, UPS, PA, sellofan) va tola PA mustahkamligiga suvni ta'siri.

Qiziqarlisi, oziq-ovqat mahsulotlarini joylovchi qutilar tayyorlashda, tibbiyot va biotexnologiyada ko'plab ishlatiladigan materiallarda ham shunday holat kuzatiladi.

Shu bilan bir vaqtda polimer sirtida yutilgan namlik, yangi sirt hosil bo'lishiga va mikrodarzlar hosil bo'lishini yengil-latishga o'z navbatida esa, mahsulotni kerakli xossalarini yo'q qilishga olib kelishi mumkin.

Namlikni gidrofil to'ldiruvchiga ega (yog'och uni, opilka, ko'mir tolalar) kompozit plastiklar xarakteristikalariga salmoqli ta'siri borligi aniqlangan.

Masalan yog'och-pardali plastiklarni nam yutishi 30% gacha yetishi mumkin. Ularda fenolokrezolono-formaldegidli matritsa-lardan foydalanish nam yutishni 1-3% gacha kamaytiradi.

Termoplastli matritsaga ega kompozitlarni reaktoplastinka-larga nisbatan namga chidamliligi yuqori bo'ladi. Lekin esdan chiqmasligi kerakki, sinchlangan plastiklar va kompozitlarda nam yutishi sharoiti "polimer matritsa- to'ldiruvchi" chegaralari

bo'yicha ro'y beradi. Shuning uchun sistemani nam yutish jarayoni komponentalarni fizik-kimyoviy xossalari nisbatlariga, hamda kompozit tayyorlash texnologiyasiga bog'liq bo'ladi.

III bobga doir savollar

1. Polimer materiallarning mexanik xossalarini xarakterlang.
2. Polimerlar buzilish mexanizmi nimalardan iborat?
3. Polimer materiallarni mexanik xossalari kristallanish darajasiga qanday bog'langan?
4. Mustahkamlik chegarasini belgilovchi omillar nimalardan iborat?
5. Dinamik va statik charchash nima?
6. Kristal polimerlar cho'zilishini qanday bosqichlari ma'lum?
7. Polimer kristallar elastiklik modullarini orttirish uchun nimalar qilish kerak?
8. Deformatsion kuchlar bo'lganida material ichida qanday o'zgarishlar bo'lishi mumkin?
9. Darzlanishni oldini olishda nimalarga e'tibor berish kerak?
10. Buzilish mexanizmida termodinamik yondashuv nimalarga tayanadi?

IV BOB. KOMPOZIT MATERIALLARNING ISSIQLIK XOSSALARI

4.1. KM va polimerlarning issiqlik xossalari

KM va polimerlarning issiqlik xossalari deganda asosan uchta parametrni tushuniladi: Issiqlik o'tkazuvchanlik (λ); issiqlik sig'im – o'zgarmas bosimda (C_p) va o'zgarmas hajmda (C_v); harorat o'tkazuvchanligi (α). Bu parametrlar orasida $\lambda = C_v \alpha \cdot p$ munosabat o'rinli bo'ladi.

Issiqlikdan kengayish. Issiqlikdan kengayish deganda harorat o'zgarishi bilan jism o'lchamlari va shaklini o'zgarishini tushuniladi. Kristallarni issiqlikdan kengayishini elementar nazariyasini qurish uchun nafaqat sifat jihatdan, balki miqdoriy jihatdan ham yaxshi natijalar beradigan ikki atomli modeldan foydalanish mumkin. Bunday modelda o'zaro ta'sir energiyasi Lennard–Jons assimmetrik potentsiali ko'rinishida ifodalanadi.

$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

Bu yerda A va B –doimiy, r –o'zaro ta'sirlashuvchi atomlar orasidagi masofa. Barcha hollarda $n > m$ va bu tengsizlik qancha katta bo'lsa, assimmetriklik ham shuncha katta bo'ladi. Kristall panjarada zarralarni garmonik tebranishlari haqidagi tasavvur faqat tebranish amplitudasi juda kichik bo'lganda aniq bo'lib, u issiqlikdan kengayishni tushuntirishga yetarli bo'lolmaydi. Chunki garmonik yaqinlashishda qattiq jism issiqlikdan kengaygan holati umuman hisobga olinmagan. Harorat $T=0$ atrofida ikkita qo'shni tebranayotgan atomlarni o'z muvozanat holatidan siljishidagi potentsial energiyasini darajali qator ko'rinishida ifodalash mumkin.

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r_0} (r - r_0)^3$$

Bu modelda angarmoniklik qatorning uchinchi darajali hadi bilan hisobga olinadi. Bir o'lchamli masala uchun $r - r_0 = x$ deb qaralganda;

$$U(r_0) = U_0; \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r_0} = 0; \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} = f; -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r_0} = g$$

Quyidagi taqribiy munosabatni olamiz;

$$U(x) = U_0 + \frac{1}{2} f x^2 - \frac{1}{3} g x^3 = U_0 + \Delta U$$

Bu yerda f – kvazielastik kuch koefitsiyenti, g – angarmoniklik koefitsiyenti.

Issiqlikdan chiziqli kengayish koefitsiyenti (ICHKK) va issiqlikdan hajmiy kengayish koefitsiyenti – (IHKK)ni hisoblash uchun ma'lum bo'lgan termodinamik munosabatdan foydalanamiz.

$$\alpha = \frac{r - r_0}{r_0} \frac{1}{T}$$

Unda

$$\alpha = \frac{kg}{r_0 f^2}, \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cong 3\alpha$$

Bu munosabatni Boltsman funksiyasi taqsimotidan foydalanib ham to'laroq olish mumkin. Unda biror funksiya qiymatini o'rtachalashtirish, u kattalikni mos termodinamik ehtimolligini hisobga olgan holda bajarilishiga imkon beradi. Modelning soddaligi va qator yaqinlashishlar mavjudligiga qaramay, ko'rilayotgan nazariya ICHKK uchun to'g'ri tartibni beradi.

4.2. Qattiq jismlarning issiqlikdan kengayishini fenomenologik nazariyasi

Har tomonlama siquvga uchratilgan sodda termodinamik sistemani Gibbs termodinamik potensialini ko'raylik. $G(p,T) = U-TS+pV$, bu yerda U – termodinamik sistema ichki energiyasi, S – entropiya. $G(p,T)$ – holat funksiyasi bo'lgani uchun, uning kichik ortishi $dG = -SdT + Vdp$ to'la differensial hisoblanadi. Shuning uchun ikkinchi aralash hosilani tenglik shartidan foydalanib,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Yakobianlardan foydalanib o'zgartirsak:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T \text{ yoki } \frac{\beta}{\chi_T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Bu yerda $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ izotermik siqiluvchanlik.

O'zgarmas hajmda issiqlik sig'imi:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \text{ bo'lsa, unda } \beta = -\frac{C_V \chi_T}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

Olingan ifodani boshqa ko'rinishda yozsak $\beta = -\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S \frac{C_V \chi_T}{T}$, bu

yerda $-\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S = \gamma$.

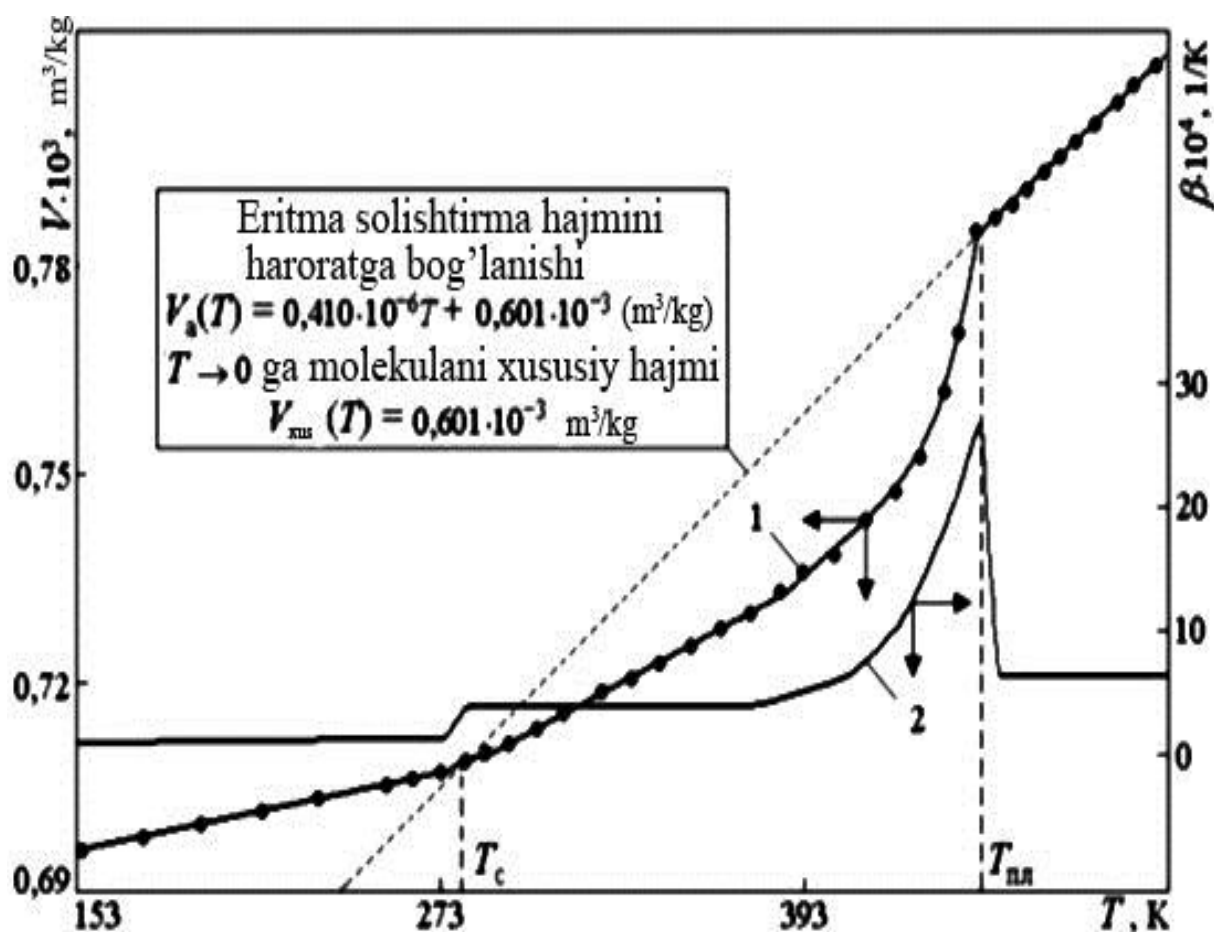
γ - Grunayzen parametri bo'lib, normal tebranishlar chastotasi va qattiq jism hajmi orasidagi bog'lanishni aniqlaydi.

Bulardan Grunayzenni yaxshi ma'lum bo'lgan tenglamasiga kelimiz: $\beta = \gamma \frac{C_V \chi_T}{V}$, undan kelib chiqadiki, IHKK issiqlik sig'imiga proporsional bo'ladi. Grunayzen berilgan qat'iy modda uchun

γ - berilgan modda hajmini kuchsiz o'zgaruvchan funksiyasi bo'lib, uning tartib darajasi 1 dan 3 oraliqda o'zgaradi.

4.3. Polimerlarni issiqlikdan kengayishi

Ko'pchilik polimerlar uchun tuzilmaviy o'zgarish jarayonlarini (shishalanish, erish, kristallanish, rekristallanish va boshqalar) sodda va aniq o'rganish usuli, bu solishtirma hajmini haroratga bog'lanishini o'lchashdir. Bu usulni afzalligi, unda haroratni juda sekinlik bilan o'zgarishini qat'iy nazorat qilish imkoniyatining mavjudligidadur. 4.1-rasmda poli 3.3-bis (xlormetil) oksatsilklobutanni (penoplast) HKTK va solishtirma hajmni haroratga bog'lanishi keltirilgan.



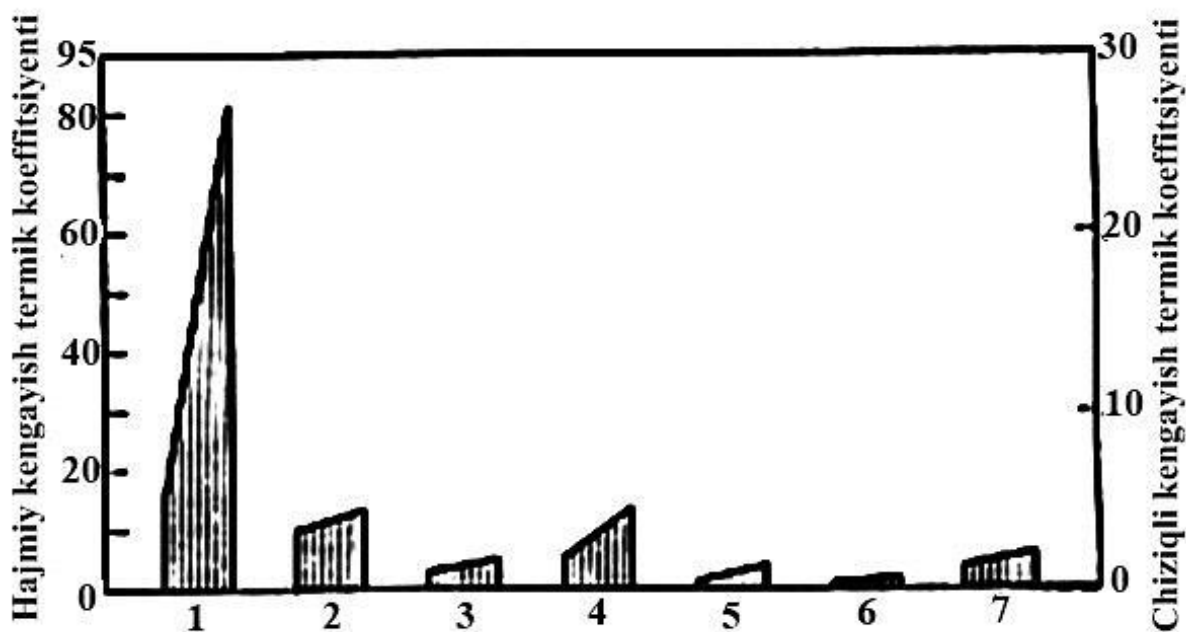
4.1-rasm. Poli 3.3-bis (xlormetil) oksatsilklobutanni (penoplast) HKTK va solishtirma hajmni haroratga bog'lanishi.

Shishalanish haroratidan yuqorida va pastda dilatometrik bog'lanish amalda to'g'ri chiziqli, lekin shishalanishdan so'ng HKTK (β_{sc}) taxminan ikki marta ortadi. 140°C dan yuqorida chiziqlilikdan chetlanish salmoqli bo'lib, u tugallanmagan kam tartiblangan tuzilmani erish oldi jarayonini boshlanishi bilan bog'liq.

160°C dan yuqorida penoplastni asosiy kristall tuzilmasi eriydi va bu jarayon 176°C da erigan modda solishtirma hajmini haroratga bog'lanishi keskin chiziqli holga o'tadi. Erigan modda tog'ri chizig'ini $T=0$ qiymatga interpolyatsiyalaganda polimer atomlarini xususiy hajmi qiymatini beradi. Aytish kerakki, interpolyatsiyalangan tog'ri chiziq dilatometrik bog'lanish egri chizig'ini shishalanish haroratida kesib o'tadi. Dilatometrik ma'lumotlar polimerni eng muhim parametri bo'lgan ozod hajmni (V_f) aniqlashga yordam beradi: $V_f = V_{\text{yig}} - V_{\text{xus}}$, bu yerda V_{sum} – tajribada aniqlanadigan polimer yig'indi hajmi, V_{sob} – molekulaning xususiy hajmi, $T=0$ K da molekulalarning eng zich (jips) joylashishiga to'g'ri keladi.

Molekulaning xususiy hajmi nafaqat Van-der-Val's radiusi bilan bog'liq, balki issiqlik tebranma harakat ta'sir etadigan hajm fluktuatsiyasini ham o'z ichiga oladi. Ozod hajm nazaryasida shishalanish harorati bu shunday haroratki, undan past haroratlarda ozod hajm o'zgarish bo'lib qoladi va kelgusidagi sovutishlarda kamaymaydi, bu haroratdan past haroratlarda bo'shliqlar harakatchanligi cheklanadi va harakat faqat band (xususiy) hajmda ro'y beradi. Ozod hajm ulushi $f_c = V_f / (V_f + V_{\text{xus}})$ ga teng. Shishalanish haroratida ozod hajm ulushi 0,025 ni tashkil etadi.

Turli materiallar uchun HKTK o'zgarish chegarasi 4.2-rasmda tasvirlangan.



4.2-rasm. Qator materiallarning issiqlikdan kengayish ko'rsatgichlari.
1 - polimer materiallar, 2 - yog'och, 3 - beton, 4 - metallar, 5 - mineral shisha tolalar, 6 - qimmatbaho toshlar, 7 - tish to'qimalari.

4.4. Kompozitlarning issiqlikdan kengayishi

KM hajmiy issiqlik kengayish koeffitsiyenti turli formulalar aralashmasi yordamida hisoblanishi mumkin. Ulardan eng soddasi chiziqli aralashish qoidasi hisoblanadi.

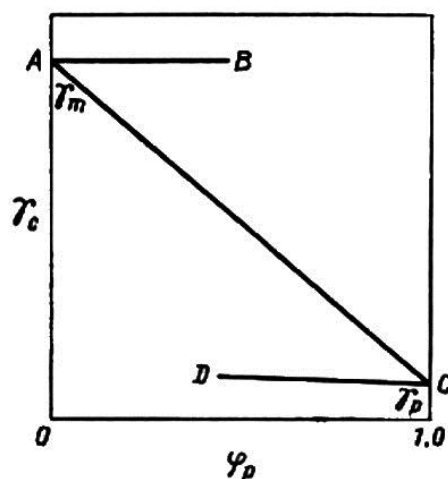
$\gamma_c = \gamma_m \phi_m + \gamma_p \phi_p$ bu yerda ϕ_m va ϕ_p fazalarni hajmiy ulushi.

Ba'zi xususiy hollarni ko'rib o'taylik.

Fazalar orasida adgeziya bo'lmagan hol. Bu holda matritsa to'ldiruvchi zarraga bog'liq bo'lmay kengayadi. 4.3-rasmda bu AB chiziq bilan ko'rsatilgan.

Suyuq matritsa holi. Agar matritsa o'zini suyuqlik kabi, masalan kauchuk singari tutsa, aralashmani chiziqli qoidasi bajariladi. 4.3-rasmda AC to'g'ri chiziq.

Sferik zarralar ko'rinishidagi dispers fazali hol. Bularni ba'zi bir hisoblash formulalari va undagi chekinishlar 4.1-jadvalda keltirilgan.



4.3-rasm. Fazalar orasida adgeziyali ta'sir yo'qligida suyuq matritsali kompozitlar uchun γ_c ni γ_p ga bog'lanishi: AB- adgeziya yo'qligida. AC- sodda aralashtirish qonuni bo'yicha hisoblangan bog'lanish. CD – to'ldiruvchini uzluksiz orasiga mos V ni eng kichik qiymati.

4.1-jadval

Ixtiyoriy shakldagi dispers zarralari bo'lgan kompozitlarning issiqlik kengayish koeffitsiyentlarini hisoblash uchun formulalar

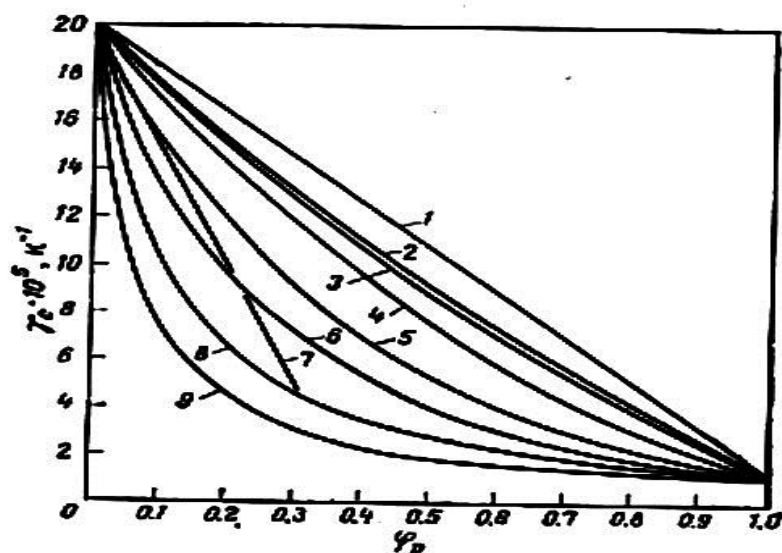
Formula	Formulani chiqarishda qilingan yaqinlashishlar
Terner: $\gamma_c = \frac{\gamma_m \varphi_m K_m + \gamma_p \varphi_p K_p}{\varphi_m K_m + \varphi_p K_p}$ Yoki, $\gamma_c = \frac{\gamma_m \varphi_m E_m + \gamma_p \varphi_p E_p}{\varphi_m E_m + \varphi_p E_p}$ Agar $\gamma_m = \gamma_p$ Tomas: $\gamma_c^a = \varphi_m \gamma_m^a + \varphi_p \gamma_p^a$ Bu yerda a -1 dan 1 gacha o'zgaradi	Gomogen kompozit: Materialni butun hajmi bo'ylab qoldiq kuchlanish bo'lmaydi. Matritsa va to'ldiruvchida bir xilda nisbiy deformatsiya Sinchlash deformatsiyalari yo'q.

Kribba: $\gamma_c = \theta_1 \gamma_m + \theta_2 \gamma_p$ <i>Bu yerda</i> $\theta_1 = \frac{K_m (K_e - K_p)}{K_c (K_m - K_p)}$ <i>Va</i> $\theta_2 = \frac{K_p (K_m - K_c)}{K_c (K_m - K_p)}$ Denxema: $\gamma_c = \gamma_p + \frac{(\gamma_m - \gamma_p)}{1 + \left(\frac{E_p}{E_m} \right) \left(\frac{\varphi_p}{\varphi_m} \right)}$ Gobbs $\gamma_c = A \gamma_m + B \gamma_p$ <i>bu yerda</i> $A = \frac{K_H (K_m + 2 K_p) - K_m K_p}{K_H (K_m + K_p)}$ <i>va</i> $B = \frac{K_p (K_m - K_H)}{K_H (K_m + K_p)}$	K_c to'g'ri hisoblanganda zarralar taxsimoti ixtiyoriy. Komponent elastikligi Guk bo'yicha ro'y beradi. <i>Kompozit-gomogen $v_m = v_p$</i> K_c to'g'ri hisoblangan zarralarning taxsimoti ixtiyoriy. Komponentlar elastikligi Guk bo'yicha ro'y beradi.
---	--

Bu yerda E – Yung moduli, K – hajmiy elastiklik moduli, G – siljishdagi elastiklik moduli.

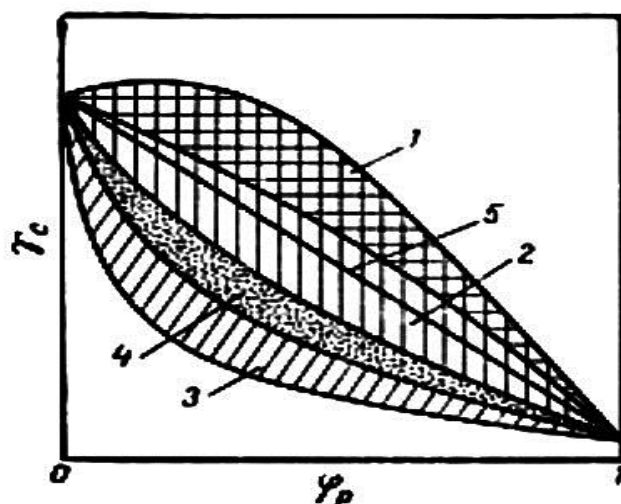
4.4-rasmda HKTK yuqoridagi formulalar yordamida olingan hisoblash bog'lanishlari faraziy kompozit materiallar uchun quyidagi parametrlar qiymatlarida keltirilgan:

$$\gamma_m = 20 \cdot 10^{-5} K^{-1}, \gamma_p = 1 \cdot 10^{-5} K^{-1}, K_m = 4 \cdot 10^9 H/M^2, \\ K_p = 4 \cdot 10^{10} H/M^2, v_m = 0.33, v_p = 0.17.$$



4.4-rasm. Fazaviy kompozit material uchun γ_c ni φ_p ga hisoblash bog'lanishlari.

1-aralashma chiziqli formula qoidasi bo'yicha. Tammala, Kribb formulalari bo'yicha, pastki chegara qiymatlari Xill bo'yicha; 2-Kribb formulasi bo'yicha, yuqori chegara qiymatlari Xill bo'yicha; 3-Kerner, Veng va Kveya bo'yicha; 4-Tomos formulasi bo'yicha ($a=0,5$); 5- Tomos formulasi bo'yicha ($a=1,0$); 6-Kribb formulasi bo'yicha (pastki chegara Xill bo'yicha); 7-Gobbs formulasi bo'yicha (faqat to'ldiruvchini kichik hajmiy ulushlari uchun); 8-Terner formulasi bo'yicha. Hajmiy modul K dan foydalanib, Krib formulasi bo'yicha (chegaraviy qiymatlari Foygtu bo'yicha); 9-Terner formulasi bo'yicha Yung, Tomos ($a=-1$) va Denxem modulidan foydalanib.



4.5-rasm. To'ldirilgan polimerlarni hajmiy kengayish termik koeffitsiyentini adabiyotlar ma'lumotlari bo'yicha tuzilgan φ_p ga bog'lanishi. 1-PTFE, turli noorganik kukunlar bilan to'ldirilgan. 2-Termoplastlar turli noorganik kukunlar bilan to'ldirilgan. 3-Termoreaktiv smola shisha to'qimalari bilan sinchlangan. 4-Termoplastlar shishali tola bilan to'ldirilgan. 5-Sodda aralashtirish qoidasiga mos chiziq.

Bunday materialni xarakteristikasi taxminan poliamid + shishali tola bo'lgan KM mos keladi.

4.5-rasmda ko'p sondagi turli matritsa va to'ldiruvchilari bo'lgan KM uchun eksperiment natijalari umumlashtirilgan. Bularning tahlili bir nechta umumlashtirishlar qilish imkonini beradi.

1. Mos to'ldiruvchini tanlash orqali polimerlar kengayishini anchagina pasaytirish mumkin (bunda eng katta effektga shishali tola va to'qimalardan foydalanib erishiladi).
2. Kukunsimon to'ldiruvchilardan foydalanish oz samara beradi va olingan natijalarda katta farqlar kuzatiladi.
3. PTFE xakteri boshqa polimerlardan keskin farq qiladi va taxminan PTFE bilan to'ldiruvchi zarralari orasida adgeziya kichikligi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.

Quyida issiqlikdan kengayishi turli parametrlarga ta'sirini ko'rib o'tamiz.

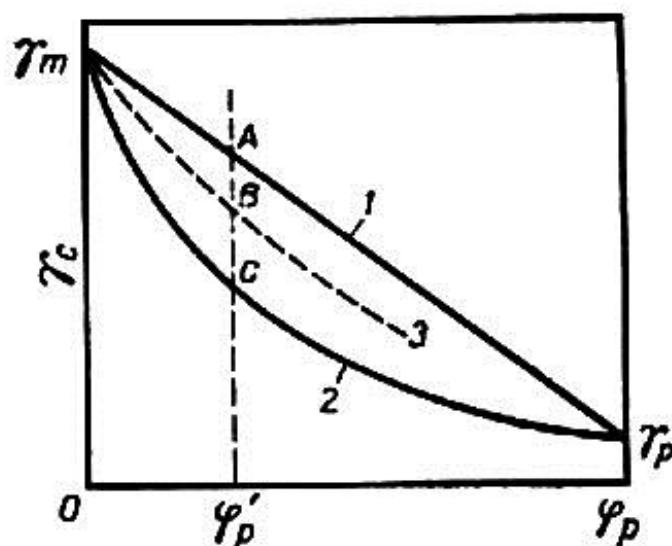
Polimer-to'ldiruvchi o'zaro bog'lanish ta'siri. HKTK kattaligini konsentratsiyaga bog'lanishida sodda aralashmalar yig'indisi Turner formulasidan chetlashishni kuzatilishi orqali polimer-to'ldiruvchi o'zaro ta'sirlashuvini issiqlik kengayishiga ta'sirini xarakterlash mumkin (4.6-rasm).

Unda konsentratsiyali bog'lanish quyidagi formulalar bilan aniqlanadi.

$$\gamma_c = \gamma_m \varphi_m + \gamma_p \varphi_p - b \left(\gamma_m \varphi_m + \gamma_p \varphi_p - \frac{\gamma_m \varphi_m K_m + \gamma_p \varphi_p K_p}{\varphi_m K_m + \varphi_p K_p} \right)$$

$$\gamma_c = \gamma_{cL} - b(\gamma_{cL} - \gamma_{cT})$$

Bu yerda b - o'zaro ta'sir koeffitsiyenti. b qancha katta bo'lsa, sodda aralashish qoidasidan chetlanish shuncha katta bo'ladi.



4.6-rasm. O'zaro ta'sir koefitsiyenti b ni aniqlash. ($\varphi_p = \varphi_p'$ bo'lganda eksperiment nuqtalari holati B, $b=AB/AC$ munosabatdan aniqlanadi): 1-sodda aralashish usuliga mos chiziq, 2-Terner formulasiga mos egri chiziq, 3-tajriba egri chizig'i

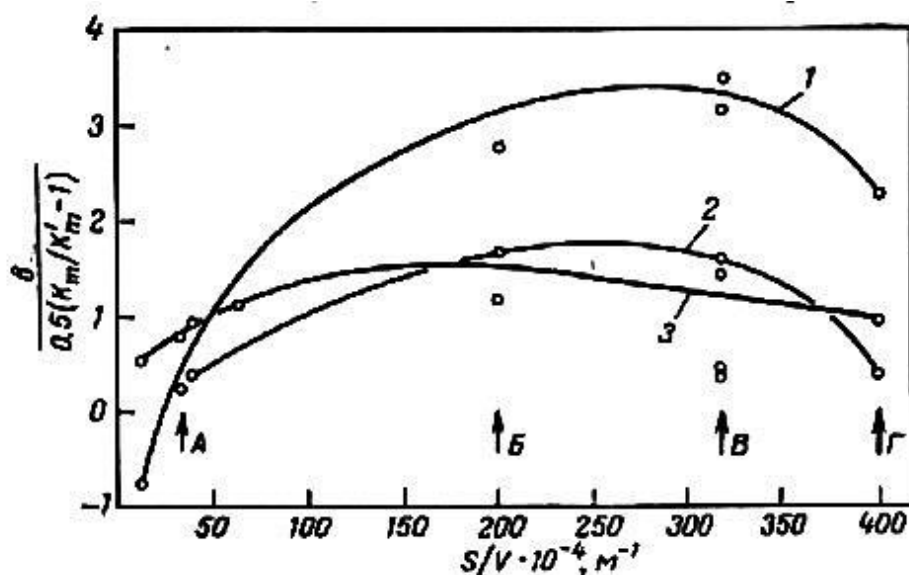
Matritsa xossalari ta'siri. Matritsa xossalari ta'sirini quyidagi emperik munosabat yordamida baholash mumkin.

$$b = 0.5 \left(\frac{K_m}{K_m^0} - 1 \right)$$

Bu yerda $K_m^0 = 3 \times 10^9 \text{ H/M}^2$

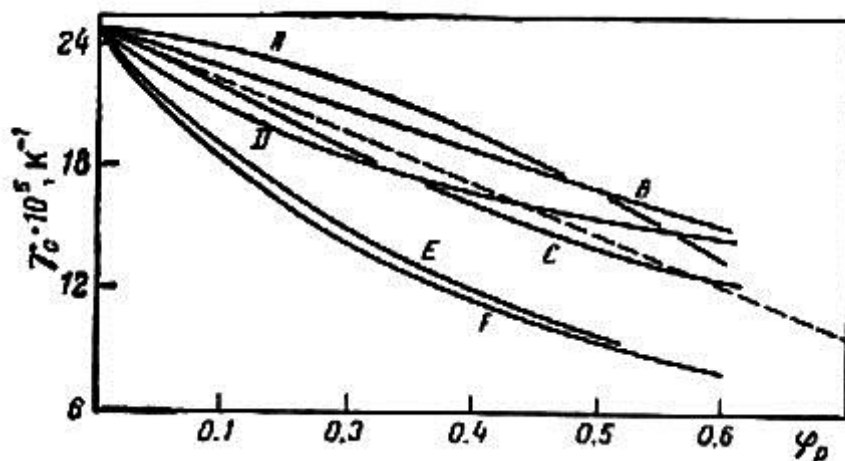
b - koefitsiyent K_m ga o'ta kuchli bog'langan.

To'ldiruvchi zarrasining shaklini ta'siri. Polimer KM issiqlikdan kengayishiga to'ldiruvchi zarralari shakli 4.7-rasmda ko'rsatilganidek katta ta'sir o'tkazadi.



4.7-rasm. Ta'sirlashuv KM koeffitsiyentini hisobga olgan holda o'zaro ta'sir koeffitsiyenti δ kattalikni to'ldiruvchi zarra sirt yuzasini uning hajmiga nisbatini bog'lanishi, ya'ni (S/V) . 1 – poliamid 12; 2 – PENP; 3 – to'yinmagan poliefir. S/V sohalari: A – shishasferalarga, B – Tangachalarga, V – tolalarga, G – kukunlarga mos keladi.

Adgeziya ta'siri. To'ldiruvchi – matritsa chegara bo'limidagi hodisalar polimer KM issiqlik kengayishiga katta ta'siri borligini ko'rsatuvchi 4.8-rasmda to'ldiruvchi zarralari sirtiga ishlov berishni shisha plastinkalar kengayishiga ta'siri natijalari keltirilgan.



4.8-rasm. Poliefir smola asosli shisha plastiklar issiqlik kengayish koeffitsiyentiga to'ldiruvchi shisha zarralari sirtiga ishlovni ta'siri. A – PTFE, B – aminosilanom A 1100; C – etoksisilanom A 174; D – etoksisilanom A 172; E – ishlovsiz, F – yemirish, punktr chiziq sodda aralashma qoidasiga mos chiziq.

Anizotrop kompozitlar. Anizotrop KM issiqlikdan kengayishi Greshuk tomonidan tahlil etilib, u kuchlar muvozanati va deformatsiyalar mosligidan kelib chiqqan holda hisoblash formulalarini chiqargan.

$$\alpha_{ac} = \frac{1}{E_{ac}} \left[\alpha_m (1 - \varphi_p) E_m + \alpha_p \varphi_p E_p \right]$$

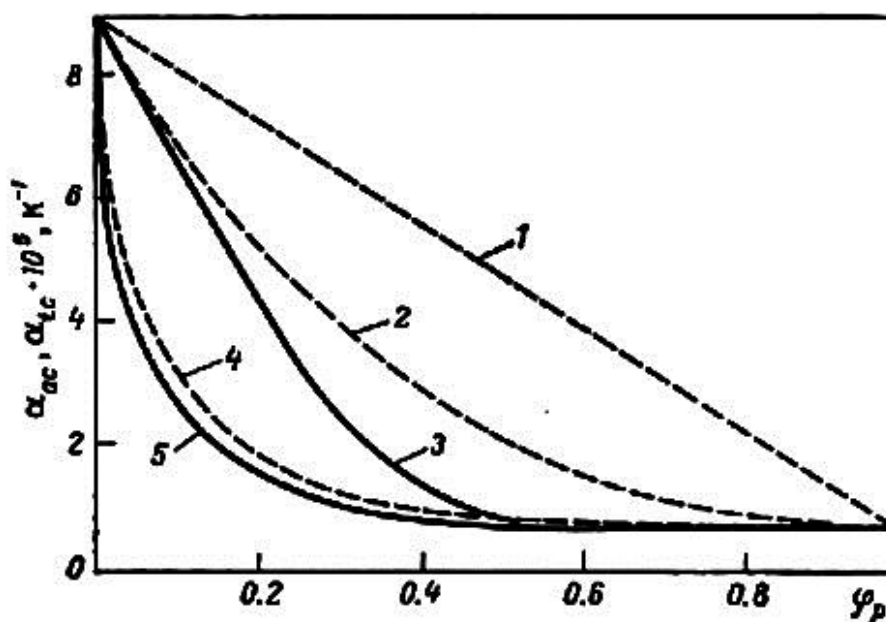
$$\alpha_{tc} = \frac{1}{E_{tc}} \left[+\alpha_0 E_0 \beta + \alpha_m E_m (1 - \beta) \right]$$

$$\alpha_0 = \alpha_m (1 - 2\beta) + 2\alpha_p \beta - \nu_m (\alpha_p - \alpha_m) (1 - 2\beta)$$

$$E_0 = E_m E_p / \left[E_p (1 - 2\beta) + 2 E_m \beta \right], \beta = \sqrt{\varphi_p / \pi}$$

Bu yerda E_{ac} - bo'ylama elastiklik moduli. E_{tc} – transversal elastiklik moduli.

4.9-rasmda shishaplastlarni HKTKlarini hisoblash va tajriba natijalari taqqoslanishi ko'rsatilgan. Unda ayniqsa bo'ylama yo'nalishda yomon bo'lmagan moslik kuzatiladi.



4.9-rasm. Bir yo'nalishdagi shishatolalar uchun α_{ac} va α_{tc} kattaliklarni φ ga tajriba va hisoblashlar bo'yicha bog'lanishi

1 – sodda aralashma qoidasi bo'yicha hisoblangan, 2 – Greshuk formulasi bo'yicha hisoblangan (α_{tc}), 3 – tajriba natijalari (α_{tc}), 4 – Greshuk formulasi bo'yicha (α_{ac}), 5 – tajribadagisi (α_{ac})

4.5. KM issiqlik sig'imi

O'zgarmas hajmda va o'zgarmas molyar miqdorda molyar issiqlik sig'im C_V quyidagi usulda aniqlanadi.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,v}$$

Birlik massadagi moddani issiqlik sig'imi solishtirma issiqlik sig'imi deyiladi.

$$C_V = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,v}, \quad C_p = C_V + \frac{TV\beta^2}{\chi}$$

Bu yerda β - hajmiy kengayish koefitsiyenti. χ - izotermik siqish koefitsiyenti.

Debay qattiq jismni xuddi elastik uch o'lchamli (uzluksiz, bir jinsli, uch o'lchamli kontinum) muhit sifatida qarashni taklif etib, shunday sistemada mavjud bo'ladigan tebranishlar chastotasi ifodasini oldi. Kristall panjarani va uni atomlari tuzilmasini diskret xarakterga egaligi, panjarani mumkin bo'lgan tebranish chastotalari miqdori, panjarani tashkil etgan N atomlarni cheklangani orqali hisobga olinadi. Debay qattiq jism akustik spektrini xuddi bir jinsli elastik muhitni spektri sifatida qarashni taklif etib, faqat unda bir-biriga bog'liq bo'lmagan elastik to'lqinlar soni $3N$ ga teng bo'lishini aytdi.

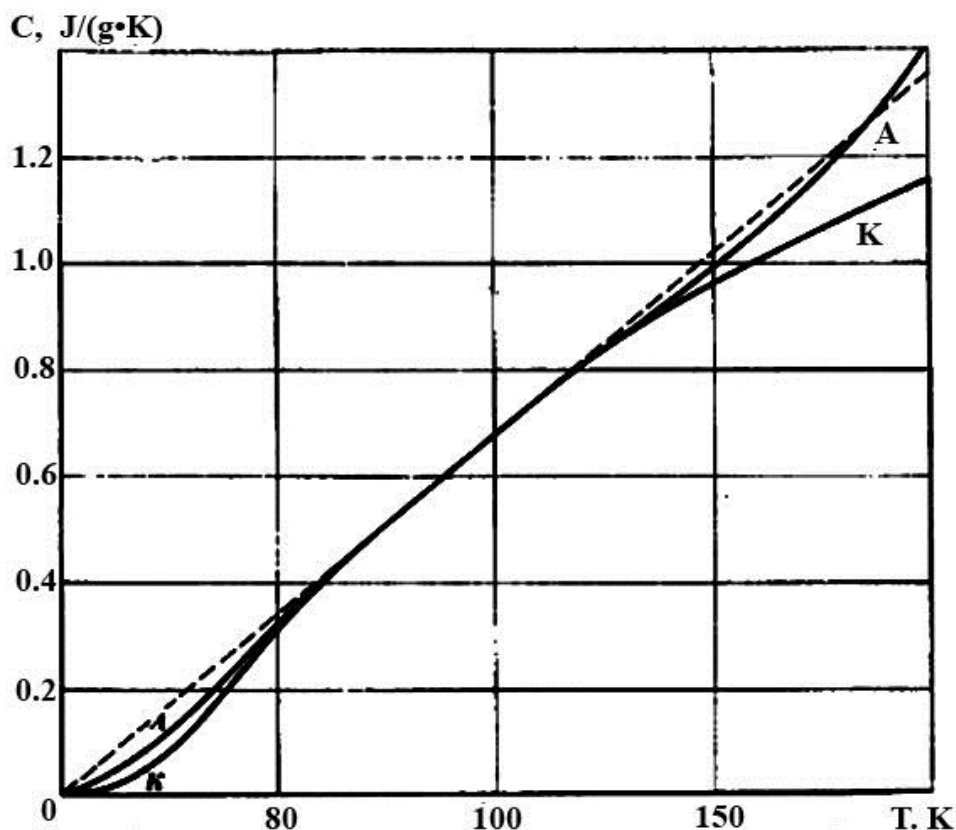
Lekin $T=15K$ dan yuqorida Debayning kub qonuni polimerlar uchun ishlamaydi. Shuning uchun polimerlarga quyidagi tuzatilgan modellar taklif etildi.

Tarasov nazariyasi – kuchli yoki kuchsiz ta'sirga ega chiziqli yoki ikki o'lchamli tuzilmalar bo'lishini e'tiborga oladi.

Lifshits nazariyasi – Tarasov nazariyasini chiziqli tuzilmalar ko'ndalang qattiqligini e'tiborga olib modifikatsiyalangan.

Xechta-Stokmayer nazariyasi – zanjirlararo ta'sirni hisobga olgan va cho'zilgan zanjirli polimer kristall modelini asos qilib olingan.

4.10-rasmda PE issiqlik sig'imini haroratga bog'lanishi keltirilgan.



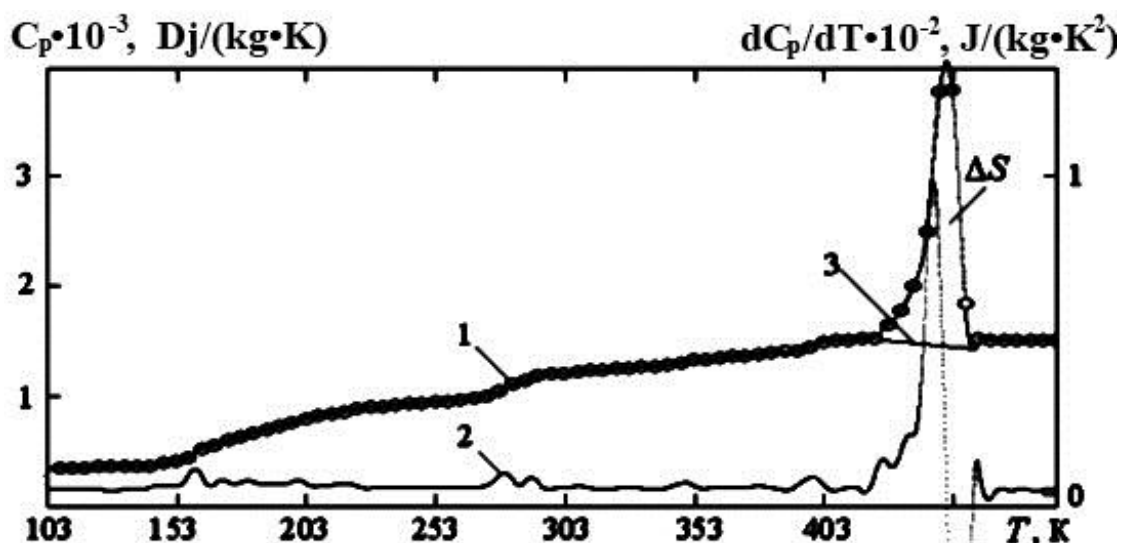
4.10-rasm. To'la kristallangan PE(K) va to'la amorf PA(A) issiqlik sig'imi.

C_p va C_V issiqlik sig'implar ekstensiv kattalik. Demak, to'la N komponentalardan iborat sodda aralashmasi issiqlik sig'implari C_p va C_V alohida komponentalar partsial molyar issiqlik sig'implari orqali ifodalanishi mumkin.

$$C_V(T, V, \dots, v_i, \dots) = \sum_{i=1}^N v_i \left(\frac{\partial C_V}{\partial v_i} \right)_{T, p, \dots, v_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^N v_i C_{vi}$$

Polimerlarni doimo aralashma sifatida qarash kerak, chunki ularning aniq alohida komponentalarga ajratib yuborish mumkin. Lekin, birinchi yaqinlashishda aytish mumkinki, har bir komponentani faollik koeffitsiyenti haroratga bog'liq emas. Bu holda ortiqcha issiqlik sig'im nolga teng bo'lib, o'zgarmas bosimda va o'zgarmas tarkibli aralashmada issiqlik sig'imni partsial molyar

standart issiqlik sig'implar yig'indisi deb olish mumkin. Ularning qiymati aralashma tarkibiga bog'liq bo'lmaydi.



4.11-rasm. Solishtirma issiqlik sig'imni haroratga bog'lanishi (1). Pentoplast solishtirma issiqlik sig'imidan harorat bo'yicha olingan hosila (pentoplast) (2). Issiqlik effekti yuzasini cheklaydigan to'g'ri chiziq (3)

4.11-rasmda to'ldirilmagan pentoplast solishtirma issiqlik sig'imi va solishtirma issiqlik sig'imning birinchi hosilasini haroratga bog'lialigi ko'rsatilgan.

Harorat bo'yicha differensial bog'lanishdagi o'zgarish polimer tuzilmasi o'zgarishiga juda sezgir bo'ladi.

Haroratning $-170 - -120^{\circ}\text{C}$ oralig'ida solishtirma issiqlik sig'im chiziqli xarakterga ega. Differensial egri chiziqda $-120 - -150^{\circ}\text{C}$ harorat oralig'ida birinchi cho'qqi kinetik xarakterga ega va yon guruhlari tebranma harakatini eritishga javobgar. $-105 - -5^{\circ}\text{C}$ harorat oralig'ida pentoplast issiqlik sig'imi ortib boradi, solishtirma issiqlik sig'imni birinchi hosilasini harorat bo'yicha bog'lanishini chiziqli ko'rinishga biroz salbiy koeffitsiyent bilan aproksimatsiyalanadi. Keyin issiqlik sig'imni haroratga bog'liqligining $5 - 20^{\circ}\text{C}$ harorat oralig'ida issiqlik sig'im sakrashi kuzatiladi. Bu asosiy kinetik o'tishga mos bo'lib, makrozanjirlarni segmental harakatchanligini eritilishiga o'tishni bildiradi. Differensial egri chiziqdagi kelgusi $20 - 25^{\circ}\text{C}$ oraliqdagi cho'qqi

xona haroratida uzoq muddat ushlab turilishi (toblash) natijasida shakllangan kam tartiblangan tuzilmalar erishiga javob beradi.

Pentoplast issiqlik sig'imini haroratga bog'liqligidagi 150 – 190⁰C harorat oralig'ida kuzatiladigan cho'qqi, asosiy erish fazaviy o'tishiga javob beradi. Uning yuzasi yuqorida aytilganidek, fazaviy o'tish issiqlik effektiga mutanosib.

4.6. Issiqlik fizikasi usullari yordamida fazaviy va boshqa o'tishlarni tadqiq etish

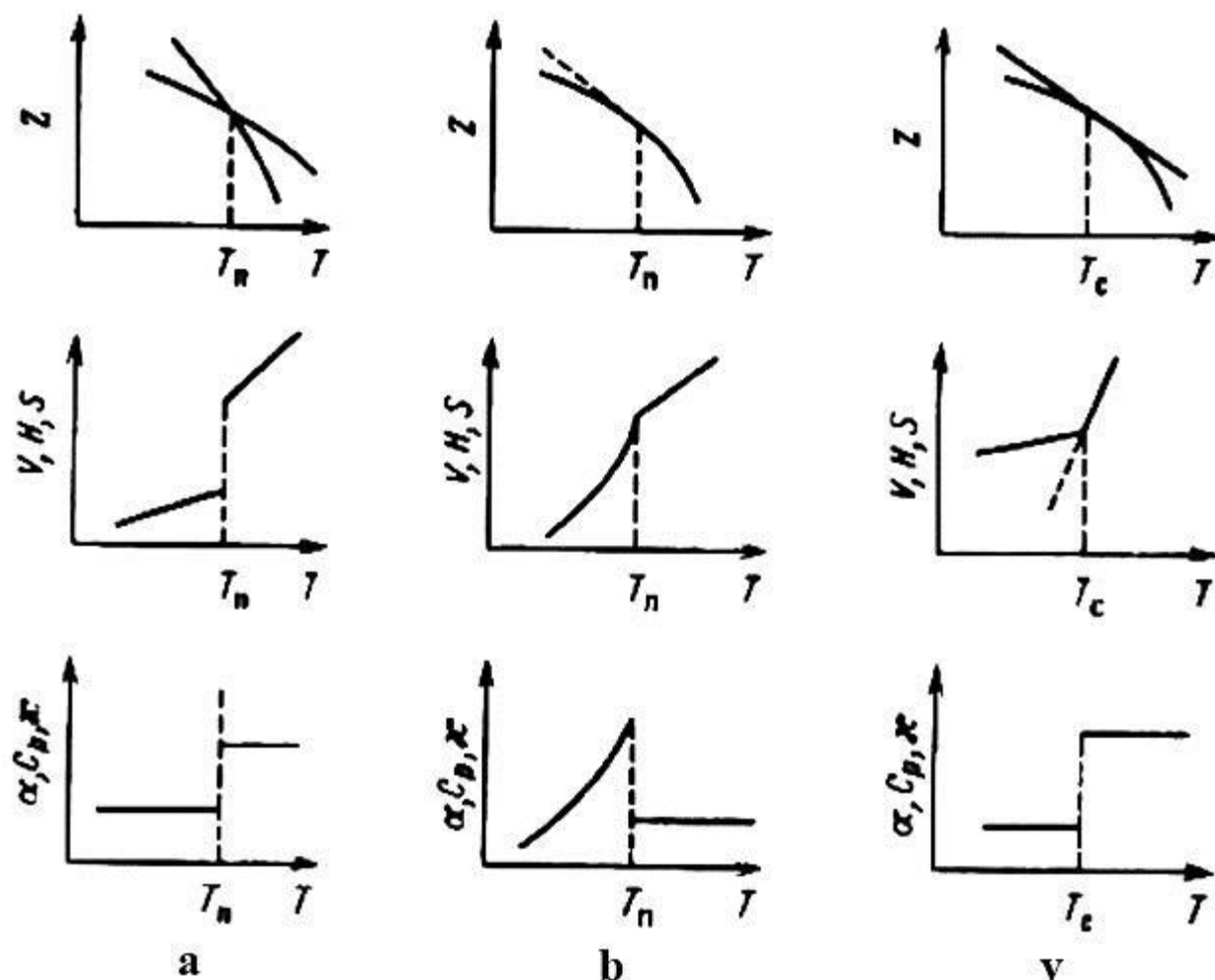
Fazaviy o'tishlarni (qaytalanish) termodinamik klasifikatsiyasiga ko'ra, o'tish (turi) tartibi mos termodinamik potensial hosilasini harorat va bosim bo'yicha shu termodinamik potensialni uzluksiz o'zgartirib borishi davomida uzilishga egalik sharti orqali aniqlanadi. Bunda yuqori tartibli hosilalar cheksizga intiladi. Odatda tabiatda tez uchraydigan birinchi va ikkinchi tur fazaviy o'tishni ko'rish bilan cheklaniladi. Birinchi tur fazaviy o'tishlar ma'lum haroratda ikki fazani muvozanat holida tura olishi bilan kechadi.

Ular entalpiya, entropiya va hajmni haroratga bog'lanishida uzilishlarga egaligi bilan xarakterlanadi (keyingi rasmda ko'rsatiladi). Birinchi tur fazaviy o'tishga odatda erish va bug'lanish jarayonini ko'rsatish mumkin. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlar entalpiya, entropiya va hajmni uzluksiz egri chiziq bilan o'zgarishi va issiqlik sig'im, issiqlik kengayishi va temperaturaviy bog'lanishida ikkinchi tartibli hosilasini uzilishga ega bo'lishi bilan xarakterlanadi. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlarga ba'zi qotishmalarda tartibdan- tartibsizlikka o'tish misol bo'ladi. Yana Kyuri nuqtasida ferromagnit va antiferromagnit moddalarda bo'ladigan o'zgarishlar kiradi.

Zamonaviy tasavvurlarga ko'ra, shishalanish jarayoni fazaviy o'tishga kirmasdan sekin asta suyuqlikni muvozanat tuzilmasi,

holatidan metastabil (kvazimuvozanat) holatga molekular yoki ularning qismlarini transilyatsiyali harakatchanligini muzlatilishi natijasida o'tishini tushuniladi.

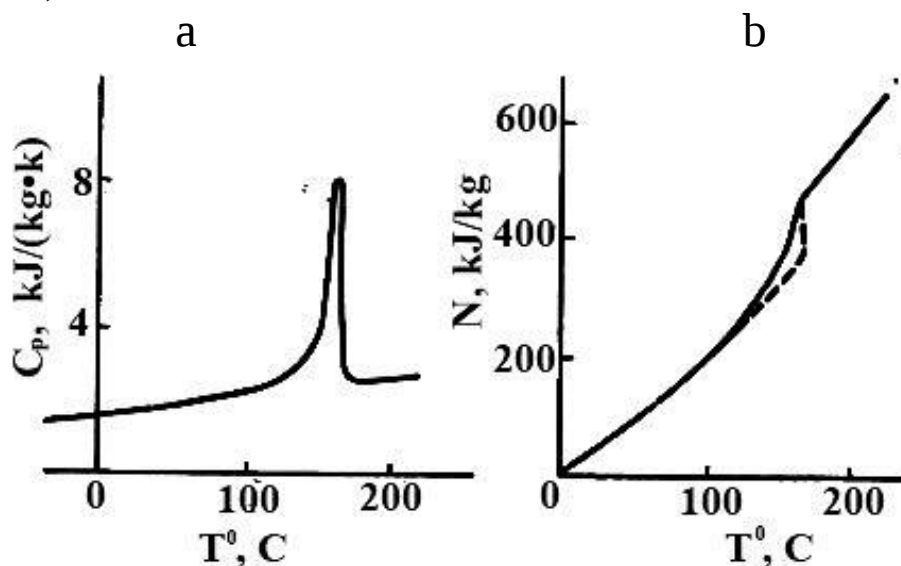
Boyer klasifikatsiyasiga ko'ra, polimerlardagi relaksatsion va haroratli o'tishlar quyidagicha guruhlanishi mumkin: 1) erish (T_{Pl}), 2) shishalanish (T_e), 3) shishasimon holatga aylanish ($T < T_c$), 4) oraliq aylanishlar ($T_c < T < T_{Pl}$).



4.12-rasm. Termodinamik potensialni va uning hosilasini birinchi tur fazaviy o'tishdagi (a), ikkinchi turdagi (b) va shishalanishdagi (v) o'zgarishi.

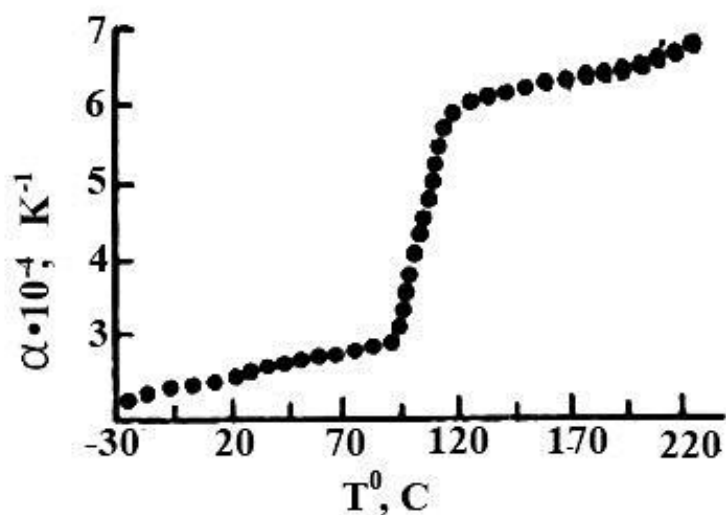
Polimerlarda qisman erish ham issiqlik sig'imni erish sohasida xarakterli o'zgarishga olib keladi. U issiqlik sig'imni haroratga bog'liqligida quyidagicha aks etadi. Solishtirma issiqlik sig'im qiymati orta boshlaydi (avval sekin keyin tez) va

bog'lanishda chekli maksimumga ega cho'qqi paydo bo'ladi (4.13-rasm).



4.13-rasm. Izotaktik polipropilenni issiqlik sig'imini (a) va entalpiyani erish sohasida (b) haroratga bog'lanishi. Erish nuqtasidagi hol uchun faraz qilingan egri chiziq yo'li punktir bilan belgilangan.

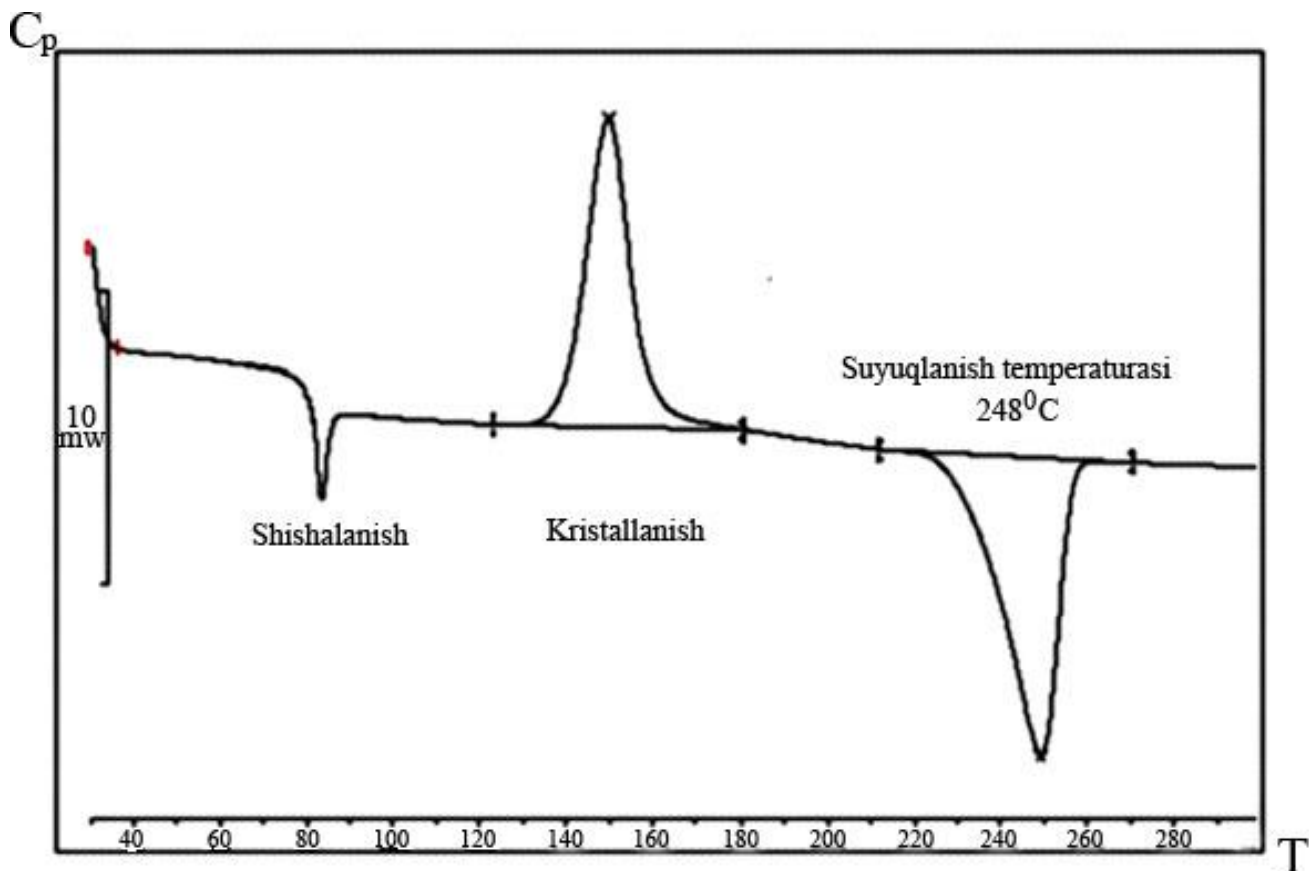
Yuqorimolekulyar va quyimolekulyar shishalardagi ko'p sonli issiqlik sig'imni va issiqlik kengayish koeffitsiyentini tadqiqoti ko'rsatadiki, shishalanish sohasida bu kattaliklarni ham sakrab o'zgarishi kuzatiladi (4.14-rasm).



4.14-rasm. Politsiklogeksil metakrilatni shishalanish sohasida issiqlik hajmiy kengayish koeffitsiyentini haroratga bog'lanishi.

4.15-rasmda polimetilmetakrilat issiqlik sig'imini harorat bo'yicha o'zgarishini umumiy ko'rinishi keltirilgan bo'lib,

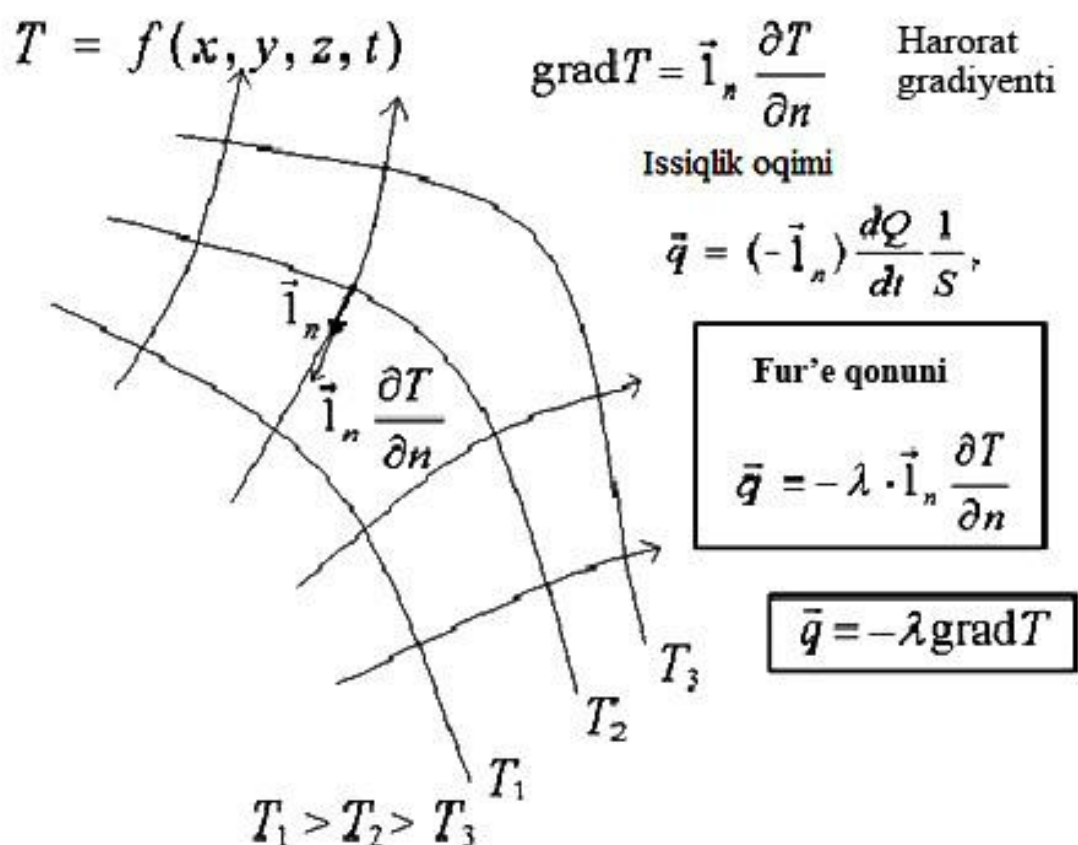
polimerlar va KMdagi fizikaviy o'tishlarni issiqlik fizikasi usullari yordamida tadqiq etish imkoniyatlari ko'rsatilgan.



4.15-rasm. Polimetilmetakrilat issiqlik sig'imini haroratga bog'lanishi

4.7. KM va polimerlarning issiqlik o'tkazuvchanligi

Issiqlik o'tkazuvchanlikni analitik tadqiq etish, asosiy fizik kattalik – haroratni fazo-vaqt koordinatasida o'zgarishini o'rganishga olib keladi (4.16-rasm). Ya'ni, $T = f(x, y, z, t)$ bog'lanishni topishga intilinadi, bu yerda x, y, z fazoviy koordinatalar, t – vaqt.



4.16-rasm. Haroratni fazo va vaqt koordinatasida o'zgarishi

Tajribalar ko'rsatadiki, issiqlik o'tkazuvchanlik orqali issiqlik uzatish izotermik sirt normalini bo'yicha yuqori haroratli joydan past haroratli tomonga ro'y beradi. Bir birlik vaqtda izotermik sirtning bir birlik yuzasidan o'tadigan issiqlik miqdori oqim zichligi deyiladi

$$\vec{q} = (-\vec{n}) \frac{dQ}{dt} \frac{1}{S}$$

Issiqlik o'tkazuvchanlikni asosiy qonuni (Fur'e qonuni) quyidagicha ifodalanishi mumkin. Issiqlik oqim zichligi harorat gradiyentiga to'g'ri proporsional: $\vec{q} = -\lambda \text{grad} T = -a \text{grad} H$ bu yerda λ - koefitsiyentni, issiqlik o'tkazuvchanlik deyiladi.

Issiqlik o'tkazuvchanlik deganda sirt normalini bo'yicha normalni bir birlik uzunligida bir gradus kelvinga teng haroratlar farqi bo'lganda bir birlik yuzadan oqib o'tadigan issiqlik miqdorini tushuniladi.

H – birlik hajm entalpiyasi, a – mutanosiblik koeffitsiyenti bo'lib, uni harorat o'tkazuvchanlik deyiladi. Harorat o'tkazuvchanlik ichki energiyani ($a_v, V=const$ bo'lganda) diffuziya koeffitsiyenti yoki ($a_p, p=const$ bo'lganda) entalpiya deyiladi.

Qattiq jismlar analitik nazariyasida issiqlik o'tkazuvchanlikni jismlar tegib turish shartidan qat'iy nazar o'rab turgan muhit bilan harorat o'tkazuvchanlik bir xil bo'ladi deb qaraladi. $a=a_v=a_p=\lambda/c\rho$, bu yerda c – solishtirma issiqlik sig'im, ρ – zichlik.

Qattiq jismlar issiqlik tashish mexanizmi bo'yicha uchga bo'linadi.

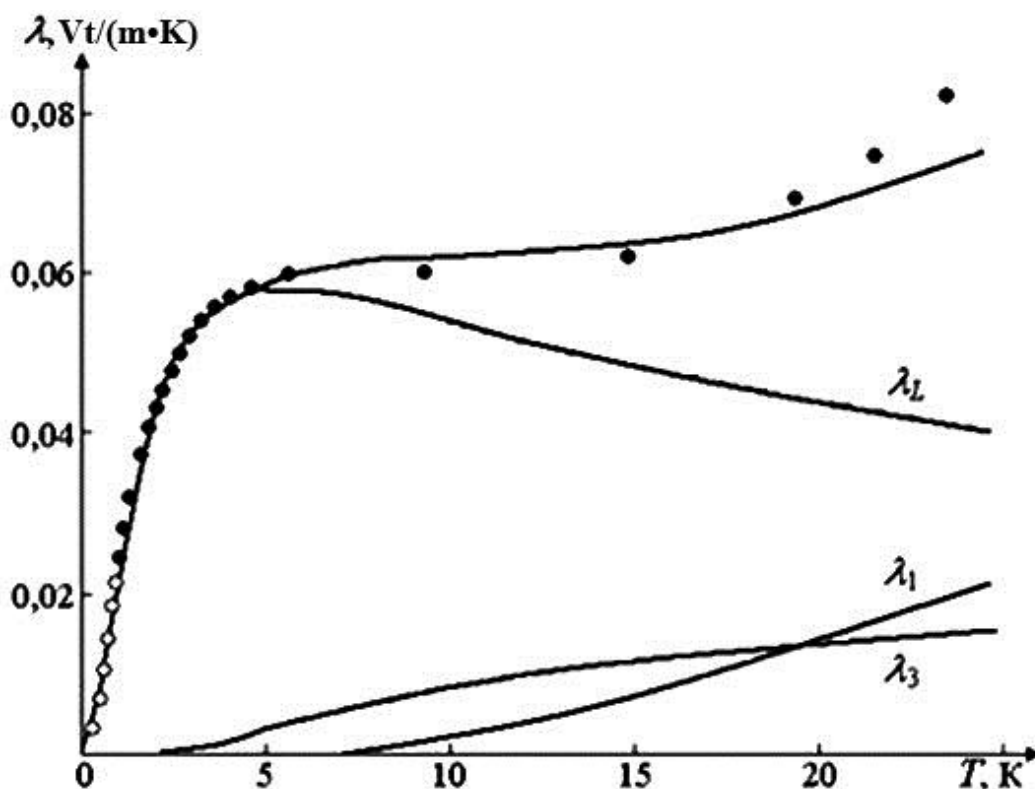
- dielektriklar, ularda issiqlik o'tkazuvchanlik panjaraviy tebranishlar orqali ro'y beradi;
- metallar, issiqlik o'tkazuvchanlikda elektronlar muhim o'rin tutadi;
- yomon o'tkazuvchan moddalar, ularda yuqoridagi ikki turdagi o'tkazuvchanlik mavjud;

Fononlar nazariyasiga ko'ra issiqlik uzatishni tovush tezligida tarqaladigan va elastik issiqlik to'lqinlar harakat frontini siljishi orqali energiya tarqalishi deb tasavvur qilish mumkin. Amorf dielektrlarda atom molekulalar joylashuvida uzoq tartiblar yo'qligi uchun, aytish mumkinki, atomlar chegarasida fononlar sochilishi bu yerda barcha haroratlarda ortiq bo'ladi. Amorf dielektrlarda fononlar o'rtacha yugurish yo'li kristallarnikiga qaraganda ancha kichik va bog'lar o'lchamlari bilan bir o'lchamlarda bo'lib, xona haroratida va undan yuqoriroq haroratlarda ham haroratga deyarli bog'liq bo'lmaydi. Amorf dielektriklar issiqlik o'tkazuvchanligi kristallarga qaraganda mutloq qiymat bo'yicha ancha kichik. $T > \theta_D$ qiymatlarda hajmda o'rtacha yugurish yo'li haroratga kamroq bog'liq bo'lib, issiqlik o'tkazuvchanlik solishtirma issiqlik sig'imiga proporsional holda o'zgaradi (θ_D – Debay harorati bo'lib, bu haroratda barcha tebranishlar spektri yuzaga keladi). Ancha past haroratlarda

bog'lanish aniq ko'rinishdagi asta sekinlik bilan kamayib (5-20 K sohada) so'ngra deyarli kvadrat qonuni bo'yicha kamayadi. Amorf polimerlar issiqlik o'tkazuvchanligi harorat shishalanish haroratiga qadar ortganda o'sib borishi xarakterli hisoblanadi. Ko'plab real jismlar uchun issiqlik o'tkazuvchanligini fononlar modeli sifat jihatdan to'la tushuntirishga yaraydi. Lekin u λ mutloq qiymatini ham, real haroratga bog'lanishini ham, tushuntirishga yaramaydi. Polimerlar uchun fononli nazariya xulosalarini to'la qabul qilish mumkin bo'lsada, baribir ularga xos quyidagi muhim tomonlarni e'tiborga olish kerak:

- molekulalararo ta'sirni va ichki anizotropiyani;
- makromolekulalar tartiblanish spektrini, hamda zichlashib joylanishini;
- molekulyar zanjirlarni bukiluvchanligini va molekulalar harakatchanligini;
- kristallanish darajasini;
- kristallitlar, sferolitlar o'lchamlari va boshqa tuzilmaviy birliklarni;
- struktura defektlari va boshqalarni.

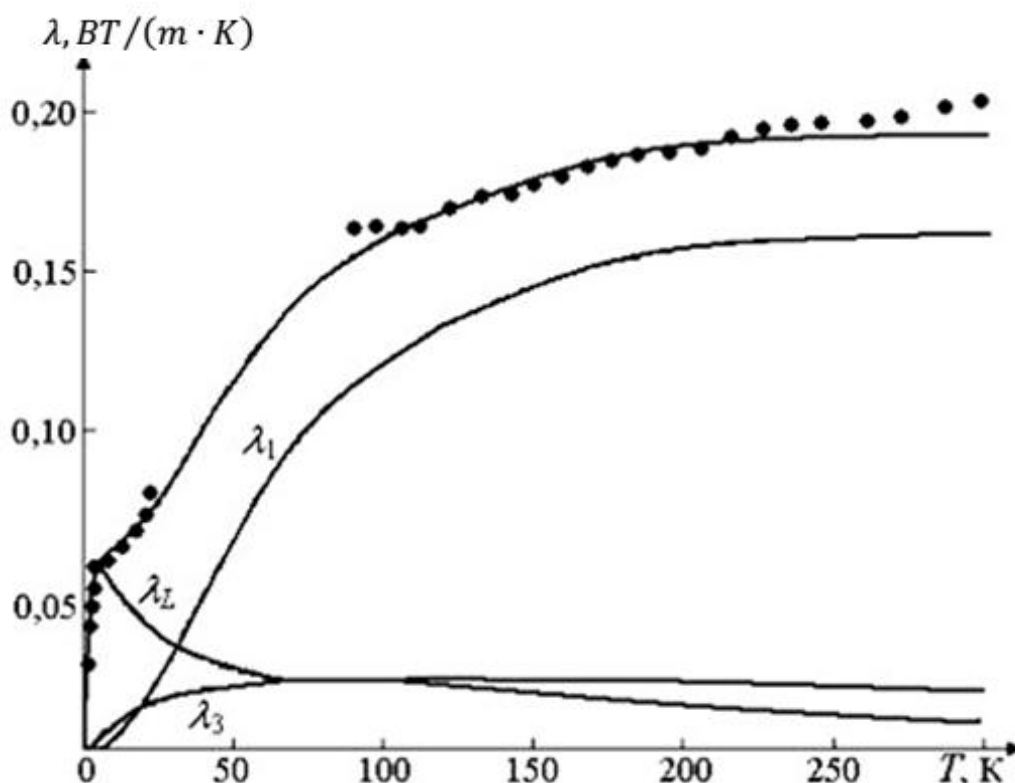
Polimerlar issiqlik o'tkazuvchanligi tadqiqotini ko'p qismi xona temperaturasiga yaqin haroratlarda o'tkazilgan. Bu tadqiqotlardan maqsad issiqlik o'tkazuvchanlikni tuzilmaga, kimyoviy tarkibga va haroratga bog'lanishini o'rganishdan iborat bo'lgan. Amorf polimerlar uchun odatda harorat past qiymatdan shishalanish T_C haroratiga qadar ortishi davomida issiqlik o'tkazuvchanlikni ortishi kuzatiladi. T_C dan yuqorida issiqlik o'tkazuvchanlik kamayadi. 4.17-rasmda amorf polimer – polimetilmetakrilat tajribadagi issiqlik o'tkazuvchanlik qiymatlarini (nuqtalar) hisoblangan qiymatlar bilan (uzluksiz chiziq) solishtirilgan.



4.17-rasm. Polimetilmetakrilatni past haroratlarda issiqlik o'tkazuvchanligini haroratga bog'lanishi (λ_L – uch o'lchamli bo'ylama tebranishlar tufayli yuzaga kelgan o'tkazuvchanlik qismi; λ_3 – issiqlik o'tkazuvchanlikka uch o'lchamli ko'ndalang tebranishlarni qo'shgan ulushi; λ_1 – bir o'lchamli tebranishlarni issiqlik o'tkazuvchanlikka qo'shgan ulushi).

Bu amorf polimer uchun tajriba va hisoblashlarni mosligini to'la qanoatlantira oladi. Demak, past haroratlarda uch o'lchamli panjara ko'ndalang tebranishlarini hissasi juda kam. Ko'ramizki, juda kichik haroratlarda polimetilmetakrilatni issiqlik o'tkazuvchanligi amalda faqat bo'ylama to'lqinlar bilan aniqlanadi. Lekin, harorat ortishi bilan issiqlik o'tkazuvchanlikda bir o'lchamli tebranishlar ulushi hal qiluvchi bo'lib boradi.

Bu ancha yuqori haroratlarda issiqlik o'tkazuvchanlikni ortishi polimer yo'nalish olish darajasi bilan bog'liqligini tushunishga imkon beradi. Qisman kristallangan polimerlar issiqlik o'tkazuvchanligini kristallar (λ_k) va amorf (λ_a) sohalar issiqlik o'tkazuvchanligi qiymatlari va kristallanish darajasi (χ) orqali hisoblash mumkin (4.18-rasm): $\lambda = \chi\lambda_k + (1 - \chi)\lambda_a$.



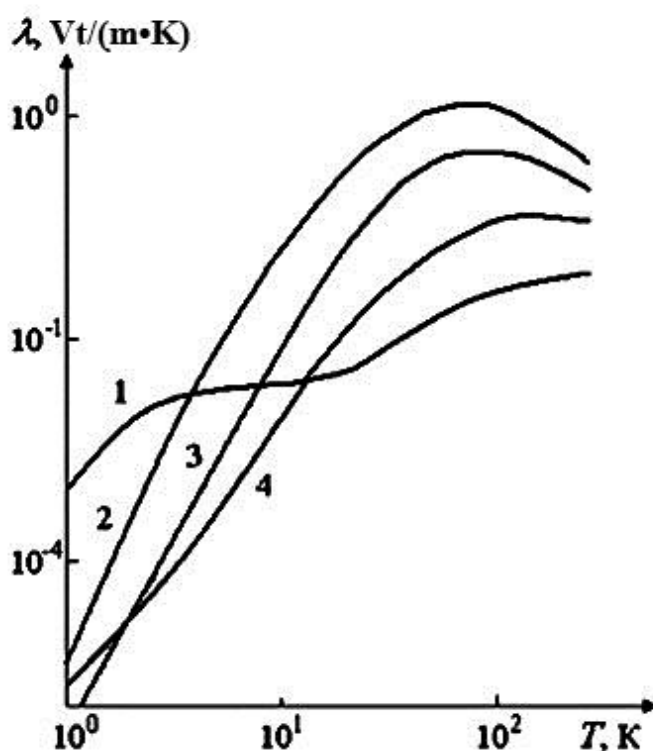
4.18-rasm. Polimetilmetakrilatni issiqlik o'tkazuvchanligi haroratga keng intervalda bog'lanishi (λ_L — uch o'lchamli bo'ylama tebranishlar bilan bog'liq issiqlik o'tkazuvchanlik; λ_3 — uch o'lchamli ko'ndalang to'lqinlarni issiqlik o'tkazuvchanligidagi ulushi; λ_1 — bir o'lchamli tebranishlar issiqlik o'tkazuvchanligi ulushi).

Ayerman qisman kristallangan polimerlar uchun issiqlik o'tkazuvchanlikni hisoblashda, aralashmalar elektr o'tkazuvchanligi uchun Maksvell formulasidan foydalanishni taklif etdi:

$$\lambda = \frac{2\lambda_a + \lambda_k + 2\chi(\lambda_k - \lambda_a)}{2\lambda_a + \lambda_k - \chi(\lambda_k - \lambda_a)}$$

Qisman kristallangan turlicha zichlikdagi (turlicha kristallanishga ega) polietilen issiqlik o'tkazuvchanligini haroratga bog'lanishini amorf polimetilmetakrilat issiqlik o'tkazuvchanligi bilan taqqoslanishi 4.19-rasmda keltirilgan. Polietilen issiqlik o'tkazuvchanlikni haroratga bog'lanishida 100K atrofidagi haroratlarda aniq ifodalangan maksimum bo'ladi va u

kristallanish darajasi pasayishi bilan yuqori haroratli sohaga siljib boradi. Bunda issiqlik o'tkazuvchanlikni maksimal qiymati pasayadi. Qisman kristallangan polietilenni kristallanish darajasining barcha qiymatlarida issiqlik o'tkazuvchanlikni haroratga bog'lanish egri chizig'ida manfiy og'ish kuzatiladi. Amorf polimetilmetakrilatni issiqlik o'tkazuvchanligini haroratga bog'lanish grafigida esa barcha tadqiq etilgan oraliqlarda musbat og'ishga ega. Faqat pog'ona sohasi amalda nol og'ishga ega bo'lib, u istisno sifatida namoyon bo'ladi.



4.19-rasm. Amorf va kristall polimerlar uchun past haroratlarda issiqlik o'tkazuvchanlikni haroratga bog'lanishi. 1- polimetilmetakrilat; 2,3,4 – mos ravishda zichligi 980, 960 va 920 kg/m³ bo'lgan polietilen.

Yo'nalish olgan amorf polimerlar uchun Ayerman quyidagi munosabatni taklif etadi $\frac{1}{\lambda_p} + \frac{2}{\lambda_{pr}} = \frac{3}{\lambda_0}$ bu yerda λ_p – yo'nalish o'qi bo'ylab polimerni issiqlik o'tkazuvchanligi; λ_{pr} – polimerni yo'nalish o'qiga perpendikulyar issiqlik o'tkazuvchanligi; λ_0 – izotrop polimer issiqlik o'tkazuvchanligi.

Umumlashgan o'tkazuvchanlik nazariyasini klassik yechimiga Maksvell tenglamasi kiradi, u sferik shakldagi chet zarralar kiritilgan izotrop muhit sistemasidagi maydonni hisoblaydi. Zarralar orasidagi masofa yetarlicha katta deyilib ular orasidagi o'zaro ta'sir e'tiborga olinmaydi. Olingan hisoblash formulasi quyidagicha:

$$\lambda_{eff} = \lambda_1 \left(\frac{\lambda_2 + 2\lambda_1 - 2\nu(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_2 + 2\lambda_1 + \nu(\lambda_1 - \lambda_2)} \right)$$

bu yerda λ_{eff} – geterogen sistemalar effektiv issiqlik o'tkazuvchanligi; λ_1 – uzluksiz faza issiqlik o'tkazuvchanligi; λ_2 – disperslangan faza issiqlik o'tkazuvchanligi; ν – disperslangan faza hajmiy konsentratsiyasi. Odelevskiy yechimi ham markazi kubik panjarani hosil qilgan yonlari parallel kubik kirishmali matrikli sistemalar uchun va xaotik taqsimlangan zarrachalar uchun ancha mashhur. Statistik model uchun hisoblash formulasi:

$$\lambda_{eff} = \frac{(3\nu_1 - 1)\lambda_1 + (\nu_2 - 1)\lambda_2}{4} + \sqrt{\left(\frac{(3\nu_1 - 1)\lambda_1 + (\nu_2 - 1)\lambda_2}{4} \right)^2 + \frac{\lambda_1\lambda_2}{2}},$$

bu yerda ν_1 va ν_2 komponentlarni hajmiy konsentratsiyasi, λ_1 va λ_2 – komponentlar issiqlik o'tkazuvchanligi. Yuqoridagi qabul qilingan belgilashlar bilan matrik model uchun:

$$\lambda_{eff} = \lambda_1 \left(1 + \frac{\nu}{\frac{1 - \nu}{3} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}} \right)$$

λ_{eff} – qiymatiga kiritilgan zarra shakli kuchli ta'sir qiladi. Maksvell-Burger-Eykin nazariyasiga ko'ra:

$$\lambda_{eff} = \lambda_1 \left(\frac{1 - \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)L\nu_2}{1 + (L - 1)\nu_1} \right).$$

Bu yerda L – zarra shakli ta'sirini aks ettiradi. Shar shaklidagi zarralar uchun $L = \frac{3\lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2}$. Silindr shaklidagilar uchun $= \frac{\lambda_2 + 5\lambda_1}{3(\lambda_1 + \lambda_2)}$. Yupqa plastinka ko'rinishidagi zarralar uchun $L = \frac{\lambda_1 + 2\lambda_2}{3\lambda_1}$.

Taklif etilgan modellar matritsa va unga xaotik kiritilgan to'ldiruvchilar partsial ulushga ega deyilishiga asoslanadi. Lekin tajriba ko'rsatadiki, PKM larda issiqlik tashish jarayonida nafaqat individual komponentalar xossalari va nisbat miqdori muhim ahamiyat kasb etadi, balki:

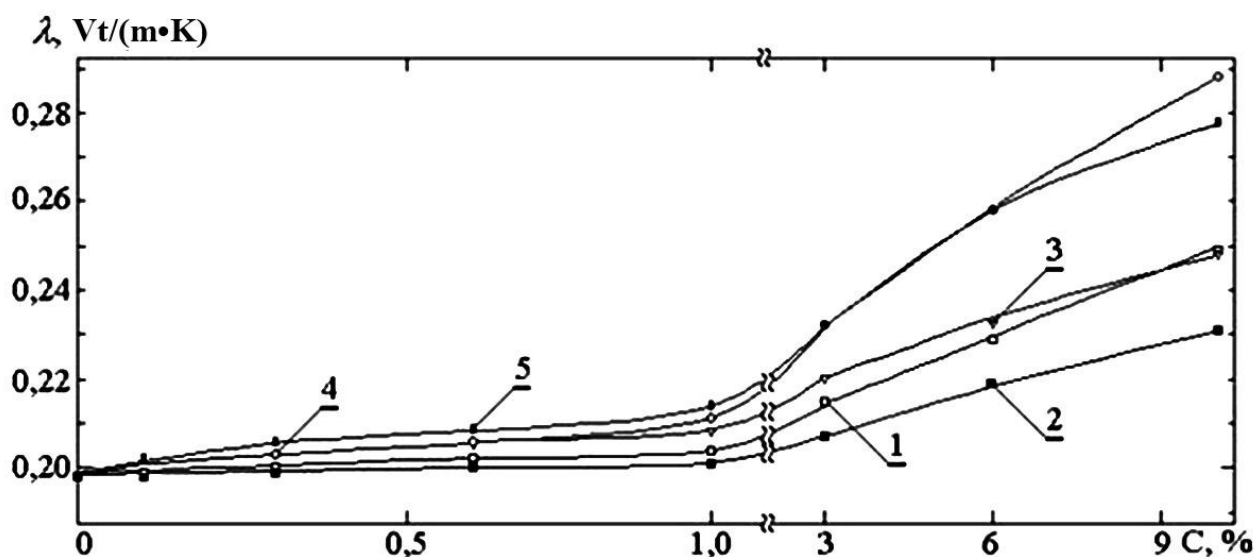
- zarralar konsentratsiyasi chegaraviy qiymatga yetganda zarralar orasida o'tkazuvchan ko'priklarning yuzaga kelishi evaziga sakrash o'tkazuvchanligi effekti paydo bo'lishi;
- to'ldiruvchi zarrasi yuzasi bilan matritsani o'zaro ta'siri natijasida bo'lim chegarada yuzaga keluvchi polimer fizik xossalarini modifikatsiyasi;
- komponentda uchinchi komponent – g'ovaklar bo'lishini bildiruvchi bog'lovchini bo'shashuvi kabilar ham ahamiyatga ega.

Issiqlik tashishni ko'rsatilgan mexanizmlar modifikatsiyalarida ulushlarini hisobga olishni eng maxsuldor amalga oshadigani bosqichma-bosqich o'rtachalashtirishdan iborat.

Bu usulni mohiyati shundan iboratki, geterogen muhitdan vakil element tanlab, uni tuzilmasida barcha taxmin qilinadigan issiqlik tashish jarayonlari modellashtiriladi. So'ngra bu elementlarni bir jinsli matritsaga kirita borib, kelgusida to'ldiruvchi konsentratsiyasini vakil element konsentratsiyasiga qayta hisoblab effektiv issiqlik o'tkazuvchanlik hisoblanadi. Yoki bo'lmasa, vakil elementlardan eng kichik agregat holatni modellashtirilib, uning xossalari izotrop va kompozit xossalari bilan aynan bir xil bo'ladi deb qaraladi. O'tkazuvchan ko'priklarning effektivini va komponentlari xaotik taqsimlangan bir jinsli matritsalarida sakrab o'tkazuvchanlikni mavjudligi oqim nazariyasi deb nom olgan tadqiqot usuli yordamida muvaffaqiyatli modellashtiriladi. Oqim

nazariyasi o'tkazmaydigan muhitda o'tkazuvchan komponentni xaotik taqsimotini qarab o'tadi va effektiv issiqlik o'tkazuvchanlikni konsentratsion bog'lanishini beradi (λ_{eff}). $\lambda_{eff} = \lambda_1 \left(\frac{\nu_1 - \nu_c}{1 - \nu_c} \right)^k$, bu yerda λ_1 – o'tkazuvchan komponent issiqlik o'tkazuvchanligi; ν_1 – o'tkazuvchan muhit hajmiy konsentratsiyasi; ν_c – o'tkazuvchan muhit kritik konsentratsiyasi bo'lib, undan yuqorida ular zarralari tutashuvini hisobga olish zarur. Taxminan $\nu_c = 0,15 \pm 0,03$; $k = 1,6 \pm 0,4$.

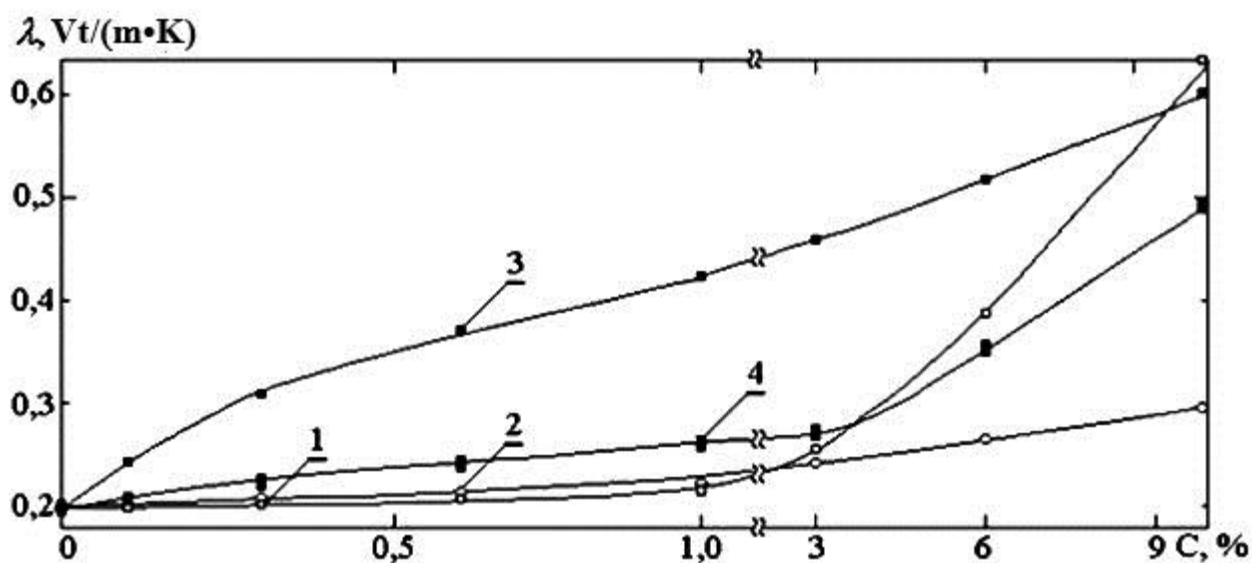
Tajriba natijalari kvazisferik shakldagi yuqori dispers izotrop to'ldiruvchi zarralar holi uchun umumlashgan o'tkazuvchanlik modeli bo'yicha hisoblangan nazariy hisoblashlar bilan qoniqarli darajada mos keladi (4.20-rasm):



4.20-rasm. Shisha tolali to'ldiruvchiga ega pentoplastni issiqlik o'tkazuvchanligini konsentratsiyasiga bog'lanishi: 1 – Odelovskiy modeli; 2 – Dulnev modeli; 3 – chegara qatlami va kovaklarni hisobga oluvchi model; 4 – zarralarni ignasimon shaklini hisobga oluvchi model; 5 – tajriba.

Aytish kerakki, bu holda ham to'ldiruvchi zarra matritsa chegarasida yuzaga keladigan o'tish qatlami teplofizik xususiyatlarini hisobga olish zarur. Kristallanuvchan polimerlar uchun matritsada tuzilmalanish jarayonlarini hisobga olish kerak, ya'ni erigan moddadan kompozit kristallanishi jarayoni ener-

giyasiga ko'p bo'lmagan konsentratsiyali to'ldiruvchini indutsirlangan ta'sirini hisobga olish kerak. Titan ikki oksidi, shisha tolasi, bor nitridi, grafiti bo'lgan pentoplast asosli ko'p kompozitlar uchun olingan munosabat konsentratsiyali bog'lanishni yaxshi ifoda-laydi. Bunda issiqlik o'tkazuvchanlikni mikrokonstratsiyali anomaliyasi va qo'shimchani 1 – 3 % li sohalari konstratsion bog'lanishdagi bukilish yaxshi Modella-shadi (4.21-rasm).



4.21-rasm. Grafit bilan to'ldirilgan pentoplast issiqlik o'tkazuvchanligini konsentratsiyaga bog'lanishi. 1 – Odelovskiy modeli; 2 – chegara qatlam va g'ovaklikni hisobga oluvchi model; 3 – zarrani tangasimon shaklini hisobga oluvchi model; 4 – tajriba.

Tajriba natijalarining shisha tolalar uchun ignasimon modelga nisbatan yuqori ko'tarilgani to'ldiruvchini 1 % gacha qo'shilishda matritsada tuzilmalanish ta'siri bilan tushuntiriladi, grafit uchun tangasimon modelga nisbatan pasayishni grafit zarrasini ideal tangacha shaklidan chetlanishi bilan tushuntiriladi.

4.8. Polimerlarning yonishi

Polimer materiallarning tadbqiqini sekinlashtiruvchi muhim omillardan biri ularning yong'in xavfi bo'lib, ularda yonuv-

chanlik va yonishga yordamlashuvi jarayonlarni ro'y berishi bilan bog'liq. Materialni va ulardan tayyorlangan mahsulotni texnikadagi yong'in xavfi quyidagilar bilan aniqlanadi:

1) yonuvchanlik, ya'ni materialni yonish qobiliyati, yonish jarayonini qo'llash va tarqatish;

2) yonishda tutun chiqarish va alangaga ta'siri;

3) yonishdan chiqqan chiqindini toksikligi, piroliz – yuqori haroratda ajralishlar;

4) konstruksiyalarni o'tga chidamliligi, bu fizik va mexanik (qattqlik, mustahkamlik) xossalarini saqlash va mahsulotni funksional xossalarini alanga ta'sirida saqlab qolish qobiliyati.

O'z navbatida yonuvchanlik – bu material va konstruksiyani kompleks xarakteristikasidir. U quyidagilarni o'z ichiga oladi:

1) alangalanish yoki o'z-o'zidan alanga olish harorati;

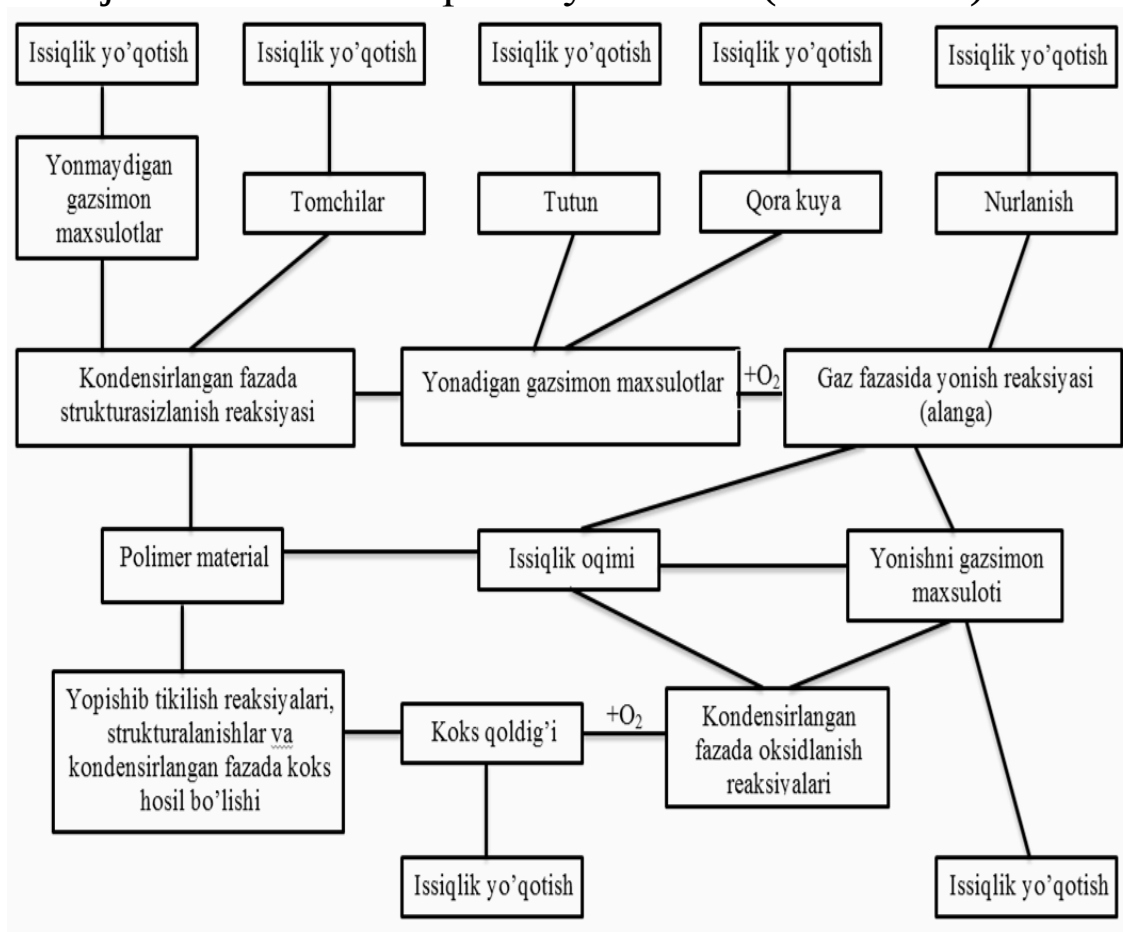
2) yonib bo'lish tezligi va sirt bo'ylab alangani tarqalish tezligi;

3) chegaraviy parametrlar yonishni saqlab turuvchi jarayon imkonini ko'rsatadigan xarakteristikalar shartlari. Masalan atmosfera tarkibi (kislorod indeksi) yoki harorat (harorat indeksi).

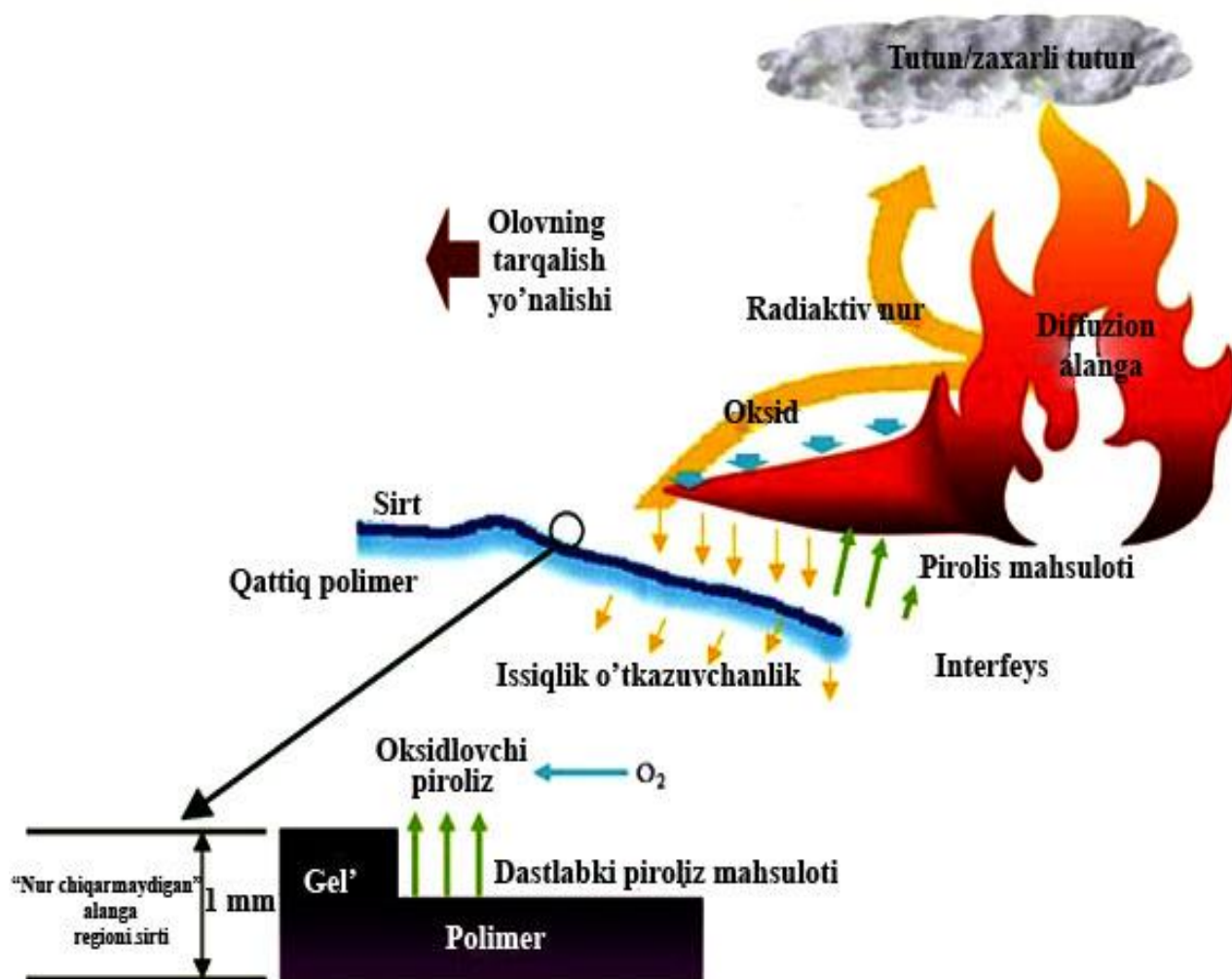
Yuqorida sanab o'tilgan yong'in xavfi xarakteristikasida va yonuvchanlik ko'p holda qarama-qarshi tomonlarga ega bo'ladi va bir xossasi yaxshilash ikkinchisini yomonlash bilan ro'y berishi mumkin. Undan tashqari polimer materiallarga yong'in xavfini pasaytiruvchi qo'shimchalarni kiritilishi, odatda ba'zi bir fizik-mexanik, dielektrik va boshqa ishchi va texnologik xossalarni pasayishiga, shuningdek material tannarxini ortishiga olib keladi. Shuning uchun polimer materiallar yonish xavfini pasaytirishda yaratilayotgan materialni kompleks xarakteristikalarini optimallashtirish masalasi muhim bo'ladi.

Polimerlar yonishi juda murakkab fizik-kimyoviy jarayon bo'lib (4.22-rasm), unda tuzilmasizlanish kimyoviy reaksiyasi, choklanish va polimerni kondensirlangan fazada karbonlashishi (shuningdek turli o'zgarishlar kimyoviy reaksiyalari va gaz mahsulotlarini oksidlanishi), hamda intensiv massa va issiqlik

1) gazsimon moddalarga (yonuvchan va yonmaydigan) va 2) qattiq mahsulotga (ko'mir aralash va mineral). Reaksiya jarayonida gaz fazasida alangadan oldingi sohada alanga uchun yonilg'i qurum va boshqalar yuzaga keladi. Alanga kimyosini o'ziga xosligi shundaki, haroratni va dastlabki hamda oraliq moddalarni va mahsulotlarni murakkab fazaviy taqsimotga egaligidir. Shuningdek, ko'pchilik KM va polimerlar uchun ulkan sondagi turlicha tuzilmasizlanuvchi mahsulotlarni kondensirlangan, gazli, alangadan oldingi sohalarda bo'lishidir. Bularning barchasi tajribada tadqiq etishni va polimerlar yonishini aniq sistemalarda barcha kimyoviy va boshqa xususiyatlarini e'tiborga oladigan qat'iy nazariyasini yaratishni qiyinlashtiradi. Shunday bo'lsada, ko'pchilik polimerlar yonishi uchun umumiy xarakterli sifat jihatdan ma'lum qonuniyatlar bor (4.23-rasm).



4.22-rasm. Polimerlar yonishidagi fizik-kimyoviy jarayonlar.



4.23-rasm. Polimerlarning yonishi.

4.23-rasmda keltirilganidek, polimerlarning yonish jarayoni odatdagi gazli va geterogen yonishga yoki miltillama yonishga bo'linadi. Birinchi holda mustaqil kimyoviy o'zgarishlarni saqlab turadigan issiqlikni katta qismi gaz fazasida polimerni tuzilmasizlanishi evaziga gazsimon mahsulotlarni oksidlanishi bilan ajraydi. Bunda issiqlikni maksimal ajrab chiqish tezligi (gazli alanga) odatda sirtidan millimetrlar va undan ortiqroq darajasida yonishni aniq shartlariga bog'liq holda kech qoladi. Bunday holda polimer sirti harorati gaz alangasidan ancha past bo'ladi. Sirt harorati $400 - 650^{\circ}\text{C}$ ni tashkil etib, gaz fazasida maksimal harorat $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$ va undan yuqori bo'ladi. Miltillashda issiqlik asosan kondensirlangan fazani sirtki qatlamlarida ajralib

chiqadi va maksimal harorat $800 - 900^{\circ}\text{C}$ bo'ladi. Polimer materiallar yonishida havodagi kislorod oksidlovchi bo'lsa, yonuvchi modda bo'lib, vodorod va ko'mirlangan polimerni tuzilmalangan gazsimon mahsulotlari xizmat qiladi. Ular oksidlanish natijasida suvga va CO_2 ga yoki to'la oksidlanmagan holda is gaziga (CO) aylanadi. Yonilg'i va oksidlovchi oqimlar fazaviy bo'lingan va ular ta'siridagi kimyoviy reaksiya alangaga diffuziya yoki konveksiya orqali reaksiyalarni borishi bilan cheklanadi. Polimerlar yonishida yonish jarayoniga xos kritik hodisa ro'y beradi. Alanga haroratni u yoki bu sabab bilan pasayishi, oksidlanishi, bir rejimdan ikkinchisiga sakrab o'tishi bilan ro'y beradi, ya'ni juda sekin oksidlanadigan holiga o'tadi. Bu rejimlar tezligi bir-biridan katta darajada farq qiladi. Polimerlar yonuvchanligini baholashni tajriba usulini birinchi marta ingliz olimi Martin taklif qildi. Uzun g'o'la ko'rinishidagi, yoki asosining diametri 10 mm atrofidagi silindr ko'rinishidagi namunani vertikal trubaga joylashtiradi va pastdan kislorod va azotni turli nisbatlarda yubordi. Namunani yuqoridan gaz gorelkasi bilan yoqadi va uni olib qo'yadi. Namuna mustaqil yonadi yoki tezda o'chib qoladi. Shunday tajribalarni gaz atmosferasi tarkibini turli xildagilari uchun, ya'ni azot va kislorodni turli munosabatlarida o'tkazildi. Aralashmadagi kislorodni kritik konsentratsiyasiga, ya'ni bundan yuqorisida mustaqil yonish davom etaveradiyu, undan pastda yonish to'xtaydigan konsentratsiyasiga kislorod indeksi (KI) deyiladi va u berilgan materialni yonuvchanligini xarakterlaydi. Bu usulni fizik mohiyati shundaki, kislorod konsentratsiyasi kamayishi bilan issiqlikni sarfi inert gaz azotni isitishga ortadi va alanga harorati kamayib yonishning kritik shartigacha yetadi. Hozirgi kunda bu usul butun dunyoda tajriba usuli sifatida keng qo'llanadi. Yuqoridagi chizmada kelti-rilgani bo'yicha yonish jarayonini polimer materiallar yonuv-chanligini pasaytirish mumkin bo'lgan yo'llarini tushunishga yordam beradi. Aytish kerakki, ko'p hollarda organik polimerni mutloq yonmaydigan material

bo'lishiga erishish mumkin emas va u yong'inda yonish intensivligi yuqori bo'lganda yonmay qolmaydi. Bilamizki, ko'p hollarda yong'in kam kalloriyali issiq-lik manbai va sigaret, gugurt, sham, qisqa tutashuv olovlaridan yuzaga keladi. Shuning uchun polimer yonuvchanligini pasay-tirish, ya'ni uning sekinlik bilan olovga ilashishi, alangani sekin tarqalishiga erishish o'ta muhim, yonish uchun esa, qat'iy shartlarni talab etsin (ancha yuqori harorat qiymati, energiya oqimi va hokazo).

4.9. Polimer materiallarning yonuvchanligini pasaytirish

Yonuvchanlikni pasaytirishga qaratilgan barcha usullar quyidagi tamoyillarga asoslangan:

1) turli xildagi issiqlik yo'qotishlarni orttirish evaziga alanga issiqlik muvozanatini o'zgartirish;

2) polimerda himoya qatlamlarini (masalan koks hosil qiluvchi) yaratish evaziga alanganing issiqlik oqimini polimer tomon kamaytirish.

3) polimerning gaz chiqarish tezligini kamaytirish;

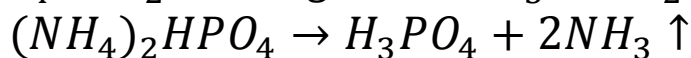
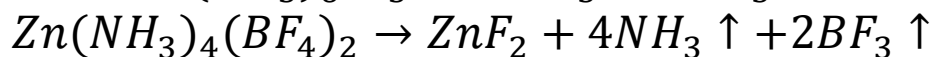
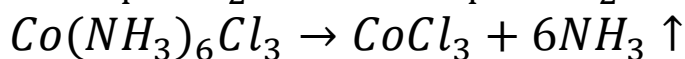
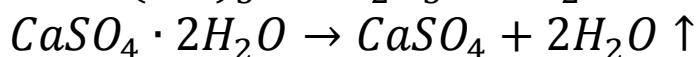
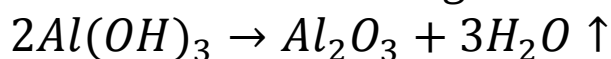
4) materialni yonuvchan va yonmaydiganga ajratadigan mahsulotlarni miqdor massalari munosabatini yonmaydiganning foydasiga o'zgartirish.

Eng sodda issiqlik balansini o'zgartirish usuli bu polimer sirtiga issiqlik o'tkazuvchan, masalan metal qatlamni yopishtirish orqali issiqlik yo'qotilishini orttirish mumkin. Agar mahsulotning massasi katta bo'lsa, konstruktiv materialni yonishi ancha past bo'ladi. Polimer qatlami qancha yupqa bo'lsa, polimer orqali taglikda issiqlik yo'qotish katta bo'ladi va juda qat'iy sharoitlardagina mustaqil yonish ro'y berishi mumkin. Polimerga inert to'ldiruvchilar kiritilishi ham polimer materiallar yonuvchanligini pasaytirish usullaridan biri sanaladi. Inert to'ldiruvchi deganda, gaz fazadagi polimerlar piroliz mahsulotlari tarkibi va miqdoriga, hamda koks qoldiqlari kattaligiga yonish sharoitida

salmoqli ta'sir ko'rsatmaydi. Ularni ikki guruhga bo'lish mumkin:

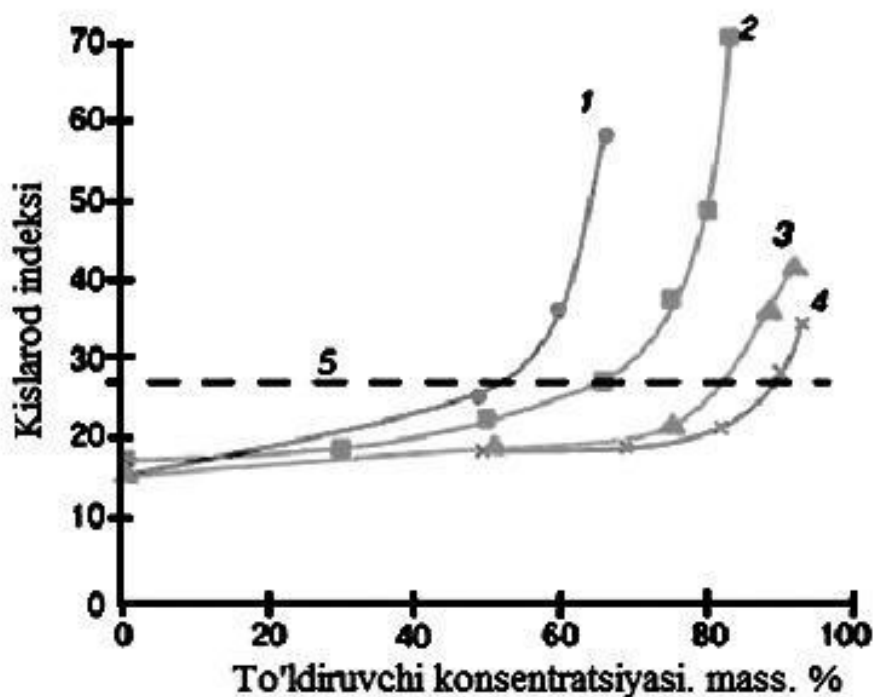
1) 1000°C haroratga qadar chidamli va barqaror metal oksidlari kabi mineral to'ldiruvchilar (kaltsiy va litiy ftoridlari, silikatlar, texnik uglerod, noorganik shisha, kukunsimon metallar va hokazo) kiritish;

2) $400-500^{\circ}\text{C}$ haroratdan pastda issiqlik yutishi bilan ajraluvchi va odatda CO_2 gazini yoki suv bug'larini, ammiak gidroksidi, karbonatlar, metal gidrokarbonatlari, ammoniy fosfatlar va hokazolarni chiqaruvchi moddalardan foydalanish. Quyidagi chizmada bunday birikmalarga va ularni ajralish reaksiyalariga bir necha misollar keltirilgan:



Birinchi guruh to'ldiruvchilar kiritilganda qo'shimcha issiqlik faqat to'ldiruvchini boshlang'ich haroratdan polimer sirti haroratigacha qizitishga sarflanadi. Lekin, issiqlik balansida bunday issiqlik ulushi katta bo'lmaydi va yetarli miqdordagi to'ldiruvchi kiritilganda kislorod indeksi o'zgarishi kam bo'ladi.

Alanga haroratini pasaytirish va issiqlik yo'qotishini orttirishni boshqa usuli, bu infraqizil nurlanishni ko'paytirishdan iborat. Alangani eng issiq sohasida qattiq zarrachalar bo'lmasa, unda yonish chegaralarida ($T_{pl} = 1000 - 1100^{\circ}\text{C}$) nurlanish bilan yo'qotish juda kichik. Lekin, ba'zi bir birliklarni, masalan bromli va fosforli birikmalarni, surma uch oksidini, galoiduglevodorodlar bilan kiritilishidan alangani yoritishi kul va boshqa qattiq zarralar hosil bo'lishi evaziga ancha ortadi.

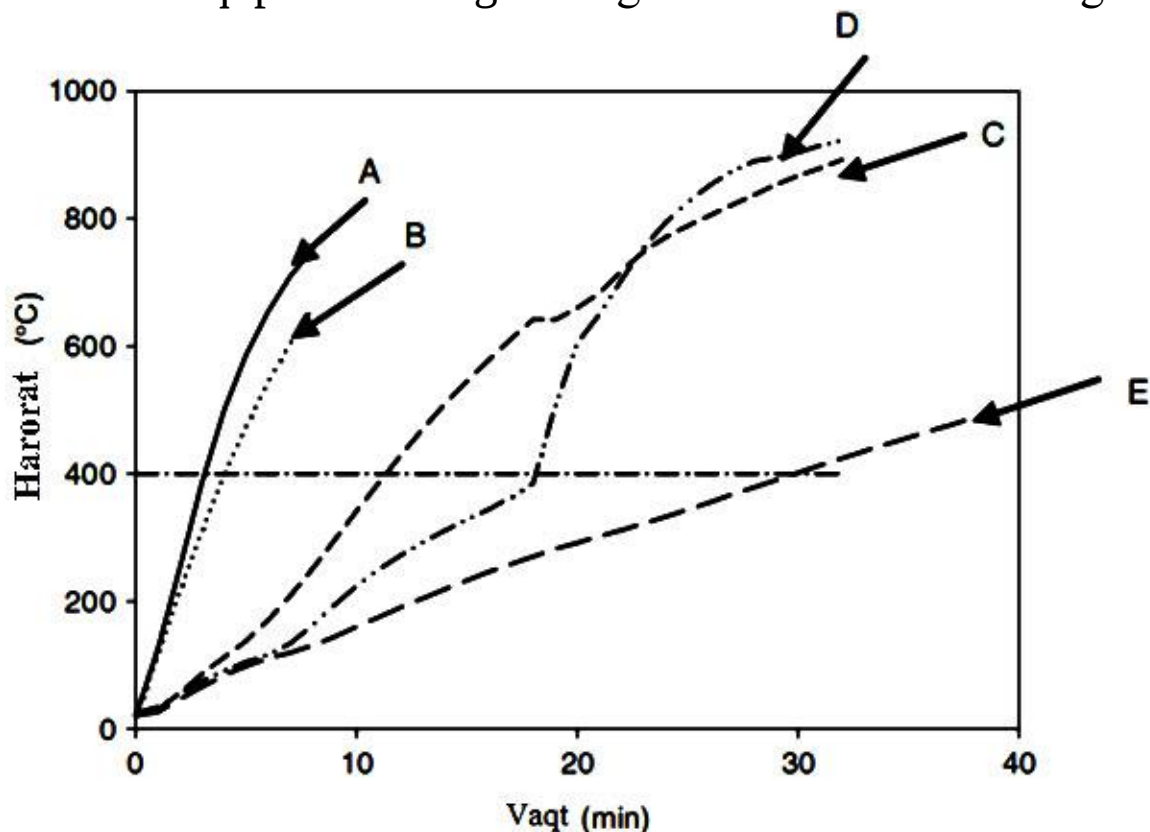


4.24-rasm. Polioksimetilenni (1,3) va polietilenni (2,4) yonuvchanligini (KI) $Al(OH)_3$ (1,2) va Al_2O_3 (3,4) konsentratsiyasiga bog'lanishi. 5 – to'g'ri chiziq o'zi o'chadigan materialga tegishli.

Polimerlar yonishini barcha bosqichlariga ta'sir etuvchi muhim holatlardan biri, bu yonishda koks hosil bo'lishidir. Koks hosil bo'lishini birinchi muhim natijasi gaz fazasiga yonuvchan mahsulot chiqishini kamaytirishi hisoblanadi. Yonuvchan gaz oqimlarini alanga tomon kamaytiradi. Haqiqatdan ham uglerod qattiq fazada qolib alangaga tushishi va CO_2 gacha oksidlanishi bilan katta issiqlik effekti sodir etadi. Polimer sirtida hosil bo'lgan koksli yopiqlik, pirlizlanuvchi material va alanga orasida qolib uni issiqlik oqimidan ekranlashtiradi va issiqlikni o'zgartiradi. Masalan, koks sirtidan nurlanish orqali issiqlik yo'qotish bo'lib, bunda polimer sirtiga nisbatan ancha katta haroratgacha qizigan bo'ladi yoki konvektiv yo'qotish va hokazolar ro'y beradi.

Bo'kib po'rsildoq hosil qiluvchi intumestsent qoplamalar ancha istiqboli bor sanaldi. Bu qoplamalar yonishda g'ovak pufakli koks hosil qiladi va o'z qalinligini o'nlab marta orttiradi. Koks past issiqlik o'tkazuvchanlikka ega va asosiy materialni

yoki konstruksiyani issiqlik oqimidan qandaydir vaqtda himoya etadi. Bo'lib chiqadigan qoplama murakkab kompozitsiya bo'lib, u polimer bog'lovchi va qator ko'piklar bilan ta'minlovchi qo'shimchalardan iborat. Ular zarur yopishqoqlikka va yonishda tez karbonlashuvga keladi. 4.25-rasmda po'lat plastina sirtida intumestsent qoplama borligida bog'lanish effekti ko'rsatilgan.



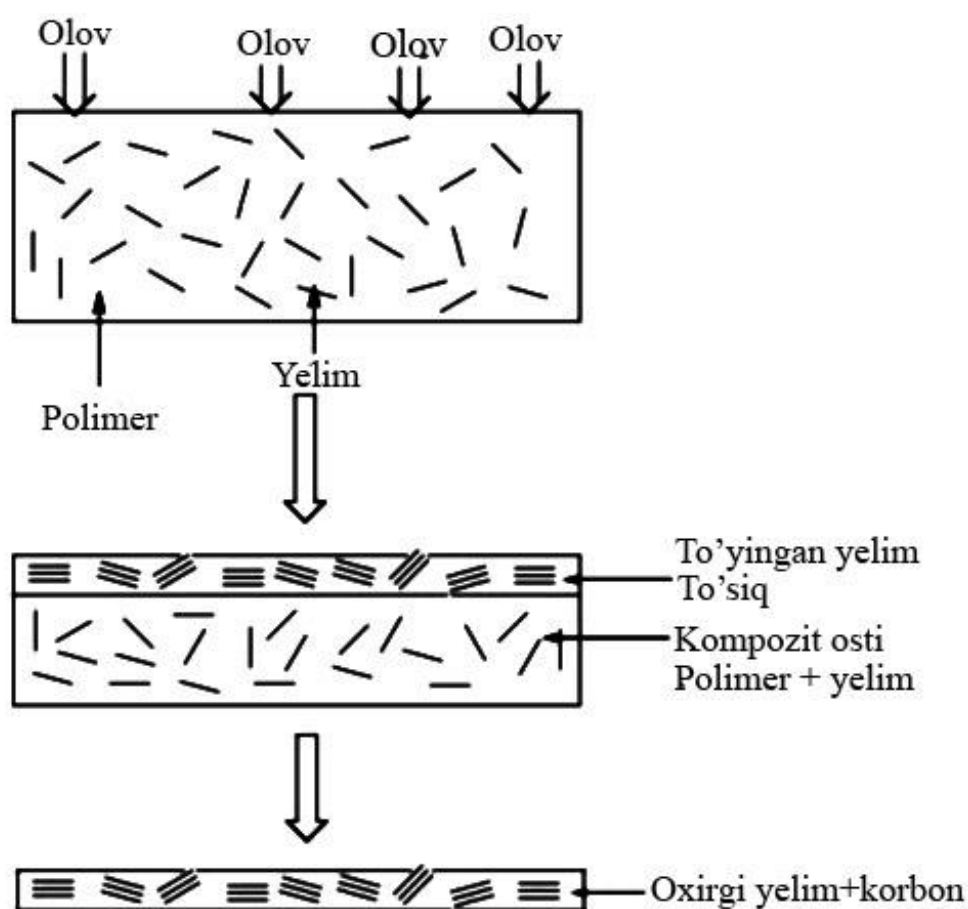
4.25-rasm. Intumestsent qoplama surtalgan po'lat plastina sirtining orqa tomonida haroratni vaqt bo'yicha o'zgarishi. A, dastlabki plastina; B, qotirilgan epoksidli smola; C, polifosfat ammoniy qo'shilgan epoksid smola; D, Bor qo'shilgan epoksidli smola; E, polifosfat ammoniy va bor kislotasi qo'shilgan epoksid smola.

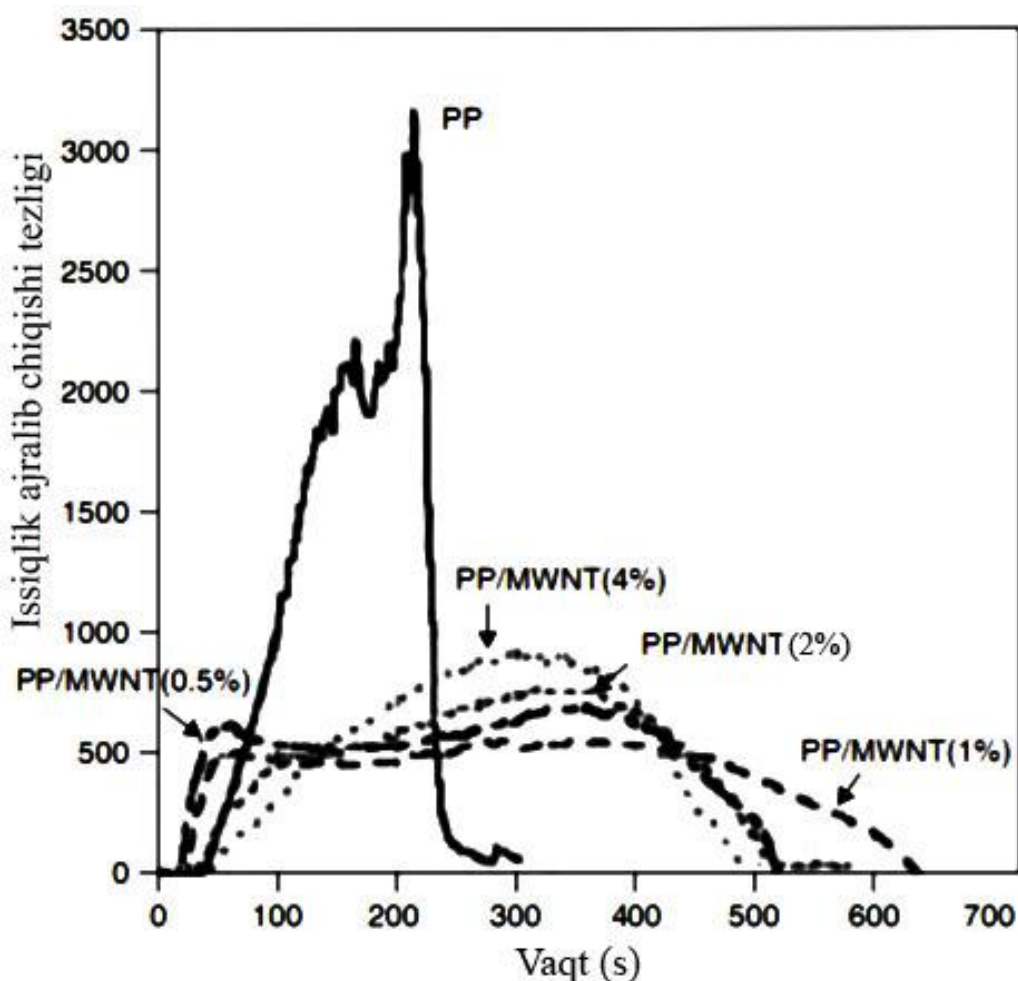
Polimer kompozitlarga antipirenlarni mikrokapsula ko'rinishida kiritilishi katta kelajakka ega. Kapsulalar qobiqlari polimerdan tayyorlangan va ularni o'lchami o'n yoki yuz mikronlarga teng (masalan polivinil spirti yoki jelatindan tayyorlanadi). Bunday maqsadda ishlatiladigan antipirenlarni ikki guruhga bo'lish mumkin. Yuqori qaynovchilar – mikrokapsulani ochilish haroratidan qaynash harorati katta, keyingisi past qaynovchilar – mikrokapsulalarni ochilish haroratidan qaynash harorati ancha

kichik. Birinchi guruhga masalan, trixloretilfosfat va trisdibrompropilfosfat. Ikkinchi guruh birikmalari uchun yangi samarali ta'sir mexanizmi aniqlanganki, ularga tetraxlormetan, tetraftorgibrometan va boshqa freonlar – galoiduglevodorod kiradi. Bu birikmalar yalong'och kiritilganiga qaraganda mikrokapsullangan ko'rinishda KM yonuvchanligini ancha samarali pasaytiradi.

4.10. Nanoto'ldiruvchilardan foydalanish

Keyingi yillarda antipiren sifatida nanoo'lchamli to'ldiruvchilardan, masalan qatlamli alyumosilikatlar va uglerodli nanonaychalardan foydalanish katta qiziqish uyg'otmoqda. Bunday kompozitlar yonishida to'ldiruvchi sirtida hosil bo'lgan koks qatlamini to'siq xarakteristikalarini orttirishga va mustahkamlashga yordam beradi va natijada KM yonuvchanligi pasayadi (4.26-rasmga qarang).





4.26-rasm. PP ga ko'p qatlamli uglerod nanonaycha kiritilishini KM issiqlik ajralishiga ta'siri.

IV bob bo'yicha savollar

1. KMning issiqlikdan kengayishi sabablarini sanab o'ring.
2. Issiqlik kengayishi ko'effitsiyentlarini hisoblash uchun qanday yaqinlashishlarga asoslangan formulalar mavjud?
3. Hajmiy kengayish harorat ko'effitsiyentiga ta'sir etuvchi omillarni aniqlang.
4. KM issiqlik sig'imini harorat bo'yicha o'zgarish grafigidan qanday ma'lumotlar olish mumkin?
5. KMda birinchi va ikkinchi fazaviy o'tishlar kuzatilishini tushuntiring.
6. KM issiqlik o'tkazuvchanligi mexanizmlarini sanab o'ring.

7. Issiqlik o'tkazuvchanlik nazariyasida qanday ta'sirlarga e'tibor beriladi?
8. Polimerlar yonishini pasaytirish uchun nimalarga e'tibor berish kerak?
9. Yonuvchanlikni kamaytiruvchi qo'shimchalarga misollar keltiring.
10. Antipiren mikrokapsulalar qanday ta'sirga ega bo'ladi?

V BOB. POLIMERLI KOMPOZITLARNING ELEKTR VA MAGNIT XOSSALARI

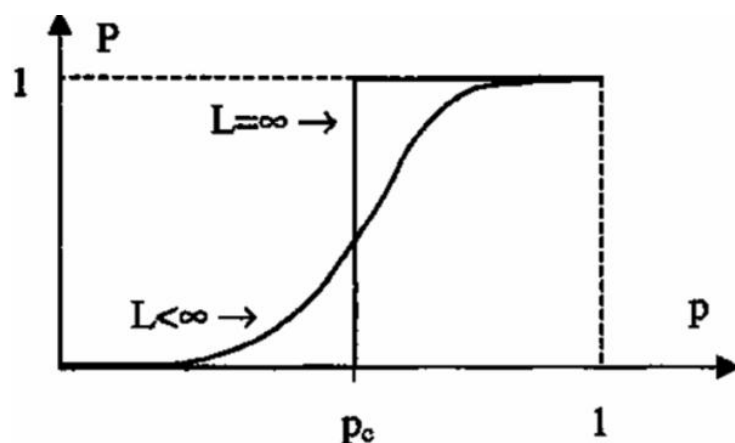
5.1. Perkolyatsiya (oqim) nazariyasi

Dastlab perkolyatsiya so'zini diffuziyaga qarama-qarshi qo'yish uchun ishlatilgan. Diffuziya holida muntazam muhitda zarralarning tasodifiy kezib yurishini tushunsak, perkolyatsiya holida tasodifiy muhitda muntazam harakatni (misol uchun tok yoki suyuqlik oqimini) tushunamiz. Aytaylik, 3×3 kvadrat to'r (setka) olib, ma'lum qismini qora rangga bo'yaylik. Bizning holda ular uchta. Bo'yalgan kvadratlar ulushi $p = \frac{1}{3}$ bo'ladi. Bu kvadratlarni mustaqil va tasodifiy tanlash mumkin; yoki unga qandaydir qoida kiritish mumkin. Birinchi holda tasodifiy perkolyatsiya deyiladi (matematiklar uni Bernulli perkolyatsiyasi deb atashadi). Ikkinchi holda – korrelyatsiyalangan – qoidaga bo'ysungan perkolyatsiya deb ataladi. Perkolyatsiya nazariyasining javob topishi kerak bo'lgan asosiy savollaridan biri, bo'yalgan kvadratlarning qanday p_c ulushida to'r (setka)ning yuqori va pastki qismini bog'laydigan qora kvadratlar zanjirini hosil bo'lishini bilishdir.

Osongina aytish mumkinki, chekli o'lchamdagi to'r uchun bunday zanjir turlicha konsentratsiyada yuzaga keladi (5.1-rasm). Bordiyu to'r o'lchamlarini cheksizlikka intiltirsak, unda kritik konsentratsiya p_c to'la aniqlangan bo'ladi (5.2-rasm). Bu qat'iy isbotlangan bo'lib, bunday kritik konsentratsiyani perkolyatsiya chegarasi, yoki o'tish, sakrash chegarasi deyiladi.



5.1-rasm. Panjarani turli variantlarda to'ldirilishi



5.2-rasm. Perkolyatsiya P yuzaga kelish ehtimolligini to'ldirilgan tugunlar p ulushiga bog'lanishi. Tekis bog'lanish chekli o'lchamdagi panjaraga mos keladi. Pog'onali o'zgarishi cheksiz katta panjaraga mos keladi.

Elektr o'tkazuvchan to'ldiruvchi kiritilgan hol uchun namunani yuqori va past qismini bog'lovchi o'tkazuvchan zarralar zanjiri yuzaga kelmagunga qadar izolyator material bo'lib turaveradi.

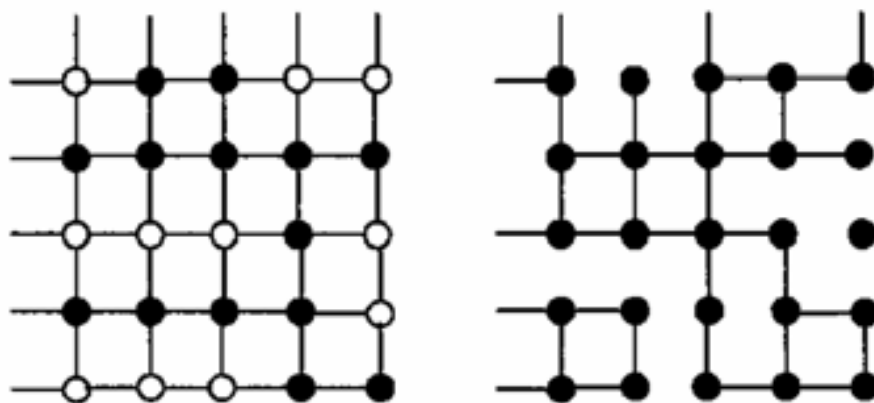
Agar qora kvadratlarni molekula sifatida qarasak, unda butun sistemadan o'tadigan molekulalar zanjiri hosil bo'lishi, ya'ni gel hosil bo'lishiga mos keladi.

Agar qora kvadratlar mikrodarzlilar deyilsa, unda bunday darzlilar zanjirini hosil bo'lishi namunani buzilishiga olib keladi.

Shunday qilib, perkolyatsiya nazariyasi sistema parametrlaridan biri sekin asta o'zgarishi bilan (biror narsani konsentratsiyasi) sistema xossasi sakrab o'zgaradigan turli tabiatga ega bo'lgan jarayonlarni ifodalash imkonini beradi. Shunday sodda model masalan, paramagnetiklarni-ferromagnetikka fazaviy o'tishini, epidemiyalarni tarqalish jarayonini, o'rmon yong'ini kabi turli jarayonlarni yetarlicha ifodalashga qodir ekan.

Oqim nazariyasining asosiy masalasi tahlil etilayotgan muhitni fizik va geometrik xarakteristikalarini o'zaro mos holdagi bog'lanishini aniqlashdan iborat. Sodda va shu bilan birga eng ko'p o'rganilgani tartibli panjaralarga asoslangan tuzilmalardir. Bular uchun odatda tugunlar masalasi va bog'lar masalasi ko'rib o'tiladi. Ular tasodifiy holda tanlangan panjara tugunlaridan ma'lum ulushdagi (5.3-rasm) tugun olib tashlangandagi (ular

bilan birga bog'lar ham) panjarani fizik xossalarini ko'rib chiqayotganda yuzaga keladi (aniqlik uchun elektr o'tkazuvchanlik xossasini aytaylik). Yoki bo'lmasa, tasodifiy tanlangan bog'lar ulushini olib tashlash. Bog'lar masalasida asosan qanday ulushdagi bog'ni olib tashlash (kesib qo'yish) kerakki, to'r ikki qismga bo'linib ketsin degan savolga javob topish kerak.



5.3-rasm. Kvadrat panjarada tugunlar masalasi (chapda) va bog'lar masalasi (o'ngda)

Tugunlar masalasida esa, tugunlar to'sib qo'yiladi (tugun olib tashlanib, u tugunga kiruvchi barcha bog'lar kesib tashlanadi) va to'silgan tugunlarni qanday ulushida to'r parchalanishi qidiriladi.

Kvadrat to'r faqat mumkin bo'lgan modellarning bir ko'rinishi xolos. Perkolyatsiyani uchburchakli, oltiburchakli setkalarda, shoxlarda uch o'lchamli panjaralarda masalan, kubli, o'lchamlari uchdan ortiq bo'lgan fazoda ko'rish mumkin. Setka tartibli bo'lishi shart bo'lmasdan, tasodifiy panjaralarda ham jarayonlarni ko'rish mumkin.

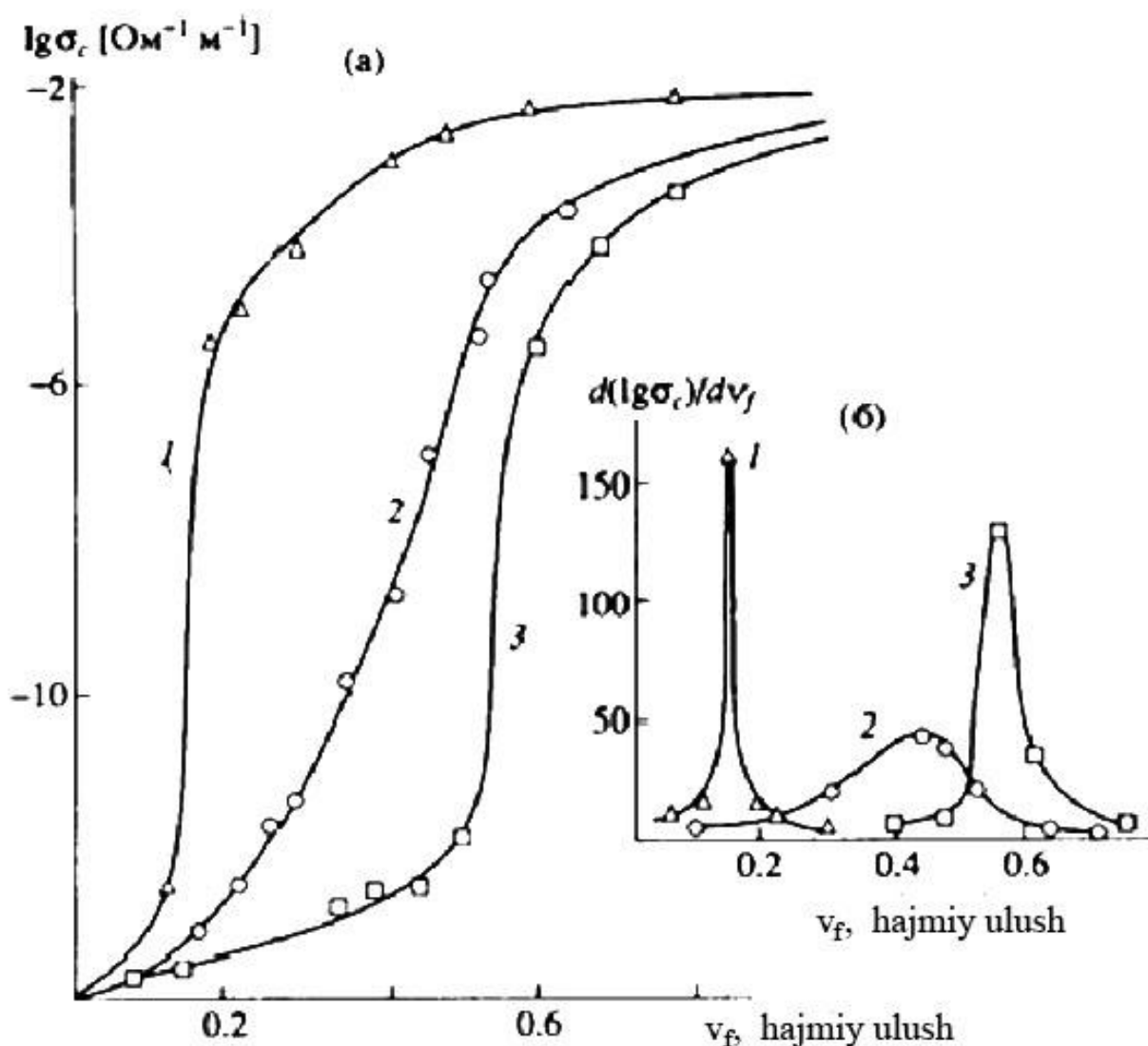
Bog'langan ob'yektlar zanjiridagi, masalan qora kvadratlarni perkolyatsiya nazariyasida klaster (cluster - shingil, uyum, to'plam) deb yuritiladi. Sistemani ikki qarama-qarshi tomonini bog'lovchi klasterni perkolyatsiyali, cheksiz, tortishib siquvchi yoki bog'lovchi klaster deb yuritiladi.

Perkolyatsiyali o'tish geometrik fazaviy o'tishdan iborat. Bunda perkolyatsiya chegarasi yoki kritik konsentratsiya ikkita fazaga ajratadi. Birinchi fazada chekli klasterlar, ikkinchisida

bitta cheksiz klaster mavjud bo'ladi. Kompozit materiallarni elektr xususiyatlarini ifodalash uchun eng mos keladigan perkolyatsiya masalasi bu uzluksiz muhit uchun tuzilgan masalalar hisoblanadi. Bu masalaga ko'ra fazoning har bir nuqtasida $p = v_f$ ehtimollik bilan $\sigma = \sigma_f$ o'tkazuvchanlik, va $p=1$ ehtimollik bilan $\sigma = \sigma_m$ o'tkazuvchanlik javob beradi.

Bu yerda indeks f to'ldiruvchini (filler), indeks m esa, matritsani (matrix) bildiradi. Oqim chegarasi (v_f^*) bu holda fazoning minimal ulushiga teng bo'lib, o'tkazuvchan sohalarni egallagan bo'ladi va bu holatda ham sistema o'tkazuvchan bo'lib turadi. v_f qiymatini o'zgarishi 0 bilan 10 orasida bo'lganda kompozitni elektr o'tkazuvchanligi σ_m dan σ_f gacha ortadi va bu odatda 20 tartibni tashkil etadi. σ ni ortishi nomonoton tarzda bo'lib, uni eng keskin o'zgarishi odatda to'ldiruvchi konsentratsiyasini tor sohasida kuzatiladi (5.4-rasmga qarang). Bu esa, dielektrik-metal o'tishi haqida gapirishga imkon beradi va uni boshqacha v_f oqim chegarasiga teng bo'lganda perkolyatsiyali o'tish deb yuritiladi. Bu o'tishni ikkinchi tur fazaviy o'tish deb ham yuritiladi.

Sistemada to'ldiruvchini turli v_f miqdorda bo'lganida o'tkazuvchanlik taqsimotini ko'rib o'taylik. To'ldiruvchining v_f - kichik qiymatlarida barcha o'tkazuvchan zarrachalar chekli o'lchamdagi klasterlarga birlasha boshlaydi. Lekin klasterlar bir-biridan izolyatsiyalangan bo'ladi. Asta sekin v_f ortishi bilan klasterlarni o'rtacha o'lchami ortib $v_f = v_f^*$ qiymatga yetganda izolyatsiya holdagi klasterlarni juda katta qismi o'zaro qo'shilib cheksiz klaster deb nomlangan holatga o'tadi va u butun sistema orasidan o'tadi va natijada o'tkazuvchanlik kanali yuzaga keladi.



5.4-rasm. Turli usulda olingan polipropilen + alyuminiy KM elektr o'tkazuvchanligini hajmdagi alyuminiyning miqdoriy ulushiga bog'lanishi. 1-komponentalarni kukun holida aralashtirilib keyin presslangan, 2-polimerlanishdagi to'ldirish, 3-vallarda aralashtirib tayyorlangan.

Keyingi v_f ortishi cheksiz klaster hajmini keskin ortishiga olib keladi. U chekli klasterni o'ziga biriktirib, ayniqsa ulardan eng kattasini yopishtirib oladi. Natijada chekli klasterlar o'rtacha o'lchami kamayadi. Tadqiqotchilar cheksiz klaster topologiyasini o'rganib, klasterni asosiy qismi zanjirda yig'ilgan bo'lib, tupiklarda tugaydi degan xulosaga kelishdi. Bu zanjirlar cheksiz klaster zichligiga va dielektrik singdiruvchanlikka o'z ulushini beradi, lekin o'tkazuvchanlikka ulush qo'shmaydi. Bularni

“uchlari o’lik” zanjir deb atashadi. O’lik uchlarsiz cheksiz klasteri, cheksiz klaster skeleti deb ataladi. Cheksiz klaster skeletini birinchi modelini Shklovskiy–De Jen taklif qilganlar. U tugunlari orasidagi o’rtacha masofa to’ldiruvchi konsentratsiyasini oqim chegarasiga yaqinligiga bog’liq bo’lgan noregulyar panjaradan iborat model edi. Unga ko’ra, oqim chegarasi yaqinida ikki komponentali binomial taqsimotga ega aralashma zarrachalarining o’tkazuvchanligi σ_c :

$$\sigma_c = \sigma_f (v_f - v_f^*)^\beta, \quad v_f > v_f^* \text{ hol uchun}$$

$$\sigma_c = \sigma_f (v_f - v_f^*)^\beta, \quad v_f < v_f^* \text{ hol uchun}$$

$$\sigma_c \approx \sigma_f X^\delta, \quad v_f \approx v_f^* \text{ hol uchun}$$

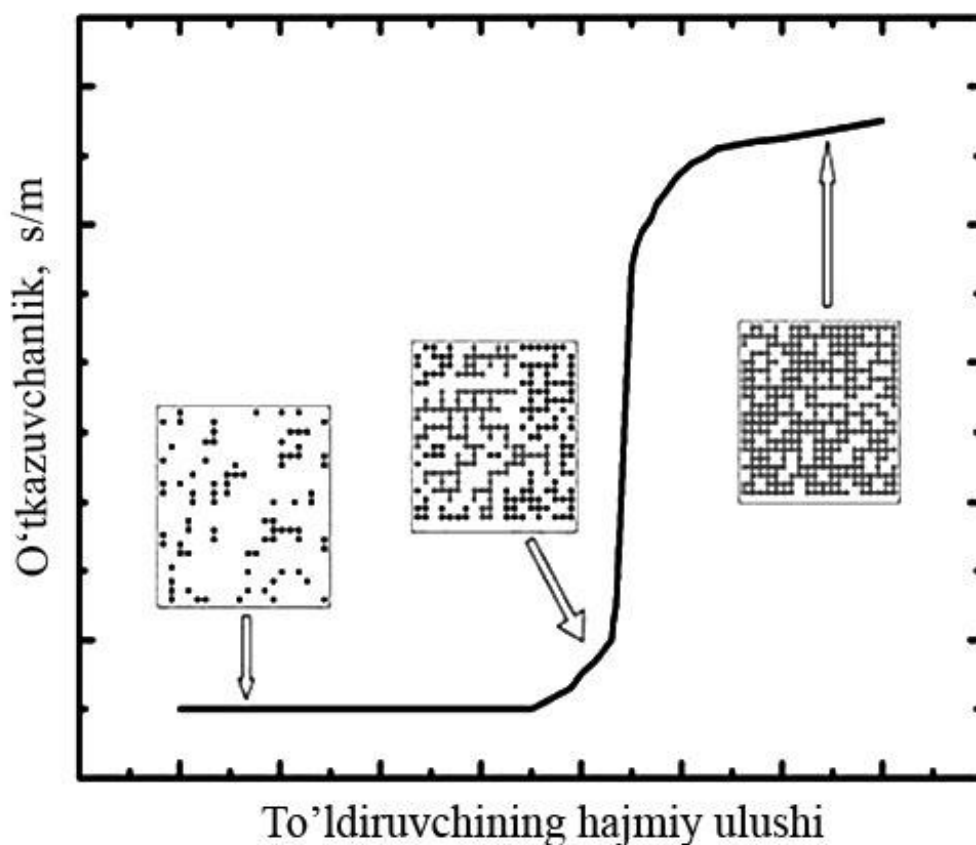
Bu yerda $X = \sigma_2/\sigma_1 \ll 1$, α , β va $\delta = \beta/(\alpha + \beta)$ parametrlarni turli modellar uchun qiymatlari 5.1-jadvalda keltirilgan.

5.1-jadval

Chegara oqimi yaqinida ba’zi bir oqim modellarining parametrlari keltirilgan

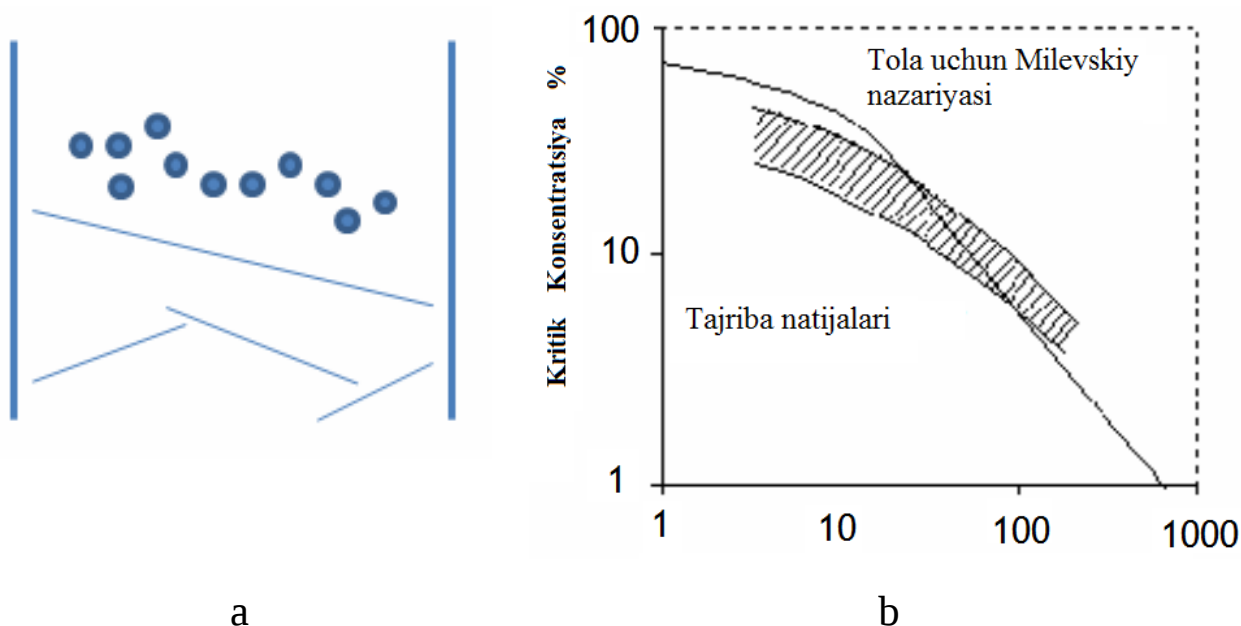
	X	α	β	δ
Uch o’lchamli bog’ masalasi (kub panjara)	0,25	1	1,6	0,67
Ikki o’lchamli bog’ masalasi (kvadrat panjara)	0,5	1	1,1	0,51
Uch o’lchamli oqim modeli (uzliksiz muhit)	0,145	1	1,4	0,65

5.5-rasmda o’tkazuvchanlikning o’zgarish xarakteri sifat jihatidan tasvirlangan.



5.5-rasm. O'tkazuvchanlikni to'ldiruvchi konsentratsiyasiga bog'lanishi

Anizotrop to'ldiruvchilar holida o'tkazuvchan faza tasodifiy yo'nalishga ega anizometrik zarralardan (tola, silindrlar) tashkil topadi. Bunday material o'tkazuvchanligi doimo izotrop, yoki bo'lmasa, o'tkazuvchan faza tasodifiy yo'nalgan zarralardan tashkil topgan bo'lib anizotrop xususiy o'tkazuvchanlikka ega. Bunday to'ldiruvchilar uchun perkolyatsiya chegarasi odatda sferik yoki sferoidli shaklga ega zarralarga qaraganda juda ham past. Buni 5.6-rasmdan ham osongina ko'rish mumkin. Birinchi a - holda namunani qarama-qarshi yonlari orasidagi masofani qoplash uchun yetarlicha oz miqdorda zarra kerak. Bu yerda yana, b - holatda perkolyatsiya chegarasini to'ldiruvchi zarralar shakli ko'effitsiyentiga bog'lanishi ham keltirilgan. To'ldiruvchi zarralari shakli ko'effitsiyenti uzunlikni diametrga nisbatini $\frac{l}{d}$ bildiradi.



5.6-rasm. a) zarralar bir-birini qoplashdagi joylashishi; b) zarra shaklining koeffitsiyentiga perkolyatsiya chegarasini bog'lanishi

Kompozit materiallar xossalariga daxldor parametrlarni hisoblashni boshqa yana bir modeli effektiv muhit nazariyasi bo'lib, unda o'zaro mos maydon tamoyilidan foydalaniladi. U model shundan iboratki, kompozit materialni mikroskopik elementi ichidagi maydonni hisoblashda, u shunday samarali muhit bilan o'ralgan bo'ladiki, uning dielektrik singdiruvchanligi izlanayotgan dielektrik singdiruvchanlik bilan aynan bir xil bo'ladi deb hisoblanadi.

O'rtacha maydon to'ldiruvchi evaziga o'zgarishga uchramaydi deb qaraladi. Shunday faraz asosida butun namuna bo'yicha maydonni o'rtachalashtirib, uni berilgan makroskopik maydonga tenglashtiriladi va effektiv dielektrik singdiruvchanlikni aniqlovchi tenglamani olinadi. Muhit morfologiyasiga qarab, ikki xil turlicha hisoblash usulidan foydalaniladi. Birinchisi, simmetrik model bo'lib, unda ikkita uzluksiz fazalar bilan aralashma hosil qilingan. Ya'ni matritsa va to'ldiruvchi komponentalarini aniq bo'linishi bo'lmaydi. Bu holda o'rtachalashtirish olib boriladigan mikroskopik elementlar kompozit materialni birinchi yoki ikkinchi komponentasi bilan to'ldirilgan qismi hisoblanadi. Effektiv muhit modelining ikkinchi turida

asimmetrik yaqinlashishdan foydalaniladi. Bu muhitdagi aralashmani bir komponentasi matritsa ikkinchisini to'ldiruvchi deb atash mumkin bo'ladi. Bu holda o'rtachalashtirish olib borilayotgan mikroskopik element ikki fazali bo'ladi va u matritsa materiali qatlami bilan o'ralgan to'ldiruvchi materialidan iborat yadroni tashkil etadi. Perkolyatsiya nazariyasi ham, effektiv muhit modeli ham o'zining cheklanishlariga ega.

5.2. Anizotrop perkolyatsiya

Oqim chegarasi p_c dan yuqorida geterogen material izolyator va o'tkazgichni aralashmasidan iborat kompozitni elektr o'tkazuvchanligi σ , o'tkazuvchan faza konsentratsiyasi p ga darajali bog'langan:

$$\sigma \sim (p - p_c)^t$$

Bu yerda kritik indeks t sistema o'lchamiga bog'liq:

$$t = 1,2 \pm 0,1$$

ikki o'lchamli

$$t = 1,7 \pm 0,1$$

uch o'lchamli.

Bu muammoni ba'zi bir umumlashgan tomoni bor. U sistemaga anizotroplik kiritishga imkon yaratib, o'tkazuvchanlikni tenzor kattalik orqali baholashga olib keladi.

- 1) O'tkazuvchan faza ma'lum yo'nalish olgan zarralardan (tola, silindrlar) tashkil topgan bo'lishi mumkin va unday material o'tkazuvchanligi doimo izotrop.
- 2) O'tkazuvchan faza anizotropli xususiy o'tkazuvchanlik bilan yo'nalish olgan zarralardan tashkil topadi. Bu masala Shklovskiy tomonidan juda batafsil o'rganilgan va bunday material hamma vaqt anizotrop ekani ko'rsatilgan. Faqat juda kichik oqim chegarasiga yaqin sohada u bajarilmaydi va unda anizotroplik chegara yaqinida Streyli qonuni bo'yicha quyidagicha pasayadi:

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = 1 + (p - p_c)^{\lambda},$$

Bu yerda λ – yangi kritik indeks.

Anizotroplik muammosini bog'lar masalasi doirasida panjarali model yordamida ham qarash mumkin.

- 3) Turli yo'nalishlardagi bog'lar turlicha ehtimollik bilan yangi shakllanishni yuzaga keltiradi, lekin bir xil qarshilikka ega bo'ladi. Bu holda o'tkazuvchanlik oqim chegarasi yaqinidan tashqari sohada anizotrop bo'ladi.
- 4) Barcha bog'lar bir xildagi ehtimollik bilan yangi shakllanishni yuzaga keltiradi, lekin qarshilik turli yo'nalishda turlicha bo'ladi.

Bu holda o'tkazuvchanlik ham oqim chegarasiga yaqin izotrop sohadan tashqari barcha p larda anizotrop bo'ladi. Panjarali qarshilik modeli yana renormallashtirish guruhi nuqtai nazaridan ham qarab o'tiladi, natijalar samarali muhit yordamida sonli modellashtrish orqali olingan natijalarga yaqin bo'ladi.

Shklovskiy tomonidan anizotrop sferalari yoki izotrop cho'zilgan zarralari bor kompozit materiallarni elektr xususiyatlari batafsil tadqiq etilgan. Bir xil hajmda qolib sferani ellipsoidga o'tkazadigan koordinata o'zgarishlarida har ikki hol ekvivalent bo'lgan.

Agar $\sigma_{\parallel}$ va $\sigma_{\perp}$ kattaliklar z o'qi bo'ylab yo'nalish olgan ellipsoidlar sistemasining z va x o'qlari bo'ylab makroskopik o'tkazuvchanligi deyilsa, hamda $\sigma'_{\parallel}$ va $\sigma'_{\perp}$ z' - o'qqa mos va ko'ndalang anizotrop sferalarni makroskopik o'tkazuvchanligi bo'lsa, ular quyidagi munosabat bilan bog'langan bo'ladi:

$$\sigma_{\parallel} = \left(\frac{l}{d}\right)^{\frac{4}{3}} \sigma'_{\parallel}, \sigma_{\perp} = \left(\frac{d}{l}\right)^{\frac{2}{3}} \sigma'_{\perp}$$

Bu yerda $\frac{l}{d}$ ellipsoidni katta va kichik o'qlari nisbati.

Anizotrop sferalar sistemasini anizotrop bog'lar masalasi sifatida modellashtrish mumkin. Unda yo'nalgan izotrop ellipsoidlar sistemasi uchun anizotroplik koeffitsiyentini kritik qiymatini o'zga-rishi quyidagi

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = \left(\frac{l}{d} \right)^2 \left[1 + A(p - p_c)^A \right]$$

ko'rinishida bo'ladi. Kritik indeks λ kattaligi $\sim 0,4$ atrofida ekanligi, sonli hisoblashlar bo'yicha renormal guruh usuli bo'yicha hamda Keyli daraxti usuli yordamida modellash-tirishdan (panjara bog'lari va to'rtqutblilar usuli) aniqlangan.

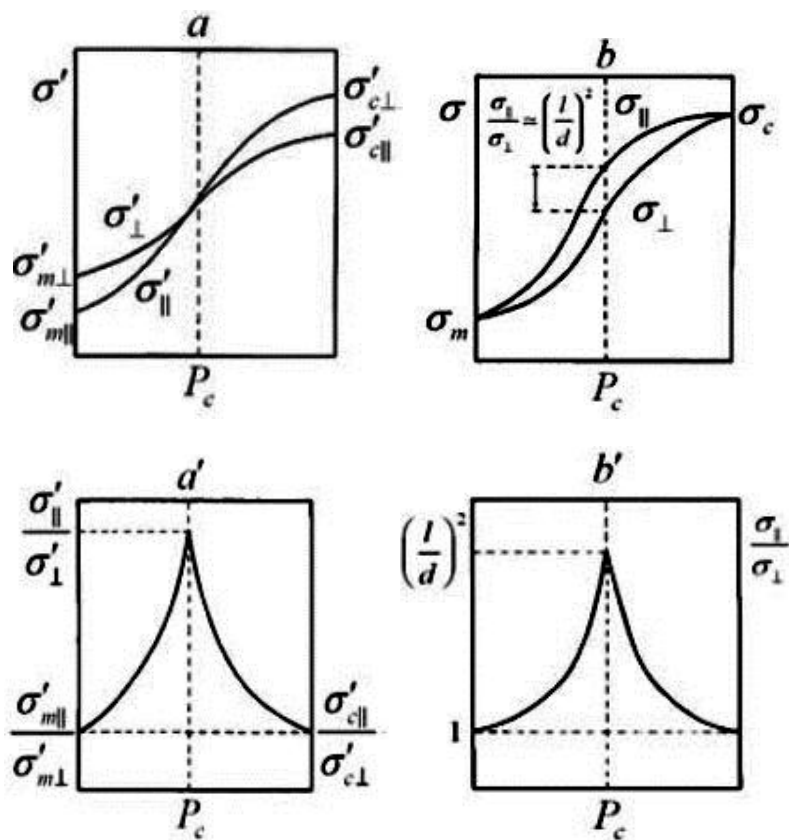
Anizotroplik kattaligi chegarada $\sim \left(\frac{l}{d} \right)^2$ ga teng bo'ladi.

Makroskopik o'tkazuvchanlikni umumiy o'zgarishi va anizotroplik koeffitsiyentini zarralarni hajmiy konsentratsiyasi p ni funksiyasi sifatida matritsani chekli o'tkazuvchanli holi uchun o'zgarishi 5.7-rasmda tasvirlangan (σ_m anizotrop matritsa uchun-
 $\sigma_m^{\parallel}$ va $\sigma_m^{\perp}$)

Sonli modelashtirish va tajriba natijalari tahlilida sistemani chekli o'lchamlarini e'tiborga olish zarur, chunki ularda oqim chegarasiga yaqinlashganda, ortib boradigan va natijalarni talqin qilishni qiyinlashtiradigan o'tkazuvchanlikni statik fluktuatsiyasi katta. U holda Streyli nazariyasiga ko'ra

$$\frac{\langle \delta \sigma^2 \rangle^{\frac{1}{2}}}{\langle \sigma \rangle} \approx \frac{\xi}{L}$$

Bu yerda ξ -kogerentlik uzunligi, $\xi \sim (p-p_c)^{\nu}$, $\nu = 1,35$, sistema o'lchamlari L , ya'ni sistema o'lchamlari kichiklashib borgan sari va oqim chegarasiga yaqinlashgan sari fluktuatsiya haqiqatdan ham ortib boradi.



5.7-rasm. Kompozit materialni elektr o'tkazuvchanligini (a, b) va elektr o'tkazuvchanlik anizotropligini (a', b') to'ldiruvchining hajmiy konsentratsiyasiga bog'lanishini umumiy ko'rinishi. (a, a')-anizotrop matritsada anizotrop sferalar, (b, b')- izotrop chekli o'tkazuvchanlikka ega matritsada cho'zilgan izotrop zarralar.

5.3. Metal-dielektrik chegarasida tutashuv hodisalari

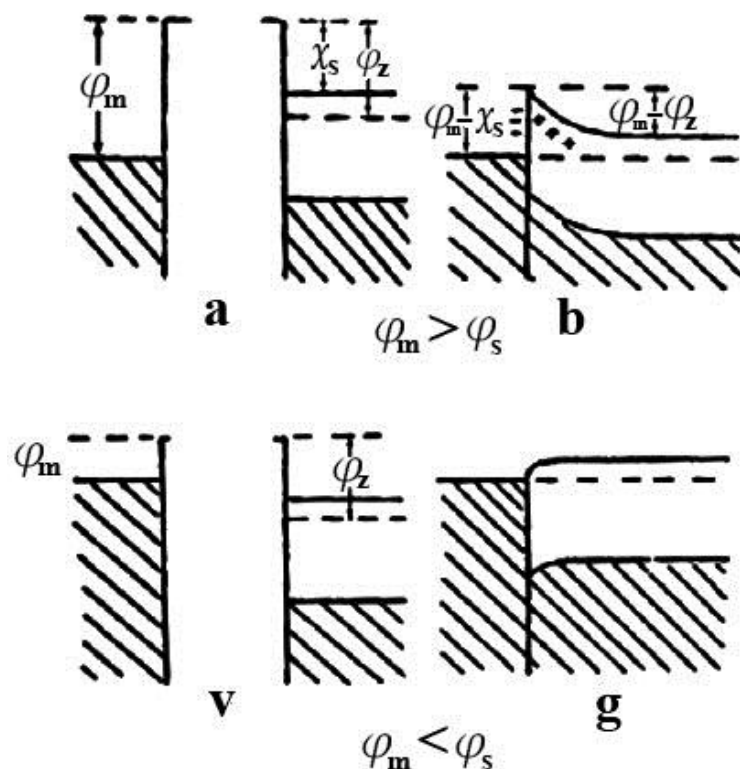
Materialning elektr o'tkazuvchanligi va elektrofizik xossalari deyarli belgilovchi to'ldiruvchi-polimer tutashuvi chegarasidagi hodisalar polimerli KM elektrik xossalari uchun o'ta muhim.

Ikki fazali sistemada o'tkazuvchan yo'llarni yuzaga kelishi zarralarning elektr o'tkazuvchan fazasida o'zaro yaqinlashganda yoki tegib turganda yaxshi elektrik tutashuv hosil qila olish qobiliyatiga bog'liq. Zarralar orasidagi ulkan sondagi tutashuvlarni hisobga olib, tutashuv xossasidagi ixtiyoriy o'zgarish materialni o'tkazuvchanligiga kuchli ta'sir etadi deb atash

mumkin. Metal sirtini oksidlanishi tutashuvni yomonlashtiradi va shu sababli ko'p hollarda metal kukunlar (misli kukun ham) o'zi ham elektr tokini qattiq siqilganda o'tkazadi. Bu borada asl metallar afzallikka ega bo'lgani uchun ba'zan mis kukuni kumush bilan qoplanadi. Metal-izolyator tutashuvi sohasida potensial to'siqni yuzaga keltiruvchi sabablarni uchta guruhga bo'lish mumkin:

- 1) Metal va dielektrikda chiqish ishlarini turlichaligi;
- 2) Izolyatorda xususiy sirtiy to'siqni yuzaga keltiruvchi sirtiy holatlarni mavjudligi;
- 3) Potensial to'siq hosil qilishga olib keluvchi uchinchi moddani yupqa qatlamli bo'lishi (masalan, metal zarralarida metal oksidlari bo'lishi).

Potensial to'siqdan tok tashuvchilarni o'tishi kvant tunnel-lanish yo'li bilan ro'y beradi yoki tashuvchilarni to'siqdan oshib o'tishi evaziga ro'y berib, bunda tashuvchilar to'siqdan o'tishi uchun yetarlicha energiyaga ega bo'lishi kerak.



5.8-rasm. Metal-dielektrik tutashuvi sohasida energetik sathlar chizmasi: (a) va (b)- yopuvchi tutashuv, (v) va (g) omik tutashuv.

Metal va dielektrikni chiqish ishlari ma'lum munosabatda bo'lganda potensial to'siq yuzaga kelishini ko'rib o'taylik. 5.8-rasmda φ_m - chiqish ishi bilan xarakterlanadigan metalni energetik sathi hamda chiqish ishi φ_s va elektronga moyilligi χ_s bilan xarakterlanadigan dielektrikni energetik sathlari tutashuvdan oldin ko'rsatilgan. 5.8-rasm (a) $\varphi_m > \varphi_s$ holiga mos keladi. Agar metal va izolyatorni bevosita tutashuvga keltirilsa, unda dielektrikdagi elektronlar metalga o'ta boshlaydi. Chunki, Fermi sathi (kimyoviy potensial) tutashgunga qadar izolyatorda metaldagiga nisbatan yuqori. Elektronlarning o'tish davomiyligi Fermi sathi tenglashgungacha ya'ni, hosil bo'layotgan ikki qatlamni elektr maydoni diffuzion tokni kompensatsiya qilgunga qadar davom etadi (diffuzion tok elektronlar konsentratsiyasi gradiyenti evaziga yuzaga keladi). Bu holda potensial to'siqni yuzaga kelishi tutashuv sohasida manfiy zaryadlar va d qalinlikda taqsimlangan ionlashgan donorlar musbat zaryadi tufayli bo'ladi.

$$d = \left[\frac{\varepsilon (\pi \varphi_m - \chi_s)}{2 \pi N e^2} \right]^{1/2}$$

Bu yerda e - elektron zaryadi, N - ionlashgan donorlar konsentratsiyasi, ε - moddaning dielektrik doimiysi. Maydon V qo'yilganda $eV < (\varphi_m - \chi_s)$ tok zichligi to'siq orqali to'g'ri yo'nalishda quyidagiga teng.

$$j = j_0 \exp \left(- \frac{\varphi_m - \chi_s}{kT} \right) \exp \left(\frac{eV}{kT} \right)$$

Teskari yo'nalishda oqayotgan tok juda kam va qo'yilgan kuchlanishga bog'liq emas (eV kattalik manfiy va $eV \gg kT$)

$$j_{tes} = j_0 \exp \left(- \frac{\varphi_m - \chi_s}{kT} \right)$$

Shunday qilib, $\varphi_m > \chi_s$ bo'lganda faqat bir tomonlama o'tkazuvchanlik bo'lib, tok zichligi qo'yilgan kuchlanishga eksponensial bog'langan.

5.8-rasmda ((v) va (g)) metal chiqish ishi dielektriknikidan kam bo'lgandagi tutashuv keltirilgan. Tutashuv hosil qilinganda metal va dielektrik orasida to'siq yuzaga kelmaydi. Aksincha, bu holda dielektrikni tutashuvga yaqin sohasida elektronlar "to'planadigan" qandaydir "idishi" hosil bo'lib, undan elektronlar dielektrik hajmiga ham kirishi mumkin. Bunday tutashuv omik tutashuv deyiladi. Chunki, u to'grilashga olib kelmaydi va tutashuvdan o'tgan tok qo'yilgan kuchlanishni katta qiymatlarida Om qonuniga bo'ysunadi.

Xususiyl holda metal va dielektrik chiqish ishlari mos kelib qolsa, neytral tutashuv bo'ladi va u tok yetarlicha kam zichliklarda omik xarakterga ega bo'lishi mumkin. Dielektrikda sirtiy holatlarni bo'lishi metal bilan tutashuvga kelgunga qadar ham sirtiy to'siq hosil bo'lishiga olib keladi. Bu holda tutashuv to'siq deyarli foydalinalayotgan metalni chiqish ishiga bog'liq bo'lmaydi. Ko'plab bunday tutashuvlarni noomik xususiyati tashuvchilar konsentratsiyasini hajmdagi muvozanat holdagi konsentratsiyasidan chetlashishi bilan bog'liq. Omik tutashuv holida metal tashqi katod vazifasini bajaradi. Ya'ni undan chiqqan elektronlar izolyator hajmidagi zaryadni to'ldirib turadi va yetarlicha katta maydonlarda katodni bevosita yaqinida tashuvchilar dielektrikni o'tkazuvchanlik zonasiga injeksiyalanadi. Natijada fazoviy zaryad bilan cheklangan tok yuzaga keladi va uning qiymati dielektrikda yopishib qoladigan sathlar bo'lmaganda namuna o'lchami L ga va qo'yilgan kuchlanish V ga quyidagicha bog'langan.

$$J \sim \varepsilon \mu V^2 / L^3,$$

bu yerda μ tashuvchilarni dielektrikning o'tkazuvchanlik zonasida dreyf harakatchanligi. Shunday qilib, omik kontakt holida volt-ampere xarakteristikani chiziqligi va elektrodlar orasidagi masofaga bog'liq emasligi kichik tashqi kuchlanishlarda kuza-tiladi, yetarlicha katta maydonlarda esa yuqorida ko'rsatilgani kabi aniqlanadi.

Faqat neytral tutashuvlarda, tutashuvdagi tashuvchilar konsentratsiyasi hajmdagiga teng bo'lganda VAXning omik xarakterini kuchlanishni katta oraliqlarida ta'minlaydi.

To'ldiruvchi zarralari orasidagi masofa kichik bo'lganda ($< 3\text{ nm}$) ular orasida bevosita tutashuv bo'lmaganda zaryad tashish elektronlarni zarralarni ajratuvchi to'siqdan o'tishi evaziga bo'ladi. Tunnellanish ehtimoli masofaga eksponensial bog'langan, zaryad tashish zarrachalar orasidagi masofa minimal bo'lgan sohalar bilan aniqlanadi. Potensiallar farqi kattaligi issiqlik fluktuatsiyasi ta'siriga kuchli berilgan bo'ladi, shuning uchun zaryad tashish zarrachalar orasidagi masofada indutsirlangan katta kuchlanish fluktuatsiyasi evaziga tunnellanish bilan aniqlanadi. Bu holda KM elektr o'tkazuvchanligi haroratga quyidagicha bog'langan:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{T_1}{T}(\varepsilon^*) - \frac{T_1}{T_0}\phi(\varepsilon^*) \right]$$

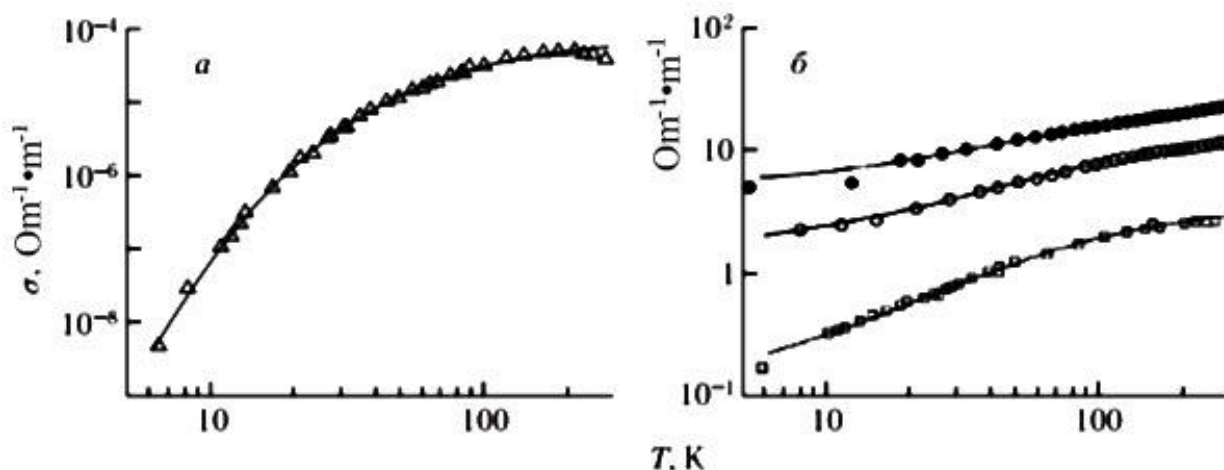
Bu yerda T_0 –fluktuatsiya tufayli tunnellashuv o'zini ko'rsata boshlaydigan harorat deb qa'bul qilish mumkin, ε^* - 0 dan 1 gacha qiymat oladigan parametr, $\phi(\varepsilon^*)$ –chegara nuqtalarda $\phi(1) = 0$ va $\phi(0) = 1$ qiymatlar oladigan funksiya.

Ushlab turilgan kenglikda va doimiy haroratda maydonni ortishi tunnel o'tishda fluktuatsion tunnellanish ehtimolligini kamayishiga olib keladi. $\varepsilon^* = 0$ shart toza fluktuatsion tunnellanishga mos keladi. $\varepsilon^* = 1$ esa, odatdagi termoaktiv tunnellanishga mos keladi.

Parabolik ko'rinishdagi to'siq uchun o'tkazuvchanlik:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{T_1}{T + T_0} \right]$$

5.9-rasmda qurum bilan to'ldirilgan KM xossalarini ushbu model yaxshi ifodalashi ko'rsatilgan.



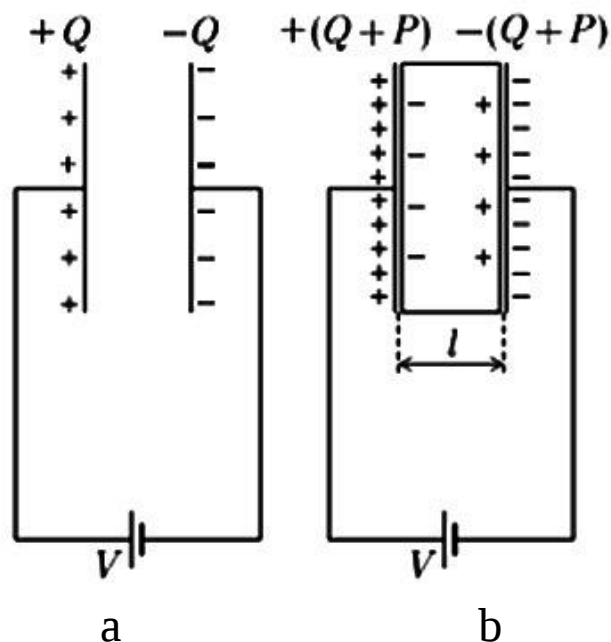
5.9-rasm. (a)- 6 % qurum va (b)- 15 % qurumli polikarbonat kompozitlarni turlicha bosim ostida elektr o'tkazuvchanligini haroratga bog'lanishi (●) – 19 kBar, (○) – 6 kBar, (□) – 0 kBar

Ko'ramizki, o'tkazuvchanlikni haroratga bog'lanishi juda ko'p omillarga bog'liq bo'lib, zaryad tashuvchilar konsentratsiyasi va harakatchanligini o'zgarish jarayoni alohida o'ziga xos mexanizmlarni o'z ichiga olar ekan. Bularni tahlili asosida U.Abdurahmanov va A.Umarovlar polimerli kompozit materiallar elektr o'tkazuvchanligini haroratga bog'lanish grafigidan foydalanib, elektr o'tkazuvchanlikni keltirilgan faollashish energiyasiga bog'lanishini baholash asosida o'tkazuvchanlik turi va mexanizmi haqida ma'lumotlar olish usulini taklif etishgan.

5.4. KM va polimerlarning dielektrik xossalari va elektrostatika munosabatlari

Qo'yilgan elektr maydon ta'siriga material aks ta'sir **javobi** xarakterini yassi kondensator misolida osongina tasavvur etish mumkin. Shunday kondensatorni vakuumda d masofada joylashgan plastinalariga o'zgarmas potentsiallar farqi qo'yilgan bo'lsin. Chekkalaridagi effektlarni hisobga olmay aytish mumkinki, E - elektr maydoni plastinalar orasida bir jinsli va $E = \frac{U}{d}$ kattalikka teng. Aytish kerakki, elektr maydoni faqat kattalikka emas, balki

yo'nalishga ham ega, shuning uchun $\vec{E}$ belgilash bilan uni to'la vektor kattalik deb ataymiz. Uning komponentlari E_x, E_y, E_z . Ko'rilayotgan holda maydon plastinaga perpendikulyar yo'nalgan va Kulon qonuniga ko'ra plastinalardagi zaryadlar $+Q$ va $-Q$ zichligi maydonga tog'ri proporsional ya'ni $Q = \varepsilon_0 E$. ε_0 – vakuumda dielektrik kirituvchanlik deyiladi. $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m. Kondensator sig'imi C_0 vakuumda birlik yuzasiga zaryad zichligini qo'yilgan kuchlanishga nisbatiga teng. $C_0 = \frac{Q}{V}$.



5.10-rasm. Yassi kondensator plastinalaridagi zaryadlarni (a) vakuum holida va (b) dielektrik borligidagi taxsimoti.

Endi plastinalar orasida bizni qiziqtirgan material bo'lgan holni ko'ramiz (5.10-rasm (a,b)). Qo'yilgan kuchlanish ta'siri ostida materialdagi zaryadlar (elektron va protonlar) qayta taqsimlanadi. Chunki, musbat zaryadlar manfiy elektrodga tortiladi va manfiylar aksincha musbatga. Bu hodisaga materialni qutblanishi deyiladi. Agar material izotrop bo'lsa, elektr maydon ta'siri har bir elementar dV hajmda PdV dipol momentni yuzaga keltiradi va ular maydonga parallel yo'nalgan. Qutblanish P

shunday usulda xuddi vektor kattalik kabi aniqlanadi va u tashqi maydonni materialda yuzaga keltirgan yo'nalishga ega elektr momentini ifodalaydi. Qutblangan materialni har bir hajm elementi elektr nuqtai nazaridan ikkita $+q$ va $-q$ zaryadni l masofada maydon bo'ylab turganini va $Ql = PdV$ dipol momentga egaligini anglatadi. Bu dipollar magnetiklarga o'xshab yig'iladi va elektrodga yaqin sirtga $+P$ va $-P$ zichlikdagi zaryadlar yuzaga keladi. Grin teoremasidan foydalanib, materialda bir jinsli qutblanish P evaziga yuzaga kelgan maydon chegara sirtga taqsimlangan P_n zaryad mavjudligida hosil bo'lgan maydonga ekvivalent ekanini qat'iy ko'rsatish mumkin. Bu yerda P_n sirtidagi qutblanishni normal komponentasi. Qutblanish mavjudligi, yoki bog'langan zaryadlar bildiradiki, kondensator elektrodlariga katta zaryad zahiralash mumkin. Shunday qilib sistema sig'imi ortadi. Bu sig'imni vakuumdagi sig'imga nisbati materialga bog'liq bo'lib u unga qutblanish kiritilishi bilan aniqlanadi. Bu nisbat qo'yilgan kuchlanishga bog'liq bo'lmaydi va o'z navbatida elektr maydonga ham, uni materialni dielektrik doimiysi deyiladi. Vektor belgilashdan foydalanib quyidagini olamiz:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}}{\varepsilon_0 \vec{E}} = 1 + \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0 \vec{E}} = 1 + \chi$$

Bu yerda $\chi = P/\varepsilon_0 \vec{E}$ elektr qabul qiluvchanlik deyiladi. $\varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}$ kattalik materialda elektrik siljish D deyiladi. U quyidagicha aniqlanadi

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + P.$$

Bu elektr maydonni asosiy tenglamasi bo'lib, izotrop muhitning ixtiyoriy nuqtasida bajariladi. $\varepsilon_0 \varepsilon$ kattalik materialning mutloq dielektrik kirituvchanligi deyiladi. Yuqoridagi materialni

dielektrik doimiysini aniqroq qilib nisbiy dielektrik kirituvchanlik ε' deb atash kerak (vakuumdagi dielektrik kirituvchanlikka nisbatan). Keyinchalik doimo shu atamani qo'llaymiz. Elektr siljish oqimi ozod zaryadlarda boshlanib, ularda tugaydi va hatto ikki muhit chegarasida ham uzluksizligi saqlanadi. Elektr maydon esa, aksincha, ikki muhit chegarasida ulardagi qutblanishlar farq qilgani uchun uzilishga uchraydi. Qutblanishni molekulyar darajada qarab aytish mumkinki, tashqi elektr maydon ta'siri har bir alohida molekulada $\vec{m}$ elektr dipolni indutsirlashdan iborat bo'lib, elektr maydonni E' mahalliy kuchlanganligiga bog'liq bo'ladi. $\vec{m} = \alpha \vec{E}'$. α – proporsionallik koeffitsiyentini molekulani qutblanuvchanligi deyiladi. Izotrop molekulalar uchun shu bilan birga inert gazlarning bir atomli molekulalari uchun ham indutsirlangan dipollar yo'nalishi o'rtacha holda tashqi maydon yo'nalishi bilan mos keladi (chunki lokal maydon, keyinchalik ko'ramiz, tashqi to'la maydonga to'g'ri proporsional $\vec{m} = \text{const.} E$:). Birlik hajmni to'la dipol momenti, qutblanishi P , birlik hajmdagi molekulalar soni N_0 ga bog'liq

$$\vec{P} = N_0 \alpha \vec{E}'.$$

Ko'p hollarda molekulalar anizotrop va ularning qutblanuvchanligi tashqi maydon yo'nalishiga bog'liqligi uchun indutsirlangan dipol yo'nalishi tashqi maydon yo'nalishi bilan mos kelmaydi. Qat'iy aytganda, qutblanuvchanlik ikkinchi rangdagi simmetrik tenzor bo'lib, u tashqi maydon vektori bilan indutsirlangan dipol vektorini bog'laydi. $\vec{m}_{ij} = \vec{E}_{ij}$ asosiy komponentlari $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ bilan asosiy o'qqa keltirilgani:

$$\tilde{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix}$$

U holda ε skalyar kattalik sifatida qaralishi mumkin bo'lib, elektr maydon vektori yo'nalishiga bog'liq emas. Agar, mexanik

deformatsiya yoki qattiq jisimli polimerlanish kabilardan kelib chiqadigan polimerda ajratilgan yo'nalish mavjud bo'lsa, bu ta'kidlash o'z kuchini yo'qotadi. Bu holda nisbiy dielektrik kirituvchanlik tenzor bo'ladi. $D = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} E$.

Nisbiy dielektrik kirituvchanlik tenzori komponentlari soni materialda simmetriya yuzaga kelishi bilan kamayadi. Bo'ylama yo'nalgan materialda ikkita o'zaro bog'liq bo'lmagan parallel va perpendikulyar yo'nalgan komponentlar bo'ladi ($\varepsilon_{\parallel}$ va $\varepsilon_{\perp}$ yoki ε_1 va ε_2), chunki normal yo'nalishdagi tekislikda material izotrop, ya'ni $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$.

Yuqorida ko'rib o'tilgan ifodalar chiziqli dielektriklar uchun o'rinli bo'lib, bularda tashqi maydon kattaligiga qutblanish proporsionaldir. Real holda ko'pgina fizik hodisalarda materiallarni dielektrik xossalari chiziqli bo'lmaydi. Lekin yaxshi tomoni shuki, yuqori tartibli hadlar oldidagi koeffitsiyentlar E^2 , $E^3 \dots$ va hokazo, juda kichik va ularni hisobga olmasa ham bo'ladi. Lekin bazi sharoitlarda ular sezilarli bo'lib qolishi ham mumkin, biz ularni kelgusida uchratamiz.

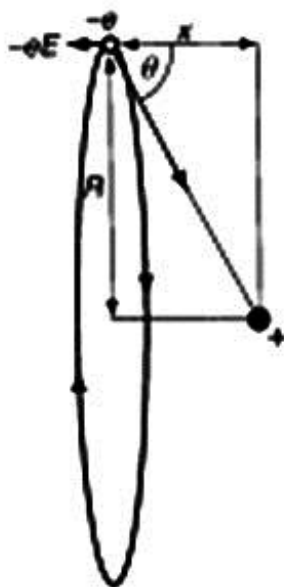
5.5. Molekulyar qutblanish

Endi molekulyar yoki mikroskopik darajadagi qutblanishni maydalab ko'rib o'taylik. Molekulyar qutblanish uchta tashkil etuvchidan iborat.

a. *Elektron qutblanish.* Ixtiyoriy atomda elektr maydon elektronlarni yadroning musbat maydoniga nisbatan siljishiga olib keladi. Bu siljish kichik bo'ladi, chunki ta'sir etadigan tashqi maydon elektronga ta'sir etadigan yadro maydonidan juda kichik. Haqiqatdan ham proton zaryadi $1,6 \cdot 10^{-19}$ Kulon deb atom radiusini 10^{-10} m ekanini bilgan holda elektron turgan nuqtada maydon kuchlanganligi 10^{11} V/m ekanini olamiz. Tashqi maydon esa odatda 10^8 V/m dan deyarli oshmaydi. Bunda elektron qutblanishi juda yuqori chastotalarda namoyon bo'la oladi va u yorug'likni sinishida asosiy javobgardir. Sferik atomni elektron

qutblanishini bir necha yaqinlashish modellaridan kelib chiqib hisoblash mumkin. Ma'lum modellarni birinchisida atom R radiusli o'tkazuvchan sfera deb qaralganda, unda qutblanish $4\pi\epsilon_0 R^3$ ekanini ko'rsatish mumkin. Bu taxminan molekula hajmiga teng. Yarim-klassik Bor atom modelidan foydalanib ko'rsatish mumkinki, R radiusli elektron orbitasi tekisligi normal bo'yicha yo'nalgan tashqi maydonni ta'siri uni xuddi 5.11-rasmda ko'rsatilganidek biroz siljishini keltirib chiqaradi $-x$. Birinchi yaqinlashishda orbita radiusi R o'zgarmay qoladi, atomni indutsirlangan dipol momenti μ esa, ex ga teng bo'ladi. Bu holda elektronga ta'sir etuvchi tashqi maydon musbat yadro zaryadi maydoni bilan muvozanatlashadi.

$$E = \frac{e \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 R^2}$$



5.11-rasm. Atomda elektron orbitasi siljishidagi kiritilgan dipol.

Bu yerda $\cos \theta \approx \frac{x}{R}$. Unda elektron qutblanuvchanligi

$$\alpha = \frac{\mu}{E} = 4\pi\epsilon_0 R^3.$$

Molekulalarda anizotrop elektron qutblanishi yuzaga kelishini sodda ikki atomli molekula misolida kuzatish mumkin. U ikkita bir xil R radiusli atomlardan tashkil topgan va atomlari L

masofada joylashgan holda tashqi E elektr maydonda bo'lsin. Har bir atomga tashqi maydon va qo'shni atomda yuzaga kelgan dipol maydoni ta'sir qiladi. Agar maydonlar parallel bo'lsa, (5.12-rasm (a)) ular yig'iladi va har bir atomda yuzaga kelgan $\mu_{\parallel}$ dipol α qutblanuvchanlik bilan quyidagicha bog'langan:

$$\mu_{\parallel} = \alpha \left(E + \frac{\mu_{\parallel}}{2\pi\epsilon_0 L^3} \right)$$

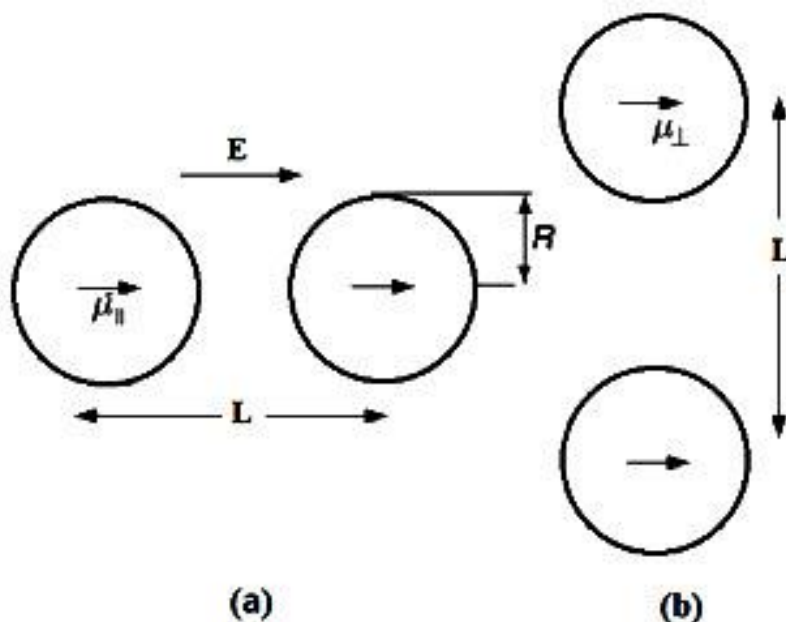
Tenglamani $\mu_{\parallel}$ ga nisbatan yechib,

$$\mu_{\parallel} = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{2\pi\epsilon_0 L^3}} E$$

ifodani olamiz.

Mos ravishda barcha molekulalarni qutblanuvchanligi

$$\alpha = 2 \frac{\mu_{\parallel}}{E} = \frac{2\alpha}{1 - \frac{\alpha}{2\pi\epsilon_0 L^3}} .$$



5.12-rasm. Ikki atomli molekulaning qutblanuvchanligi: (a) tashqi maydon yo'nalishida va (b) ko'ndalang yo'nalishda.

Ko'ndalang yo'nalishda (2.12-rasm (b)) yuzaga kelgan dipol maydoni qo'shni atomda tashqi maydonga qarama-qarshi yo'nalgan va yuzaga kelgan dipol quyidagi tenglama bilan aniqlanadi.

$$\mu_{\perp} = \alpha \left(E - \frac{\mu_{\perp}}{4\pi\epsilon_0 L^3} \right)$$

Molekulalarning ko'ndalang qutblanuvchanligi esa

$$\alpha_{\perp} = \frac{2\alpha}{1 + \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0 L^3}}$$

bo'ladi. Agar har bir atom qutblanuvchanligi $4\pi\epsilon_0 R^3$ bo'lsa, unda

$$\alpha_{\parallel} = \frac{8\pi\epsilon_0 R^3}{1 - 2\left(\frac{R}{L}\right)^3} \text{ va } \alpha_{\perp} = \frac{8\pi\epsilon_0 R^3}{1 + \left(\frac{R}{L}\right)^3}$$

ifodalarni olamiz.

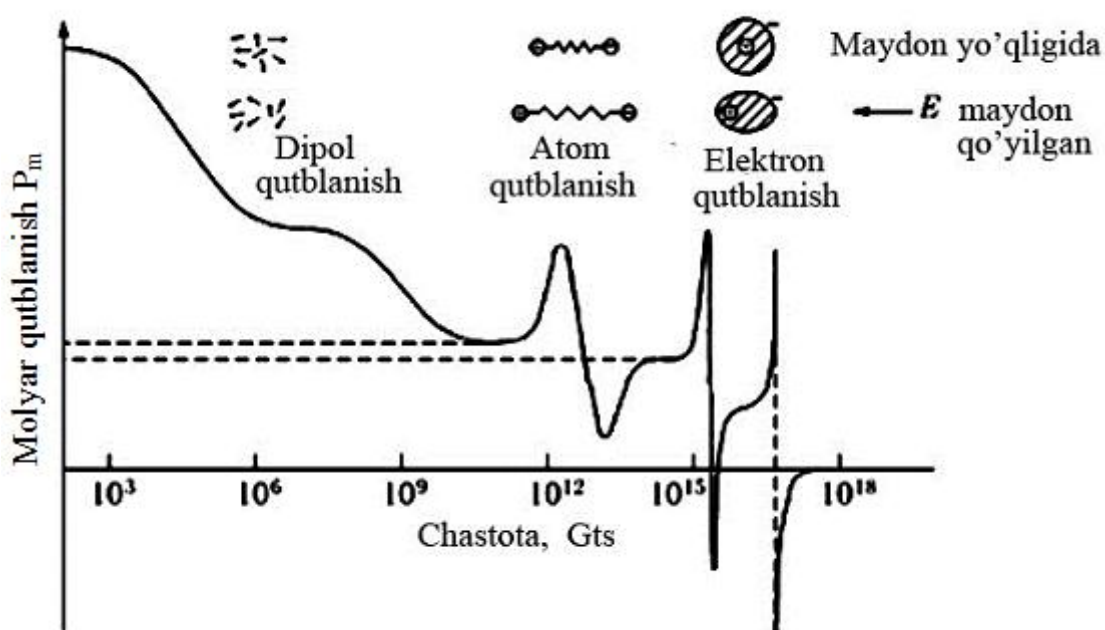
Shunday qilib, birinchi yaqinlashishda anizotropik darajasi uchun quyidagini olamiz.

$$(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}): \Delta\alpha \approx 24\pi\epsilon_0 \frac{R^6}{L^3}, \text{ yoki } \Delta\alpha \approx 6\alpha\left(\frac{R}{L}\right)^3$$

b. *Atom qutblanishi.* Tashqi elektr maydon molekuladagi yoki kristall panjaradagi atomlar yadrolarni siljishiga olib kelishi mumkin. Atomlarni og'ir yadrolari harakatchanligi elektronga nisbatan kam va atomlar qutblanishi elektron qutblanishi singari juda yuqori chastotalarda ro'y bera olmaydi. Shuning uchun IQ-diapazondan yuqori bo'lmagan chastotalarda kuzatiladi. Tebranishlar spektraskopiyasidan ma'lumki, molekulyar qattiq jismlarda eguvchan va aylantiruvchan tebranishlar uchun bog'lanish burchagi o'zgaradigan kuch doimiylari odatda valent tebranishlar uchun kuch doimiylaridan ko'plab marta kichik. Shuning uchun atom qutblanishida asosiy ulushni eguvchi modalar kiritadi deb kutish mumkin. Atom qutblanishi kattaligi odatda juda kichik va elektron qutblanishni o'ndan bir qismini tashkil etadi, lekin undan chetlanish ham bor bo'lib, bukilish modalardan biri molekuladagi simmetrik joylashgan musbat va manfiy zaryadlar markazlarini ancha chetlanishga o'tkazishi mumkin. Bu effekt ion birikmalarda yetarlicha katta bo'ladi, masalan, natriy xlor kristallida

barcha musbat ionlarni manfiy ionlarga nisbatan siljishiga olib keladi.

c. *Yo'nalish olib qutblanish.* Molekula o'zining xususiy doimiy dipol momentiga ega bo'lganda, ular tashqi maydon ta'siri yo'nalishida qutblanishi ro'y beradi. Bu hodisani kelgusi bo'limda muhokama etamiz. Bu bobning predmeti dipollar yo'nalish olish tezligini molekulalararo ta'sir kattaligiga bog'liqligini o'rganishdir. Dipol momentlarini yo'nalish olishi tashqi maydonda materialni to'la qutblanishiga anchayin ulush qo'shadi. Lekin u yetarlicha sekin bo'lgani uchun o'zini to'la namoyon etish vaqti yetarlicha bo'lishi kerak. 5.13-rasmda material qutblanishini o'lchash chastotasi ortishi bilan xarakterli kamayib borilishi ko'rsatilgan, ya'ni molekulyar qutblanishni kamroq harakatchanlikka ega komponentalarining ulushi yo'qolib boradi. Shunga o'xshash holni nisbiy dielektrik kirituvchanlikda ham kuzatiladi.



5.13-rasm. Dielektrikda molekulyar qutblanish dispersiyasi.

Har bir molekulaga ta'sir etuvchi lokal maydonni bilgan holda qutblanishga beradigan individual ulushni hisoblash mumkin:

$$\vec{m} = \alpha \frac{\varepsilon + 2}{3} E$$

To'la qutblanish ko'rinishi:

$$\vec{P} = \vec{M}N_0 = N_0\alpha \frac{\varepsilon+2}{3} E; \quad \varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}$$

Har ikkisidan Klauzius-Mosotti munosabatini olamiz:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{N_0\alpha}{3\varepsilon_0}.$$

Agar M_w moddaning molekulyar massasi, uning zichligi ρ bo'lsa, bu munosabatni qayta quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_w}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3\varepsilon_0}$$

Bu yerda N_A - Avagadro soni, $\frac{N_A \alpha}{3\varepsilon_0}$ kattalikka molyar qutblanish deyiladi va u hajm birligiga ega. Qilingan yaqinlashishlar doirasida molyar qutblanish berilgan material uchun doimiy bo'ladi va harorat va bosimga bog'liq bo'lmaydi. Bu ta'kidni gaz va bug'larga ham o'rinli deyish mumkin, agar molekulalararo ta'sir o'rni bo'lmasa, ya'ni $E^M=0$ o'rinlidir.

Eslatib o'tamiz, biz hozirgacha tashqi maydonda dipollar yo'nalish olishini hisobga olmadik. Bu qiyinchilikdan qutulish mumkin. Agar dielektrik kirituvchanlikning yuqori chastotadagi qiymati uchun yorug'likning sindirish ko'rsatkichi n^2 ni dielektrik kirituvchanlik ε bilan bog'lovchi Maksvell tenglamasidan foydalanisak, ya'ni $\varepsilon = n^2$.

Molekula yo'nalish olishi juda sekin jarayon, uning shunday yuqori chastotada qutblanishdagi ulushi sezilarli bo'lmaydi. Unda sindirish ko'rsatkich orqali yozib, materialni molyar refraksiyasi deb ataluvchi kattalikni olamiz.

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M_w}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3\varepsilon_0}$$

Bu tenglama Lorens-Lorens tenglamasi nomi bilan ataladi va u molekulyar qutblanishni makroskopik kuzatiluvchan kattaliklar orqali hisoblash imkonini beradi. Bunda muhimi, sindirish ko'rsatkichi qiymatini rezonans yutilish sohadan tashqari sohada olinishi kerak, chunki bu sohada u anomal katta bo'ladi. Agar sindirish ko'rsatkichi optik chastotalarda olinsa, qutblanish α faqat elektronli bo'ladi. Amalda shunday usulda olingan elektron qutblanish kattaligi kondensirlangan holdagi modda uchun harorat va bosimga bog'liq bo'lmaydi. Ya'ni unda molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlidir. Molyar qutblanishni foydali xossalaridan biri, bu uning additivligidir. Birinchi yaqinlashishda molekulaning molyar refraksiyasini uning alohida qismlari ulushlarining yig'indisi sifatida hisoblash mumkin. Bu tamoyilni ketma – ketlikda qo'llab atomlar, ionlar va molekulalarning qatori uchun qutblanuvchanlik qiymatlarini olish mumkin. Organik birikmalar uchun simmetrik uglevodorodlar refraksiyasini ko'rish ancha maxsulli bo'ladi. Masalan, metan uchun to'rtta $C-H$ bog' refraksiyasi yig'indisini olinishiga o'xshash hollarda.

5.6. Polimerlarning nisbiy dielektrik kirituvchanligi

Oldingi qismlarda polimerlar dielektrik kirituvchanligiga bog'liq bo'lgan omillarni tushunish uchun zarur bo'lgan nazariy asoslar bayon etildi. Unda albatta qutblanuvchan element sifatida barcha makromolekulalarni emas, balki, uning takrorlanuvchi bo'lagini qarab o'tish qulay edi. Ko'plab polimerlar uchun polimerlanish darajasi yuzdan ortiq, shuning uchun ko'p hollarda oxirgi guruhlarni ta'sirini hisobga olmasa ham bo'ladi. Bundagi segmentni harakatchanligiga qo'yiladigan asosiy cheklov uni polimer zanjir bilan kimyoviy bog'lanishiga, hamda molekula ichidagi kuchli tartiblanishga qo'yiladi. Yoki segmentlarni zanjir bo'ylab o'zaro korrelatsiyasi molekula ichiga g omil kiritilishi bilan formal ravishda hisobga olinadi. Quyida umumiy yaqinlashishdan foydalanish misollari keltiriladi. Lekin dastlab polimer-

larni dielektrik xossalarini fizik tabiatini tushunishga imkon beruvchi qator sodda asosiy tamoyillari bilan tanishib o'tamiz.

5.7. Qutbsiz polimerlar

Qutbsiz polimer vakili masalan, polietilenni $CH_3 - (CH_2)_n - CH_3$ ko'rib o'taylik. Polietilenning qattiq holdagi zichligi 0,92 dan 0,99 Mg/m³ atrofida tebranadi va asosiy zanjir tarmoqlanish darajasiga bog'liq bo'ladi, u esa o'z navbatida polimerning kristallanish darajasini belgilaydi. Klauzius-Mosotti munosabatini ushbu misolda tog'riligini tekshiramiz. Qutblanish bog'lari qiymatidan foydalanib CH_2 - guruh to'plami uchun Klauzius-Mosotti munosabati quyidagi ko'rinishda yoziladi:

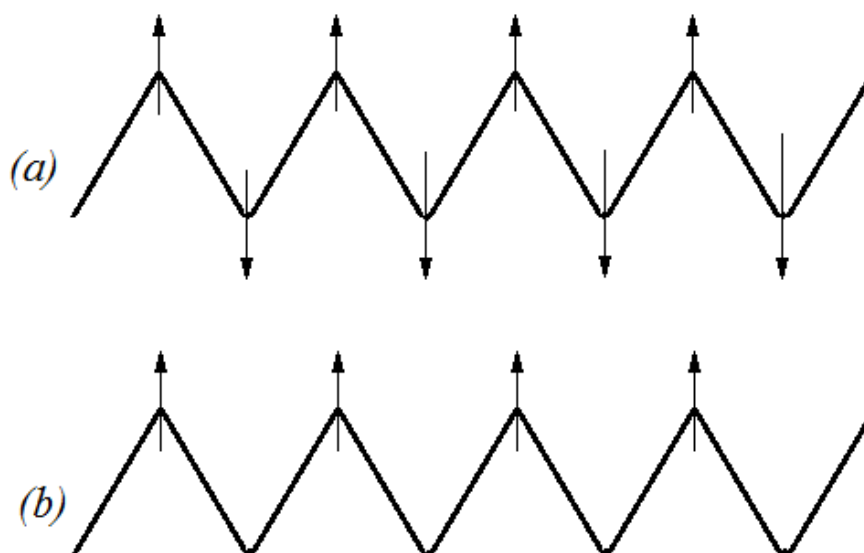
$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = K\rho \text{ bu yerda } K = 0,327 \cdot 10^{-3} \text{ D ya'ni}$$
$$\varepsilon = 2,276 + 2,01(\rho - 920) \cdot 10^{-3} \text{ D.}$$

O'lchashlar dielektrik kirituvchanlikni zichlikka bog'lanishi chiziqli xarakterga ega ekanini isbotlaydi. Undan tashqari tajribada olingan K ning 0,326 ga teng qiymatini hisoblashdan olingan 0,327 qiymat bilan mosligini juda yaxshi moslik deyish mumkin.

5.8. Qutbli polimerlar

Polimer tuzilmasida doimiy dipollar bo'lsa, ular qutbli hisoblanadi. Polimer tuzilmasidagi doimiy dipollarni ikkiga ajratilishi mumkin. Birinchisida polimer zanjir yon guruhlar bilan birga qattiq bitta konformatsiyaga birikkan. Ikkinchisida asosiy zanjir bukiluvchanlikka ega bo'ladi va yon guruhlar erkin aylanadi. Birinchi hol ko'proq darajada amorf yoki suyuqlikdan ko'ra kristall holatlar uchun xarakterli, lekin har holda ba'zan shunday vaziyat bo'ladiki, konformatsiyalardan biri shunday

energetik qulay joylashadiki, ular kristall bo'lmagan holatda ham saqlanadi. Agar polimer konformatsiyasi mustahkam birikkan bo'lsa, molekulani natijaviy momenti alohida segmentlar momentlari qo'shilishidan yoki ayrilishidan to'planib hosil bo'ladi. Politetraf-toretillen uchun cho'zinchoq konformatsiyada almashib keluvchi CF_2 guruhlarini katta dipol momentlari aniq konfiguratsiyasi saqlanib muvozanatlashadi va shu sababdan bunday modda dielektrik kirituvchanligi xuddi qutbsiz polimerlarga o'xshab past bo'ladi (5.14-rasm, a). Lekin, molekula konformatsiyasida dipol yo'nalish olishida uncha katta bo'lmagan, ammo o'lchashga imkon beradigan darajadagi effektlar uchun javobgar, bu doimo mavjud bo'ladigan nuqsonlardir. Masalan, spiralsimon konformatsiya uchun kristall fazali bu polimerni dipol momentlari ham o'zaro kompensatsiyalanib muvozanatlashadi. Aksincha, polivi-nilxloridni C-Cl-guruhi tekis zigzak konformatsiyada yig'ilishga moyilroq bo'lgani uchun dielektrik kirituvchanligi yuqori (5.14-rasm, b).



5.14-rasm. Polimer zanjirida qutbli guruhlarini joylashish chizmasi: a) kompensatsiyalanib muvozanatlashgan dipollar, b) additiv dipollar

Ba'zi bir sintetik polipeptidlar uchun ajoyib additivlik effekti kuzatiladi. Masalan, $(\text{CO-CHR-NH-})_n$ srtuktura formulasiga ega poli- γ -benzil-*L*-glyutamat. Bu yerda $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_2-$

C_6H_5 . Bu birikma eritma holida vodorod bog' bilan barqarorlanadigan α - spiral konformatsiyani qabul qiladi, bu holda takrorlanuvchi qismni aksial dipol momenti $4,14 \cdot 10^{-30}$ K·m ga teng. Odatda molekulyar massa 500000 bo'lganda, molekulaning to'la aksial dipol momenti $10000 \cdot 10^{-30}$ K·m ni tashkil etadi.

5.9. O'rta kvadratli moment

Umumiy holda polimerli molekulalar bitta fiksirlangan konformatsiyada turmaydi va tajriba natijalari kattaligi, o'rtacha kvadratli dipol momenti turli konformatsiyalar bo'yicha o'rtachalashtirilgan bo'ladi. Har bir momentda molekulani to'la momenti $\vec{M}$ barcha segmentlari momentlarining $\vec{m}_k$ vektor yig'indisiga teng.

$$\vec{M} = \sum_{k=1}^n \vec{m}_k$$

Bunday molekulalar ko'pligining moment kvadratini o'rtachasi quyidagicha aniqlanadi:

$$\begin{aligned} \overline{M^2} &= \overline{\sum_{i=1}^n m_i \cdot \sum_{j=1}^n m_j} \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \overline{m_i \cdot m_j} = m^2 \left(n + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1(i \neq j)}^n \overline{\cos \theta_{ij}} \right) \end{aligned}$$

Bu yerda $\overline{\cos \theta_{ij}}$ i va j qismlar momentlari yo'nalishlari orasidagi burchak bo'lib, u barcha polimer molekulalar bo'yicha o'rtachalashtirilgan.

Bu kattalik real holda kimyoviy bog'ga, qo'shni fragmentlar zanjiri orasidagi ishqalanishni qiyinlashishiga, zanjir bo'ylab dipol-dipol o'zaro ta'sirga va shuningdek, qo'shni molekulalar bilan o'zaro ta'sirga qo'yiladigan cheklashlarga bog'liq bo'ladi.

Tenglamadan takrorlanuvchan polimer zanjir qismlarini effektiv o'rta kvadratli momenti uchun ifoda olish mumkin va shunday usulda polimerni g korrelyatsiya segmental omili kattaligini aniqlash mumkin:

$$\frac{\overline{M^2}}{n} = m^2 \left(1 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1(i \neq j)}^n \overline{\cos \theta_{ij}} \right) = g_r m^2$$

Bu jarayonda molekulalar ichidagi o'zaro ta'sir yetakchilik qiladi va bu korrelyatsiya omili g kattaligini tahlili uchun asos bo'ladi. Molekulalararo ta'sir ikkinchi tartibli g'alayon vazifasini o'ynaydi. Muhim holatlardan biri shunday vaziyatki, bu vaziyatda polimerning uglerodli zanjiri bo'ylab joylashgan segmental dipollar uning konturiga perpendikulyar yo'nalgan bo'ladi. Qisman dipollar korreksiyasi uglerod-uglerod bog'ni tetraedrik ko'rinishda mustahkamlangan, lekin zanjirni asosiy bog'i C-C atrofida aylanishi imkoniyatiga ham bog'liq bo'ladi. Ozod aylanish uchun ko'rsatish mumkinki $g_r = 11/12$ bo'ladi.

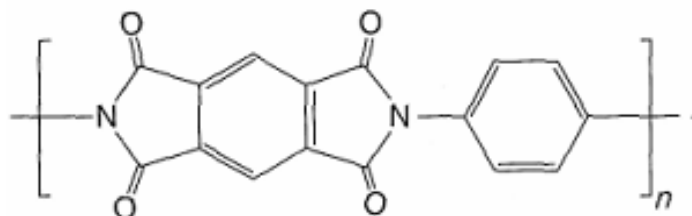
Haqiqatda, to'la ozod aylanish kam uchraydi, masalan n -parafinda, *trans*-izomer energiyasi *gosh*-izomer energiyasidan 3 kJ/mol ga kichik va xona haroratida birinchi konfiguratsiya qulayroq bo'ladi, shuning uchun g_r kattalik CH_2 dipollari uchun pasayadi. Umumiy $-((\text{CH}_2)_x - 0)_{-n}$ formulada qator poliefirlarni nazariy qaralishi dipollar segmental korreksiyasi mexanizmini yaxshi tasvirlaydi. Sifat jihatdan tahlil bilan cheklanib, dastlab aytish kerakki, dipol momentiga barcha qator uchun amalda bir xildagi ulushni asosiy zanjirdagi kislorod beradi ($\mu = 3,8 \cdot 10^{-30}$ Km). Eng sodda tuzilmali poliefirda, polioksi-metilinda zanjirdagi qo'shni dipollar juda yaqin joylashadi va ularni itarishishi kuchli. Shu sababdan spiral, *gosh*-konformatsiya energetik qulay hisoblanadi va uning past qiymatli $\overline{M^2}/n$ ga ega bo'lishiga dipollarni antiparallel yo'nalish olishi va ularni o'zaro

kompensatsiyalanib, muvozanatlashgani sabab bo'ladi. Harorat ortishi bilan kichik qiymatga ega dielektrik kirituvchanlik ($\epsilon = 3,5$) ortadi. Buni qulayligi kam bo'lgan trans-konformatsiyani parallel yo'nalishli dipollar ulushi ortib borishi bilan tushuntiriladi. Qatorning keyingi a'zosi polietilen oksidda dipollar katta masofada turishadi. $\overline{M}^2/n$ qiymati oraliq qiymat oladi va amalda haroratga bog'liq bo'lmaydi. Bu esa, trans va gosh izomerlar taxminan bir xil energiyaga ega bo'ladi deyishga olib keladi. Qatorning uchinchi vakili, politrimetilenoksidda dipol-dipol ta'siri zanjir bo'ylab kam va transkonformatsiya biroz energetik qulay (4 kJ/mol atrofida). Dipollarni parallel yo'nalish olishiga transkonformatsiya javobgar bo'lgani uchun harorat ortishi bilan dielektrik kirituvchanlik kamayishini kutish mumkin, bu haqiqatdan ham kuzatiladi. Nihoyat, politetrametilenoksidda trans konformatsiya ham energetik qulay, lekin u dipollarni antiparallel yo'nalish olishi uchun javob beradi va dielektrik kirituvchanlik haroratning ortishi bilan ortishi kuzatiladi. Qat'iy aytganda, yuqoridagi keltirilgan mulohazalar polimerlar izotaktli bo'lgandagina o'rinli bo'ladi. Agar polimerning asosiy zanjiridagi hamma qismlar bir xil konformatsiyaga ega bo'lmasa va sindiotaktlilar qatnashsa, yoki taktlari buzilgan izomerlar bo'lsa, dipollar segmental korreksiyasini sodda modeli ishlamaydi va chuqurroq o'rganishni talab etadi.

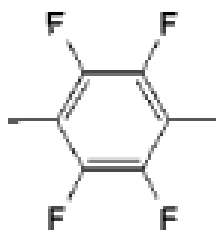
5.10. Kichik dielektrik kirituvchanlikka ega polimerlar

Yuqorida bayon etilgan yaqinlashishlardan foydalanib past dielektrik kirituvchanlikli polimerlarni ishlab chiqarishni yaqqol va o'rganishga molik misoli sifatida polimerlar dizaynini ko'rish mumkin. Elektron sanoatida polimerlardan izolyator sifatida, komponentlarni germetiklashda, ularni bir-biridan izolyatsiya qilishda, komponentlarni birlashtirish uchun shakl berish plata-sida izolyatsiyalangan tok o'tkazuvchi yo'llar tayyorlash kabi ishlarda keng foydalaniladi. Komponentlarni tezkorlik va

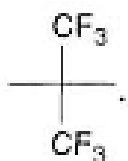
ishchanligini cheklanishi chizma komponentlari va o'tkazgichlar orasidagi o'tish sig'imi kattaligi bilan aniqlanadi va bu vaziyat elektron chiplarni o'lchamlari kichiklashishi bilan yanada murakkablashadi. Ya'ni, yanada yuqaroq tok o'tkazuvchi yo'llarni ishlatilishini talab etadi. Izolyatorlarda dielektrik kirituvchanlikni pasaytirilishi, befoyda yo'qotishlarni va o'tish sig'imini pasaytirishga olib keladi. Bu qisman bo'lsada muammoni yechishi mumkin. Bunday ishlar past dielektrik kirituvchanlikka ega polimerlar yaratishga undaydi. Zamonaviy mikroelektronikada izolyator sifatida ishlatish uchun eng yaxshi izolyator deb tanlangani polimerlar hisoblanadi. Bu qatorni eng sodda vakili quyidagi tuzilma formulasiga ega:



Bu polimerlar juda ajoyib termik va mexanik xossalarga ega bo'lib, eritmalardan osongina yupqa parda hosil qiladi va yaxshi dielektrik xossani namoyon qiladi. Xossalarni yanada yaxshilash mumkin, agar ularni dielektrik kirituvchanligini kamaytirilsa, shu maqsadda ancha oldin vodorod atomlarini fluor atomlariga almashtirishni taklif etilgan. Chunki bunda C-H bog'ni qutblanishidan C-F bog'niki ancha kichik. Lekin C-F bog' juda qutbli, albatta buni dielektrik kirituvchanlikka yuqori chastotalarda ta'siri bo'lmaydi, lekin past chastotalarda yo'nalgan qutblanishni ulushi dielektrik kirituvchanlikni orttirishi mumkin. Polimerlar odatda shishalanish haroratidan pastda ishlatiladi, shuning uchun yo'nalgan qutblanish qiyinlashadi va foydalaniladigan chastota diapozonida sezilarli ulush qo'sholmaydi. Undan tashqari simmetrik almashtirishlarni qo'llanishi natijaviy dipol momenti hosil bo'lishidan to'la qutilishga yordam beradi.



Qo'shimcha ftorlash effekti bu C-F qutbli guruh yuzaga kelish hisobiga gidrofoblikni orttirishga olib keladi. Bu shuni bildiradiki, odatdagi atrof muhitdagi namlikda suv yutishni anchayin pasaytirishdir. Suvning dielektrik kirituvchanligi juda yuqori, uning mavjudligi materialni dielektrik kirituvchanligini ko'plab orttirib yuborishi mumkin. Bu esa, namlikka bog'liq holda elektron chizmalarni loyihalashda qo'shimcha noaniq-liklar keltirib chiqaradi. Ftorlangan poliamidlarni ishlatilishi dielektrik kirituvchanlikni 3,4 dan 2,8 gacha pasaytirishi mumkin. Bundagi tuzilma fragmenti vakili sifatida geksaftorizotropilidan (6F) bo'lishi mumkin:



Dastlab aniqlanishicha, kimyoviy bog'larni qutblanuvchanligi o'zgarishi bilan ftorlash effektini to'la tushuntirib bo'lmaydi. Turli darajadagi almashishga ega polimerlar seriyasini puxta tadqiq etishlar shuni aniq ko'rsatadiki, 50 % ga qadar dielektrik kirituvchanlikni pasayishi ftor atomlari kiritilishi natijasida ozod hajmni o'zgarishi bilan ro'y beradi. Polimerdagi ozod hajm bu atomlar egallagan hajmga qo'shimcha hajm bo'lib, u Vandervaals radiusidan kelib chiqib hisoblanadi. Ozod hajm polimerni 1 mol qismi bilan bog'langan. Uni baholash mumkin, ya'ni qismlarni V_0 mol hajmini to'la mol hajm $\frac{M}{\rho}$ dan ayirib topiladi (qismlar mol hajmini additivlik guruhi jadvalidan foydalanib aniqlangan). Bu yerda M – qism mol massasi. Unda solishtirma ozod hajm v_{ff} quyidagiga teng bo'ladi:

$$v_{ff} = \frac{\frac{M}{\rho} - V_0}{\frac{M}{\rho}}.$$

Ozod hajmni orttirish, birlik hajmdagi qutblanuvchan guruhlar sonini kamaytirishga olib keladi va o'z navbatida polimer dielektrik kirituvchanlik ham kamayadi. Bu effektini miqdoriy baholashni Klauzius-Mosatti Lorens-Lorens modeli asosida dielektriklar aralashmasi uchun bajarish mumkin:

$$\frac{\varepsilon'_{mix}-1}{\varepsilon'_{mix}+2} = \sum_i \theta_i \frac{\varepsilon'_i-1}{\varepsilon'_i+2}.$$

Bu yerda θ_i - komponentani hajmiy ulushi, ε'_i - uning dastlabki dielektrik kirituvchanligi. Ikki komponentali aralashma holi uchun polimer ozod fazo hajmni ozod fazo uchun dielektrik kirituvchanlik 1 ga teng deb quyidagini olamiz:

$$\frac{\varepsilon'_{mix}-1}{\varepsilon'_{mix}+2} = 0 + (1 - V_{ff}) \frac{\varepsilon'_{Vo}-1}{\varepsilon'_{Vo}+2}$$

Bu yerda ε'_{Vo} - polimerda ozod fazo bo'lmagandagi dielektrik kirituvchanligi. Asosiy polimerni bir aralashmasini dielektrik kirituvchanligini va uni solishtirma ozod hajmini bilgan holda ε'_{Vo} kattalikni qiziqtirayotgan polimer uchun baholash mumkin. Shunday qilib, polimerni dielektrik kirituvchanligi nazariy holda ftorlangan polimerni solishtirma ozod hajmiga javob beradigan qiymatga keltirilishi mumkin. Bu esa bir xildagi solishtirma ozod hajmlar qiymatida dielektrik kirituvchanlikni taqqoslash imkonini beradi. Bu bevosita C-F kichik qutblanuvchan bog' bilan dielektrik kirituvchanlikni pasayishiga qo'shgan ulushni baholash imkonini beradi. Dielektrik kirituvchanlik to'la qiymatidan uni ayirib, ftorlashda ozod hajm ortishi bilan kiritiladigan ulush kattaligini aniqlaymiz.

5.11. Dielektrik relaksatsiya.

Kompleks dielektrik kirituvchanlik va dielektrik isrof

Molekulyar dipollar yo'nalish olishi uchun xarakterli chastotasi odatda elektron o'tishlarga yoki bog'lar tebranishiga nisbatan sekin jarayon. Undan tashqari, barcha molekulalarda yo'nalish olish bir vaqtda ro'y bermaydi, sekin asta o'rtacha yo'nalish olishga issiqlik qo'zg'atishi zaminida erishiladi. Faqat elektr maydon qo'yilgandan keyin yetarlicha vaqt o'tgach muvozanatli yo'nalish olishga erishiladi va materialda eng katta dielektrik kirituvchanlikka mos keluvchi maksimal qutblanish yuzaga keladi. Uni statik dielektrik kirituvchanlik deyiladi ϵ_s . Ikkinchi tomondan, agar qutblanish maydon qo'yilgandan so'ng bevosita o'lhansa, ya'ni yo'nalish olish hali o'zining muvozanat holatidan uzoqda bo'lganda u oniy dielektrik kirituvchanlik ϵ_∞ bo'lib, u hali kichik va faqat deformatsion mexanizm bilan yuzaga keladi. Vaqt shkalasini bu ikki chetki nuqtalari orasida dielektrik kirituvchanlikni dispersiyasi, ya'ni yuqori ϵ qiymatdan pastki qiymatga o'tish ro'y beradi. Bu hodisani dielektrikka ω burchak chastotali va E_0 amplitudali o'zgaruvchan elektr maydon E qo'yib $E = E_0 \cos \omega t$ qonun bo'yicha o'zgarishini ko'raylik. Bu sharoitda o'zgaruvchan yo'nalishli qutblanish yuzaga keladi va agar chastota yetarlicha katta bo'lsa, dipollarni yo'nalish olishi qo'yilgan maydon o'zgarishidan kech qola boshlaydi. Buni matematik tarzda xuddi faza bo'yicha δ elektr siljishni kech qolishi kabi ifodalash mumkin:

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta),$$

buni boshqacha ko'rinishda ham yozish mumkin

$$D = D_1 \cos \omega t + D_2 \sin \omega t,$$

bu yerda $D_1 = D_0 \cos \delta$ va $D_2 = D_0 \sin \delta$.

Bulardan dielektrik kirituvchanlikning ikki komponentalarini

$$\epsilon' = \frac{D_1}{\epsilon_0 E_0} \text{ va } \epsilon'' = \frac{D_2}{\epsilon_0 E_0}$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \operatorname{tg} \delta$$

munosabat bilan bog'langan holda aniqlash mumkin.

Bu ikki kattalikni birgalikda qarash qulay bo'ladi, agar ularni bir kompleks dielektrik kirituvchanlikka birlashtirilsa: $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$.

Haqiqiy va mavhum qismlarni ma'nosini 5.15-rasmda ko'rsatilgandek material bilan to'ldirilgan kondensator sig'imi o'zgarishini ko'rib o'tish orqali oson tushunish mumkin (C_0 – bo'sh kondensator sig'imi). Haqiqiy qism $V = V_0 e^{i\omega t}$ kabi o'zgaruvchan kuchlanish qo'yilgandan so'ng tashqi zanjir bo'ylab oqayotgan I tok quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

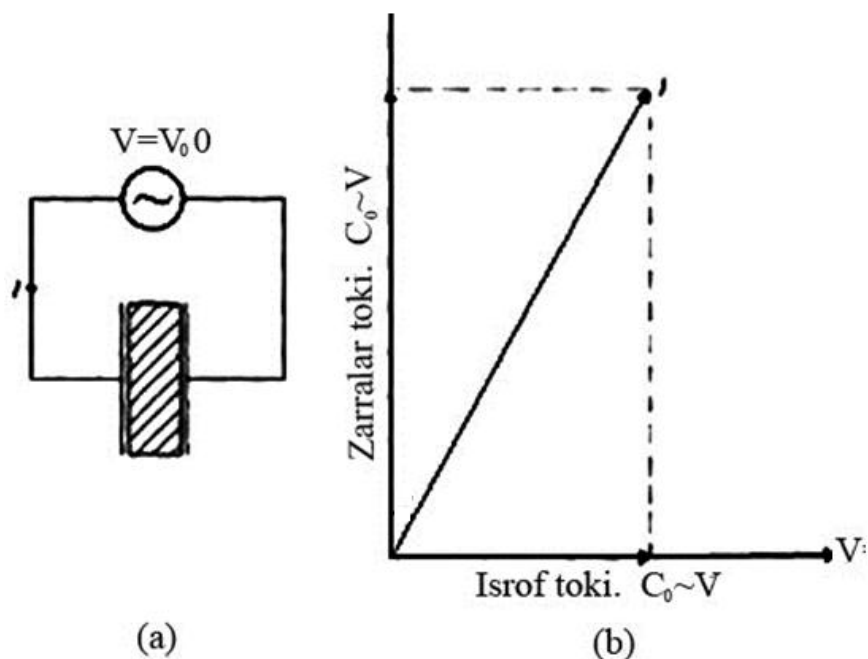
$$I = \varepsilon^* C_0 \frac{dV}{dt} = i\omega \varepsilon^* C_0 V = \omega C_0 (\varepsilon'' + i\varepsilon') V.$$

Bu tokning sig'imey tashkil etuvchisi bor bo'lib, $I_c = i\omega C_0 \varepsilon' V$ kuchlanishdan 90° ga oldinga o'tib ketadi va uning qarshilikli tashkil etuvchisi $I_R = \omega C_0 \varepsilon'' V$ kuchlanish bilan faza bo'yicha bir xilda bo'ladi.

Ish faqat oxirgi tashkil etuvchi bilan bajarilishi mumkin va ilgari aniqlangan $\operatorname{tg} \delta$ fizik ma'nosi tushunarli bo'ladi.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}$$

(ya'ni $\frac{\text{bir davrda bo'laklangan energiya}}{\text{bir davrda to'la energiya}}$). ε'' - dielektrik isrof omili deyiladi. $\operatorname{tg} \delta$ - odatda dielektrik isrofni tangensi yoki yo'qotish koeffitsiyenti deyiladi. ε' va ε'' tajriba yo'li bilan aniqlanadi va g keng chastota diapozonida dielektrik dispersiyani xarakterlaydi. Olingan natijalarni tahlil qilish uchun o'lchanadigan makroskopik kattaliklar bilan tashqi maydonga molekula javobini ifoda eta oladigan model yordamida molekula xossalari orasida bog'lanishni o'rnatish zarur.



5.15-rasm. Dielektrikda yo'qotishlar: a) o'lchov chizmasi, b) kompleks tekislikda kuchlanish va tokni munosabatlari Argan diagrammasi.

5.12. Dielektrik relaksatsiya jarayoni

Debay tomonidan taklif etilgan dielektrik relaksatsiyani fundamental nazariyasi chastotaviy bog'lanishlarni makroskopik qarab o'tishdan kelib chiqadi va u ikkita asosiy shartlarga tayanadi; ya'ni, muvozanat o'rnatilishi vaqti eksponensial xarakterda bo'ladi va superpozitsiya printsipini qo'llash mumkin. Nazariya mohiyati kelgusida yoritiladi. Aytaylik $t=0$ vaqt momentida dielektrikka doimiy E_0 maydon qo'yilsin. Dielektrik siljish $D(t)$ vaqt davomida quyidagi qonun bo'yicha o'zgaradi:

$$D(t) = \varepsilon_0[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\psi(t)]E_0.$$

Tenglamaning o'ng tomonidagi birinchi had $-\varepsilon_0\varepsilon_\infty E_0$, qo'yilgan maydonga materialni oniy aks sadosi, yoki javobi. Ikkinchi had $-\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\psi(t)E_0$, sekinlik bilan bo'ladigan dipollar qutblanish jarayoniga javob beradi. $\psi(t)$ funksiya bu jarayonni vaqtga bog'liqligini ifodalaydi. Bu ta'rifga ko'ra

$\psi(0) = 0$ va $\psi(\infty) = 1$. Faraz qilaylik, $P(t)$ qutblanishni muvozanatdagi $P(\infty) = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0$ qutblanishga intilish tezligi uning muvozanatdan chetlanishiga to'g'ri proporsional, ya'ni

$$\frac{dP}{dt} = -[P(\infty) - P(t)]/\tau.$$

Bu yerda τ – vaqt o'lchamidagi dielektrik relaksatsiya vaqti deb ataladigan xarakteristik doimiy. Elastik yopishqoqlik nazariyasiga o'xshash dielektrik kechikish vaqti terminini qo'llash lozim, chunki u qo'yilgan maydon kuchlanishini sakrab o'zgarishi oqibatida asta-sekin deformatsiya o'zgarishiga daxldor (Qutblanish yoki elektr siljish). Bu mos kelmasliklarga qaramay umumiy holda qabul qilingan bu atama dielektrik relaksatsiya deyiladi. Yuqoridagi tenglamani integrallab quyidagini olamiz:

$$P(t) = P(\infty)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \text{ chunki } \psi(t) = (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

Agar qutblanish, qo'yilgan maydonga chiziqli bog'lansa, kattaroq $E_0 + E_1$ maydon vaqtning $t=0$ momentida elektr siljishning proporsional ortishini beradi:

$$D(t) = \varepsilon_0[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\psi(t)](E_0 + E_1).$$

Boltsmanning chiziqli sistemalar uchun superpozitsiya printsi-piga mos holda, agar vaqtning t_1 momentida maydon qandaydir kattalikka ortsa, unda to'la siljish kelgusida $t > t_1$ larda quyidagi tenglamalar bilan aniqlanadi:

$$D(t) = \varepsilon_0[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\psi(t)]E_0 + \varepsilon_0[\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\psi(t - t_1)]E_0.$$

ya'ni, maydon ta'siri davomiyligiga mos holdagi elektr siljishlar yig'indisi bilan aniqlanadi. Umumiy holda t vaqt momentiga

qadar maydon inkrementlari ketma-ketligi uchun quyidagiga ega bo'lamiz:

$$D(t) = \sum_{t_i}^t \varepsilon_0 [\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \psi(t - t_i)] E_i$$

Bundan uzluksiz o'zgaruvchan maydon uchun

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E(t) + \int_{-\infty}^t \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \psi(t - s) \frac{dE_i}{ds} ds.$$

Bu yerda s – vaqt o'zgaruvchisi, bu tenglama vaqtning t momentida tashqi maydon oldingi tarixiga bog'liq holda elektr siljishini ifodalaydi. Bo'laklab integrallasak:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \psi'(t - s) E(s) ds$$

Tenglamadan kelib chiqadiki, $\psi'(t)$ dielektrik aks sado deb ataluvchi funksiya bo'lib, u

$$\psi'(t) = \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau}$$

ko'rinishga ega. $D(t)$ uchun t bo'yicha differentsiallashtirish quyidagini beradi:

$$\frac{dD(t)}{dt} = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{dD(t)}{dt} + \varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{d}{dt} \left[\int_{-\infty}^t \psi'(t - s) E(s) ds \right],$$

chunki

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\int_{-\infty}^t \psi'(t - s) E(s) ds \right] \\ = \psi'(0) E(0) - \int_{-\infty}^t \frac{1}{\tau} \psi'(t - s) E(s) ds \end{aligned}$$

$\psi'(0) = \frac{1}{\tau}$ bo'lganidan oxirida materialni elektr siljishi uchun differensial tenglamani olamiz:

$$\tau \frac{dD(t)}{dt} + D(t) = \tau \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{dE(t)}{dt} + \varepsilon_0 \varepsilon_s E(t)$$

Xususiyl holda o'zgaruvchan maydonning haqiqiy qismi $E = E_0 e^{i\omega t}$ ko'rinishda va mos holdagi o'zgaruvchan siljishi $D(t) = D_0 e^{i\omega(t-\delta)}$ bo'lganda tenglama yechimi quyidagi ko'rinishda bo'ladi

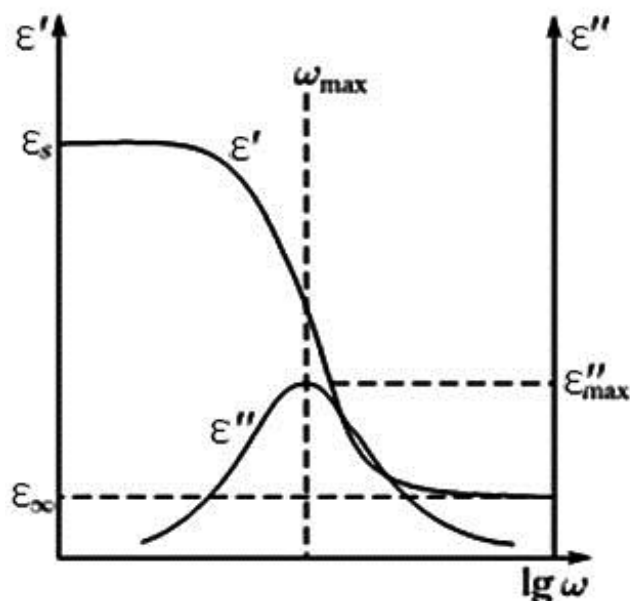
$$\varepsilon^* = \frac{D(t)}{\varepsilon_0 E(t)} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

Bu tenglamani Debayning dielektrik disperslanish tenglamasi deyiladi. Uni haqiqiy va mavhum qismlarga ajratib, quyidagilarni olamiz:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega\tau$$

$\varepsilon'(\omega)$ va $\varepsilon''(\omega)$ larni logarifmik masshtabda tashqi elektr maydon chastotasiga bog'lanishi 5.16-rasmda ko'rsatilgan.



5.16-rasm. Debayning dielektrik dispers bog'lanishi

Dielektrik isrof cho'qqisini yarim balandligidagi kengligi 1,14 tartibda bo'ladi. Isrofni maksimum qiymati $\omega\tau = 1$ qiymatga tog'ri keladi va u kritik chastota $\omega_{max} = 1/\tau$ ga mos keladi. Shunday qilib cho'qqining holatini aniqlash, vaqt relaksatsiyasini baholashning tajribadagi eng sodda usuli hisoblanadi. Past va yuqori chastotalardagi dielektrik kirituvchanlikni qiymatlari farqi o'tish kuchi deyiladi va u yutilishni bog'lanish grafigi ostidagi yuza bilan bog'langan bo'ladi:

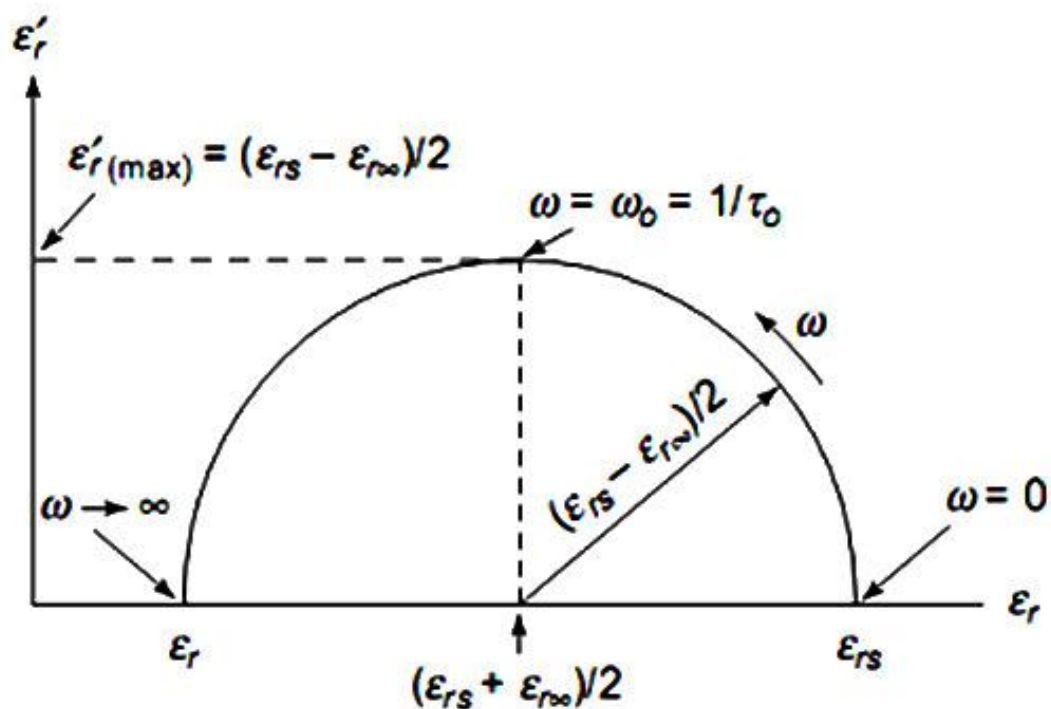
$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon''(\omega) d(\ln\omega)$$

Bu tenglama Kramers-Kronig munosabatining xususiy holi bo'lib, ixtiyoriy chiziqli sistema uchun ε' va ε'' kattaliklar orasidagi umumiy bog'lanishni ifodalaydi.

Debay modelidan chetlanish. ε' va ε'' bog'lanishlarning ko'rinishi Debay modelini real sistemalar uchun qo'llashga muvofiqligini tekshiruvchi test bo'lib xizmat qiladi. $\omega\tau$ kattalikni yo'qotib, quyidagini olamiz:

$$\left(\varepsilon' - \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2}\right)^2$$

Bu, markazi $[(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2, 0]$ va radiusi $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ bo'lgan aylana tenglamasidir. Shuning uchun ε' va ε'' larni bog'lanish grafigi 5.17-rasmdagidek aylanani yarmiga teng yoyni ifodalashi kerak. Juda ko'p qutbli suyuqliklar uchun tajriba natijalari ushbu nazariy bog'lanishlar bilan yaxshi mos kelishi kuzatiladi, relaksatsiya vaqti darajasi 10^{-11} ni tashkil etadi.



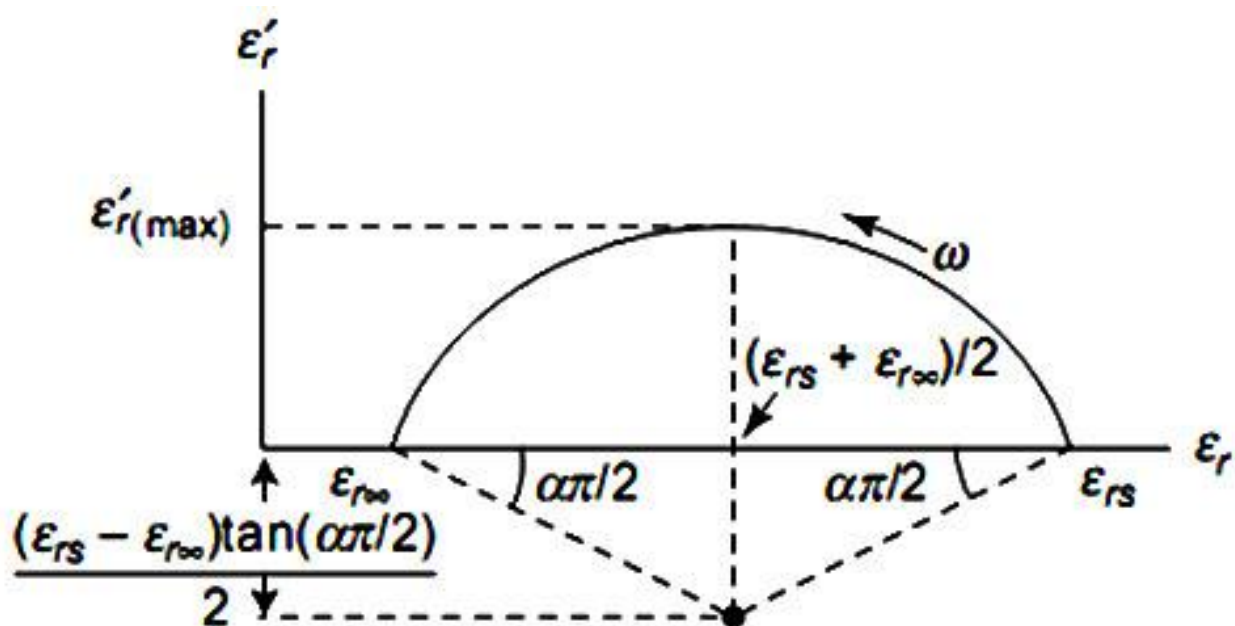
5.17-rasm. Koul-Koul tenglamasini grafik bog'lanishi yarim aylana ko'rinishida.

Polimerlar uchun dielektrik relaksatsiya bog'lanishi kengroq, maksimum esa Debay modeli aytadigan qiymatga nisbatan kichik, $(\varepsilon' - \varepsilon'')$ bog'lanish ko'rinishi yarim aylana ko'rinishidan farq qiladi. Shuning uchun Koul va Koullar polimerlardagi relaksatsiyani yozish uchun yarimemperik tenglama taklif etishdi:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}$$

Bu yerda α – parametr $0 < \alpha < 1$ orasida o'zgaradi.

Bu tenglama keng dispersliklar uchun juda yaxshi qo'l keladi va $(\varepsilon' - \varepsilon'')$ bog'lanish markazi absissa o'qidan pastda bo'lgan yarim aylanani tasvirlaydi (5.18-rasm).



5.18-rasm. Dielektrik relaksatsiya bog'lanishi.

Bu, relaksatsiya vaqti τ ga nisbatan simmetrik bo'lgan bir necha Debay relaksatsiyalari jarayonlari superpozitsiyasiga mos keladi. Relaksatsiya vaqtini bunday taqsimoti chigal uzun zanjirli molekulalar sistemasi relaksatsiyasiga mos kelib, ular uchun segmentli dipollar yo'nalish olishiga to'sqinlik qiluvchi juda keng o'zaro ta'sirlarni kutish mumkin. Koul-Koul tenglamasi uchun aniq relaksatsiya vaqti taqsimoti shakli yetarlicha murakkab va qandaydir aniq model bilan bog'lanmagan. Lekin α – kattalik tajribada kuzatiladigan relaksatsion jarayonlar kengligini baholashga xizmat qilishi mumkin. Devidson va Koullar eksperimental natijalar moslashuvini yaxshilash uchun yarimemperik modifitsirlangan tenglama taklif etishdi:

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}}$$

bu yerda β – kattalik $0 < \beta < 1$.

Bu tenglama τ ga nisbatan assimmetrik bo'lgan relaksatsiya vaqti taqsimotiga javob bersada, u nazariy asosga ega emas, lekin ko'pchilik polimerlar uchun tajriba natijalariga mos keladi. Keyinchalik polimerlardagi dipol relaksatsiyasi jarayoni kengligi

muvozanatga intilishni eksponensial xarakterdan chetlanishi bilan bog'liq degan taxminlar qilindi. Qator sekin relaksatsion jarayonlarni ifodalovchi aks sado funksiya bu cho'zilgan eksponenta deb atalib $\psi'(t) = e^{-(\frac{t}{\tau_{ww}})^\beta}$ ko'rinishda bo'ladi. Bu yerda τ_{ww} – xarakterli relaksatsiya vaqti va $0 < \beta < 1$. Kolraush bu funktsiyani shishasimon tolalarni sudralishini ifodalash uchun 1863-yilda kiritgan bo'lishiga qaramay, faqat 1970-yilda Uilyams va Uottslar polimerlarda dielektrik relaksatsiyani ifodalash uchun muvaffaqiyat bilan qo'llashdi. Bu funksiya matematik holda bog'lanmagan Debay jarayonlarini superpozitsiyasi ko'rinishida ifodalanadi:

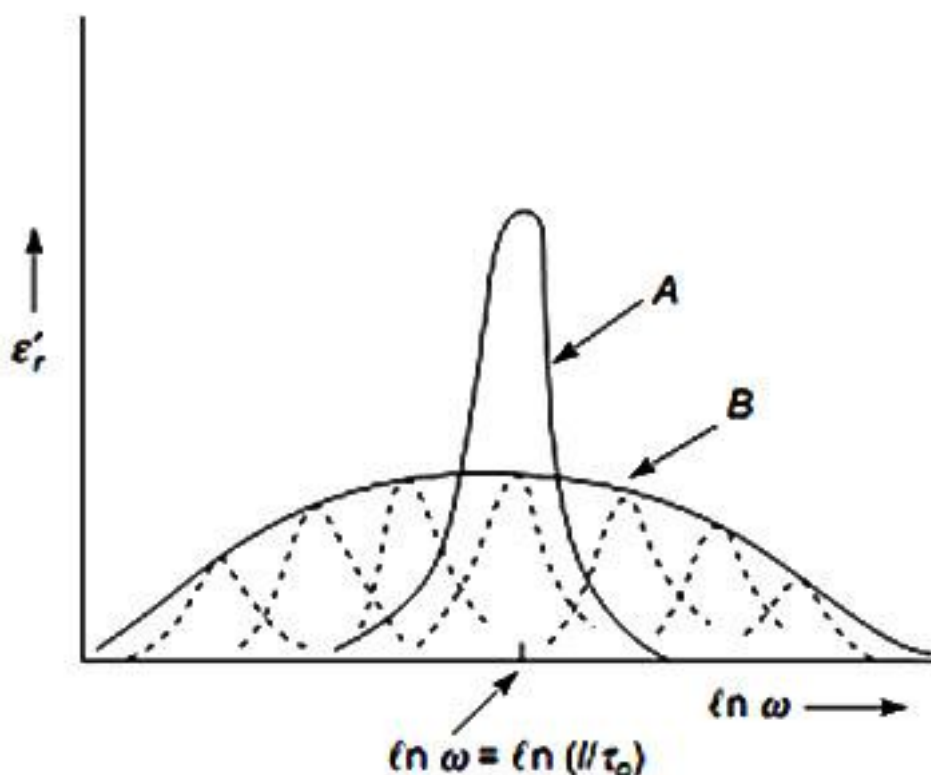
$$e^{-(\frac{t}{\tau_{ww}})^\beta} = \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} \rho(\tau) d\tau$$

Bu yerda $\rho(\tau)$ - relaksatsiyani Debay vaqti taqsimoti. Sado funktsiyasi murakkab korellatsiyalangan jarayonlarni turlicha modeli uchun chiqarilgan bo'lishiga qaramay, $\rho(\tau)$ – ni fizik ma'nosi noma'lum qoladi. Bu hol uchun Debay tenglamasi quyidagi ko'rinishni oladi:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\rho(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega \tau \rho(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Relaksatsiya vaqti taqsimoti borligini sxematik ko'rinishi 5.19- rasmda berilgan.



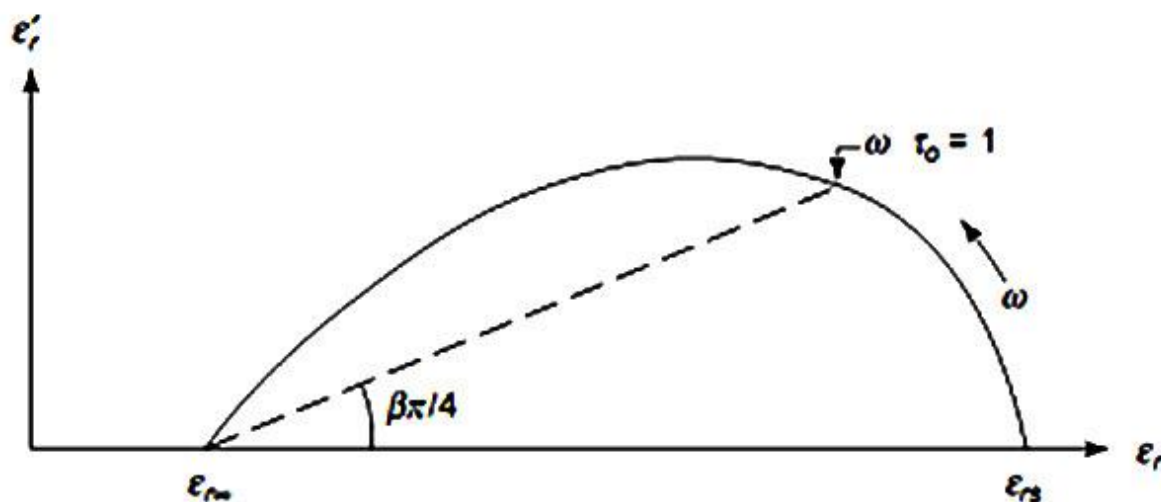
5.19-rasm. Relaksatsiya vaqti taqsimoti.

Avvalgidek egri chiziq ostidagi yuza relaksatsiya mexaniz-miga va relaksatsiya vaqti taqsimot funksiyasiga bog'liq emas. Tajribada kuzatilgan polimerlardagi dielektrik relaksatsiya jarayonini boshqacha ifodalash usulini Gavrileak va Negamilar chastotalar sohasi uchun taklif etishdi:

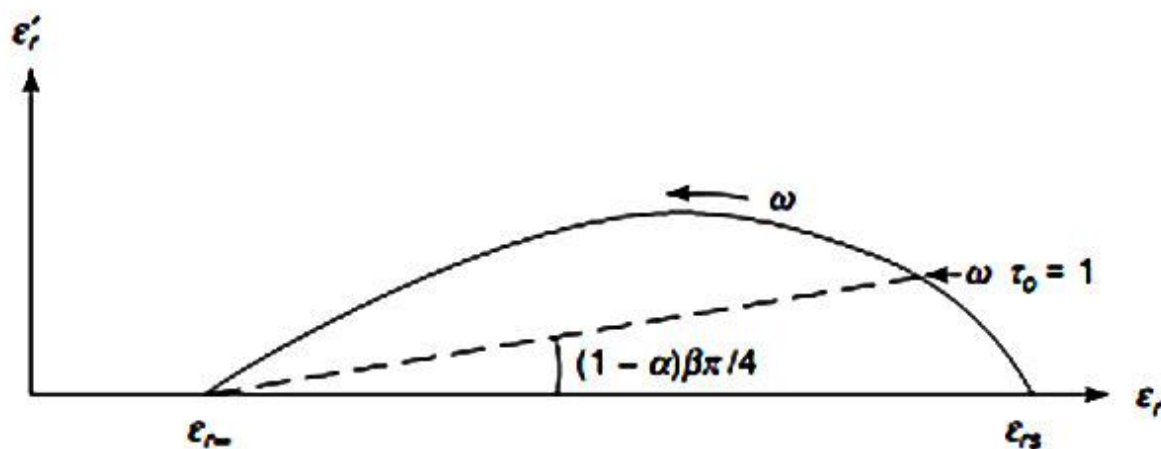
$$\chi^*(\omega) = \chi_{\infty} + (\chi_s - \chi_{\infty}) \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha}]^{\gamma}}$$

bu yerda χ_{∞} va χ_s qabul qiluvchanlikni yuqori va past chastotali chegarasi, τ_{HN} — xarakterli relaksatsiya vaqti, α va β 0 bilan 1 orasida yotadigan kattaliklar. Funksiya elementar Debay jarayonlari taxsimoti ko'rinishida matematik tasvirlashi mumkin va u ayniqsa yuqori va past chastotalarda asimptotik bo'lishini yaxshi ifodalab, juda katta chastotalarda dielektrik singdiruvchanlikni mavhum qismi $\omega^{-\alpha\gamma}$ ga proporsional, past chastotalarda $\omega^{-\alpha}$ bo'lishini oldindan ayta oladi. Ko'plab sistemalar uchun bunaqa xarakter umumiy bo'lib, ya'ni universal dielektrik sado tushunchasi paydo bo'lishiga olib keladi. U qattiq materiallarda

elementar Debay jarayonlari superpozitsiyasidan yuzaga kelmasdan, balki ko'p jism o'zaro ta'siridan yuzaga keladi. Debay yarim aylanasi xarakterli buzilishi Devidson va Koul, Gavrilak va Negami tenglamalari uchun quyidagi 5.20-rasmda ko'rsatilgan:



(a)



(b)

5.20-rasm. Yarim aylanani xarakterli buzilishi

Kolraush – Uilyams - Uotts va Gavrilak - Negamilarning yaqinlashishlari tajriba natijalarini ifodalash uchun qulay bo'lib, ularni afzalligini bildirsada, ular relaksatsiya jarayonlari mexanizmini tushuntirib bera olmaydi. Bu yaqinlashishlar vaqtli va chastotali sohadan mos holda chiqib keladi va ular analitik tarzda

biridan ikkinchisiga almashtirib o'tishga imkon bermaydi. Lekin ularni ekvivalentligi sonli usullar bilan yechishda isbotlangan.

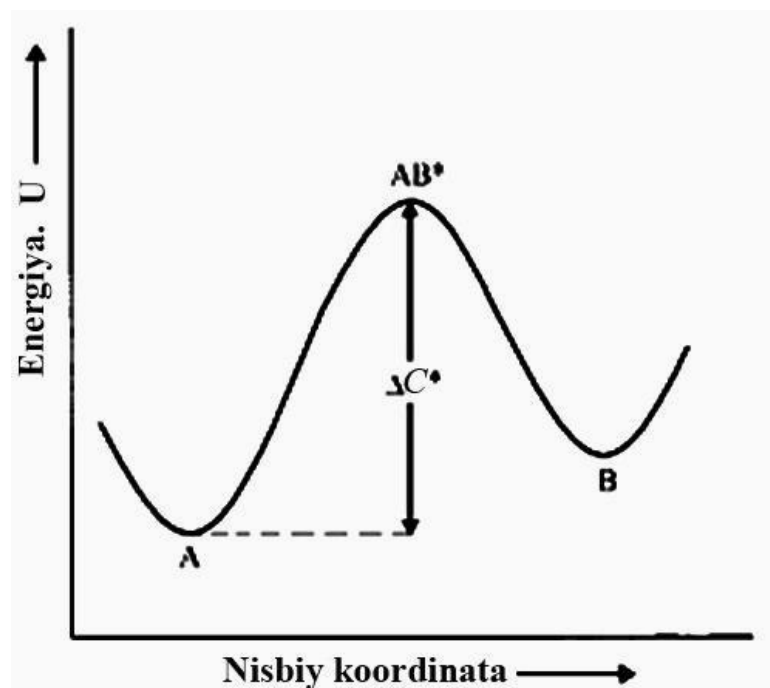
5.13. Dipol relaksatsiyasining termik faollashishi

Dipol relaksatsiyasi jarayonlarini to'la tushinish uchun yanada chuqurlashgan molekula modeli zarur. Bunday modellar yetarlicha ko'p taklif etilgan. Biz ulardan polimerlar xossasini yozishda yaraydigan va shu bilan birga jarayonni asosiy chizgilarini tushunish uchun yaxshi baza sifatida namoyon bo'lgan ikkitasi bilan chegaralanamiz. Dastlab ixtiyoriy kinetik jarayonlarni energetik to'siqdan termik faollashish kabi amalda haroratga bog'lanishini ifodalay oladigan modelga murojaat etamiz. Modelda sistemani ikkita A va B holati ko'rib o'tiladi. Ular ΔU^* balandlikka ega energetik to'siq bilan ajratilgan, relaksatsiya tezligini hisoblash, bu A dan B ga o'tishni aniqlashdan iborat (5.21-rasm). A va B holatni dipol guruhlarini molekula bilan kimyoviy bog'lariga nisbatan ikki yo'nalishi deb qarash mumkin. Reaksiya koordinatasi esa, bog' atrofida burilish burchagi deb qaraladi. Reaksiya tezligi monomolekulyar jarayonlar uchun yozilgan odatdagi tenglamaga bo'ysunadi:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A.$$

Bu yerda C_A — dipollarni A holatdagi konsentratsiyasi. k_A —reaksiya tezligi doimiysi. Ko'rinib turibdiki, A holatdan B holatga o'tish uchun molekula to'siqni yengishga teng qo'shimcha ΔU^* energiyaga ega bo'lishi kerak. Boltsman statistikasi bilan ma'lumki, berilgan molekulani ΔU^* energiyadan katta energiyaga ega bo'lish ehtimoli $e^{-\frac{\Delta U^*}{kT}}$ ga tog'ri proporsional. Bu yerda k — Boltsman doimiysi, unda tezlik doimiysi k_A quyidagicha bo'ladi:

$$k_A = A e^{-\frac{\Delta U^*}{kT}}.$$



5.21-rasm. Termik faollashgan jarayon uchun potensial energiya diagrammasi.

Bu yerda A – haroratga kuchsiz bog’langan konstanta yoki funksiya. ΔU^* faollashish energiyasi. Relaksatsiya vaqtini birinchi yaqinlashishda $\frac{1}{k_A}$ bilan tenglash mumkin, unda

$$\ln \tau = \Delta U^* / kT + \text{const},$$

bu tenglama Arrenius qonunini variantidir. $\ln \tau$ ni $1/T$ ga bog’lanishi tog’ri chiziq ko’rinishida bo’lib, og’ish kattaligi faollashish energiyasi qiymati bilan aniqlanadi. Reaksiyaning mutloq tezligini hisoblash uchun o’tish holatlari nazariyasidan foydalanish mumkin. Bu nazariyaga ko’ra, reaksiyaning oraliq holatlari, ya’ni potensial energiya bog’lanishi egri chizig’ida maksimumga, ya’ni cho’qqiga mos keladigan va AB^* o’tish holatlari deb yuritiladigan holatlarni metastabil holatlar deb qaraladi va ularni muvozanatli konsentratsiyasi statistik mexanikani holatlar bo’yicha yig’indisi yordamida hisoblanishi mumkin. Statistik yig’indi molekulalari butun, mumkin bo’lgan energetik holatlar bo’yicha taqsimotini va sistemani yarim energiyasini bildiradi. Uni ko’paytuvchilarni mustaqil erkinlik darajalari bo’yicha yoyish mumkin. Statistik yig’indi o’tish

holatlari uchun bir qiymatli emas, chunki maxsus erkinlik darajasi – potensial to'siq orqali yoki reaksiya koordinatasi bo'ylab tebranishlar bor. Bu sekin tebranishlar chastotasi oxirgi holatga o'tish holatlari tezligini aniqlaydi (qaytaruvchi kuchni manfiy koeffitsiyenti). Bundan kelib chiqib, $k_A = K^*V$. Bu yerda K^* – o'tish holati uchun kimyoviy muvozanat doimiysi, $K^* = \frac{C_{AB}}{C_A}$, bu yerda C_{AB} – o'tish holatidagi dipollar konsentratsiyasi. Muvozanat holatda energiya minimumligi tamoyilidan foydalanib $K^* = e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$ ga ega bo'lamiz. ΔG^* o'tish holatiga o'tgandagi molli ozod energiyasini o'zgarishi. R – gaz doimiysi. Eyring faraziga ko'ra, reaksiya koordinatasi bo'ylab tebranishlarga olib keluvchi erkinlik darajasi uchun $\frac{kT}{h\nu}$ statistik yig'indini ajratib olish mumkin. Chunki, bu faqat faollashgan molekulalar uchungina tegishli. Shuning uchun

$$K^* = \left(\frac{kT}{h\nu}\right) e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}.$$

Bu yerda h – Plank doimiysi, $k_A = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$ bulardan

$$\tau = \frac{1}{k_A} = \left(\frac{h}{kT}\right) e^{\frac{\Delta G^*}{RT}} = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\frac{\Delta S^*}{RT}} \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\frac{\Delta H^*}{RT}}.$$

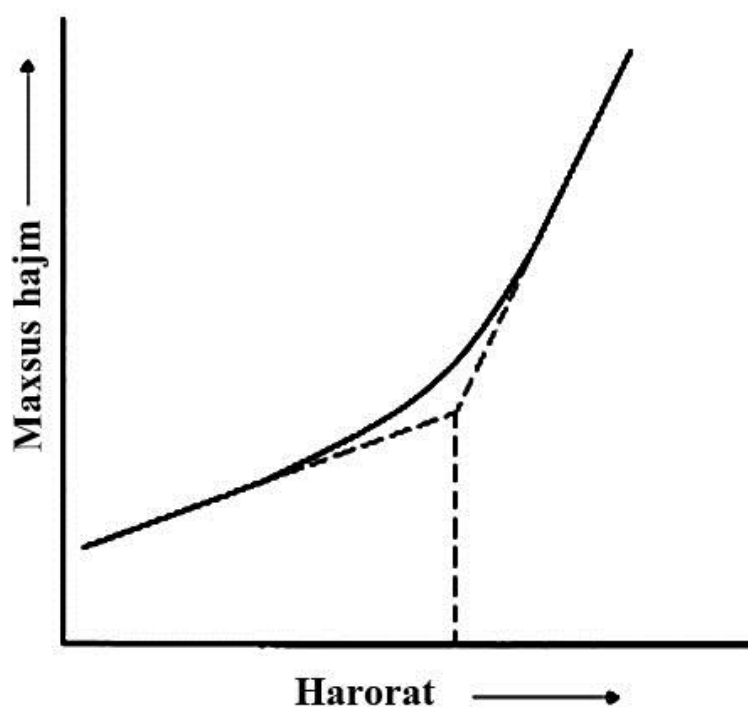
Bu yerda ΔS^* – mol entropiya. ΔH^* – mol faollashish entalpiyasi. Ko'ramizki, eksponenta oldidagi ko'paytuvchi haroratga bog'liq, lekin relaksatsiya vaqtini haroratga bog'lanishi eksponenta ko'paytuvchisi bilan aniqlanadi. Entropiyali ko'paytuvchilarni hisobga olmasdan xona haroratida $\tau \approx 10^{12} e^{\frac{\Delta H^*}{RT}}$ ga ega bo'lamiz.

5.14. Polimerlarda kooperativ dipol relaksatsiyasi

Amorf va qisman kristallangan polimerlarni farqlanuvchi tomoni, ularda shishasimon holatga o'tishni mavjud bo'lishidir. Past haroratlarda ko'plab plastiklar qattiq va mo'rt bo'lib

qoladilar, yuqori haroratlarda esa ular kauchukni yoki terini eslatib katta bukiluvchanlikka va mustahkamlikka ega bo'ladilar. Bir holatdan ikkinchi holatga o'tish, nisbatan kichik harorat oralig'ida ro'y beradi va uni doimiy tezlik bilan uchli ignani botirib ko'rish yoki osongina o'rab ko'rish bilan aniqlash mumkin. Bu o'zgarishlarni birinchi tur fazaviy o'tish deb bo'lmaydi, chunki bunda o'tishning issiqligi yutilmaydi ham chiqarilmaydi ham, zichligi va boshqa xossalari uzilishga uchramaydi, lekin qator xossalarini haroratga bog'liqligi bo'lib ikkinchi tur fazaviy o'tish bo'lishini ko'rsatadi. Shishalanish haroratini, ya'ni bir holatdan ikkinchi holatga o'tish haroratini aniqlash uchun, ya'ni T_g ni – namuna hajmini va haroratini dilatometrda o'zgarishini qayd qilib boriladi va hajmni haroratga bog'lanish grafigidan og'ish o'zgarishi orqali topiladi (5.22-rasm). Shunday qilib topilgan o'tish harorati T_g sovitish tezligiga bog'liq bo'ladi. Masalan, polistrol uchun $T_g = 105^\circ C$ ga teng bo'ladi, agar sovitish gradiyenti $\frac{|grad|}{min}$ ga teng bo'lsa, agar $\frac{|grad|}{kun}$ bo'lsa $T_g = 100^\circ C$.

Odatda shishalanish harorati T_g ni polimerli zanjirlarni segmental harakatchanligini katta o'zgarishga uchrashi bilan bog'lanadi. T_g dan yuqorida segmentlar mikrobrown harakati tufayli yetarlicha harakatchan, tashqi ta'sir ya'ni harorat ta'sirida zanjirlarni katta masshtabdagi qayta qurilishiga olib keladi. Agar T_g dan past harorat bo'lsa, zanjirlar harakatchanligi muzlatilgan bo'ladi. Boshqacha aytganda, T_g – shunday haroratki, bunda molekulalar qayta shakllanayotgan jarayonning xarakterli vaqti, o'lchashlar o'tkazish vaqti bilan tenglasha boshlaydi.



5.22-rasm. Hajm o'zgarishi bo'yicha shishalanishni aniqlash.

Bunda asosiy zanjirga qattiq biriktirilgan doimiy dipollar ozod bo'lishi bilan molekulani harakatchanligi elektr maydonda erkin aylana olish qobiliyatiga ega bo'ladi va o'tish dielektrik kirituvchanlikni anchayin dispersiyasi bilan ro'y beradi. Molekulyar jarayonlar dielektrik relaksatsiyasi vaqtini harorat T_g bilan bog'langan o'zgarishi Arreniusning sodda qonuniga bo'ysunmaydi, ya'ni $\ln \tau$ ni $\frac{1}{T}$ ga bog'lanish egri chiziqli bo'ladi, xuddi harorat pasayishi bilan faollashish energiyasi ortganday. Boshqa xossalari ham o'zini shunday tutadi. Bundan xulosa qilish mumkinki, uzun zanjirli molekulalarni katta masshtabdagi shakllanishi bu kooperativ jarayondir, ya'ni bitta molekula harakati uni qo'shni atomlari harakati bilan bog'liq, o'zi mustaqil emas. Buni ozod hajm termini bilan tushuntirish mumkin. Molekula segmenti burilishi yoki siljishi mumkin bo'lishi uchun uning yonida ozod joy bo'lishi kerak. Ozod joyning bo'lishi o'rtacha ozod hajm V_f orqali molekulyar segment hajmi $V_f = V - V_0$ degan hisob bilan aniqlanadi, bu yerda V segment egallagan hajm, V_0 — zich joylashgan sfera hajmi bo'lib,

taxminan $T = 0$ dagi segment hajmiga teng. Harorat ortishi bilan ozod hajm ortadi, va kauchuk uchun xarakterli bo'lgan yuqori qiymatli hajmiy kengayish koeffitsiyentiga teng bo'ladi. Buni shunday tushunish mumkinki, kovak bilan qo'shimcha energiya bog'langan bo'lib, uning sistemada yuzaga kelishi ehtimoli harorat ortishi bilan Boltsman taqsimotiga ko'ra ortishi kuzatiladi. Past haroratlarda ozod hajm kichik bo'ladi. Kerakli hajmdagi va kerakli joyda kovak hosil bo'lishi molekula harakat omilini cheklaydigan bo'lib qoladi. Segment ko'chishi uchun zarur bo'lgan ozod kritik hajm V_f^* bo'lishida kovaklar birlashishi ehtimolini qarab o'tish ko'rsatadiki, segmentlar ko'chib o'tadigan bo'lishi uchun segmental harakat tezligi r ni ozod hajmga bog'lanishi $r = \text{const} e^{(-V_f^*/V)}$ ko'rinishda bo'lishi kerak.

Endi ikki xil T_1 va T_2 haroratda polimerni segmental harakat tezliklari nisbatini ozod hajmlar mos holda V_{f1} va V_{f2} bo'lgandagi holni ko'rib o'tamiz:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = V_f^* \left(\frac{1}{V_{f1}} - \frac{1}{V_{f2}} \right)$$

Shishalanish holatidagiga nisbatan polimerni kengayishi to'la ozod hajmni ortishiga asoslanadi degan faraz bilan

$$V_{f2} = V_{f1} + \alpha V_1 (T_2 - T_1)$$

tenglikni yozish mumkin. Bu yerda α –shishalanish haroratidan yuqori va pastdagi hajmiy kengayishlari farqi. V_1 T_1 haroratdagi segmental hajm. Bularni oldingi tenglamaga qo'yib, quyidagini olamiz:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \frac{\left(\frac{V_f^*}{V_{f1}} \right) (T_2 - T_1)}{\frac{V_{f1}}{\alpha V_1} + T_2 - T_1}.$$

Bu tenglamani ko'rinishi oldindan ma'lum WLF-Vilyams-Landel-Ferri tenglamasi bilan bir xil bo'lib, u T_g atrofida $T_g = T_1$ bo'lsa ixtiyoriy polimerni mexanik harakatini bog'lar edi (T_g – har bir polimer uchun bir xildagi usul bilan o'lchanadi). Tajriba natijalaridan kelib chiqib

$$V_f^*/V_{fg} \approx 40, \text{ va } V_{fg}/V_1\alpha = 52$$

bu yerda V_{fg} – o'tish nuqtasidagi segmental ozod hajm, bu $V_f \approx$ molekulyar segment o'lchamiga teng, WLF tenglama agar $\frac{r_2}{r_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$ bo'lsa dielektrik xossalarni ifodalashga yaroqli bo'ladi, ya'ni dipol relaksatsiya vaqti segmental harakat o'lchovi deb qaraladi. Relaksatsiya vaqtini haroratga bog'lanishi quyidagicha ko'rinishga ega:

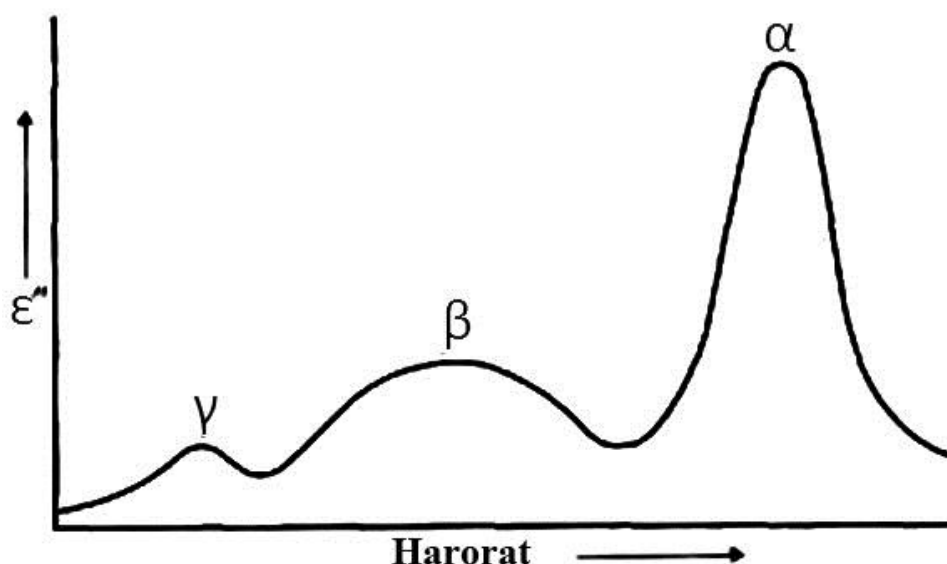
$$\ln a_T = \ln \frac{\tau_T}{\tau_{T_g}} = - \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

Bu yerda C_1 va C_2 – universal doimiylar.

5.15. Qattiq polimerlarda dielektrik relaksatsiya

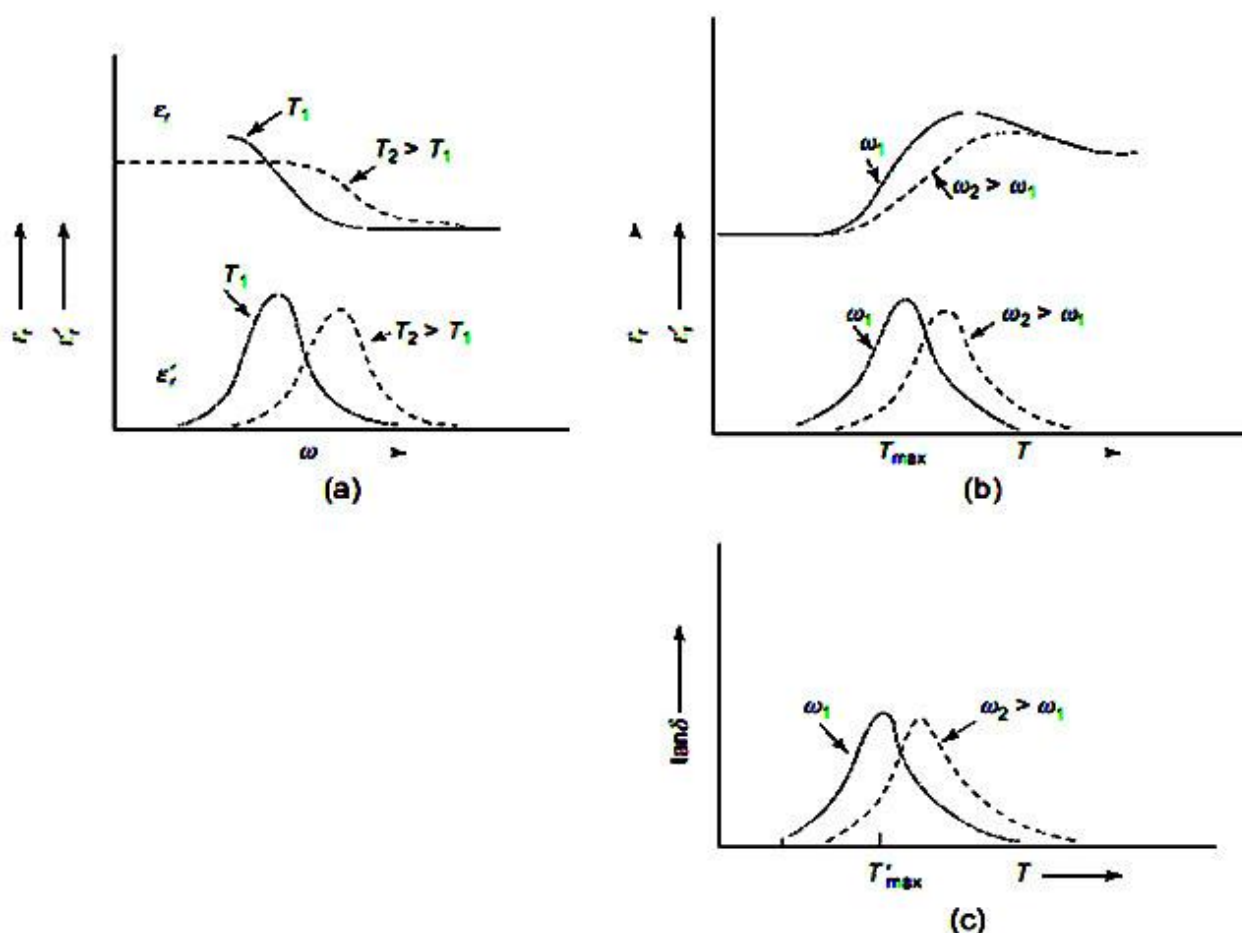
Qattiq polimerlarda odatda molekulyar dipollar yo'nalishi bilan bog'langan va dielektrik faol bo'lgan bir necha aniq ifodalangan relaksatsion jarayonlar bo'ladi. Relaksatsiya jarayonlarining ko'p turiligi, ularning dielektrik isroflarini haroratga bog'liqligida aniq ko'rinadi, ularni o'lchashda bitta ushlab turilgan chastotada o'lchanadi (5.23-rasm). Harorat ortishi bilan sekin asta molekulalarning turli xildagi harakatlari va ular bilan bog'liq dipollar ham faollashadi. Relaksatsiya jarayonlari umumiy holda α, β harflar bilan belgilanadi va yuqori harorat-

lardan boshlash qabul qilingan. Relaksatsion jarayonlarning o'zi mexanik xossalarni dispersiyasiga olib kelishi mumkin, lekin ba'zan molekulyar qayta guruhlanishlar dielektrik xossalarda mexanik xossalarga nisbatan kuchliroq namoyon bo'lishi yoki teskarisi ham bo'lishi mumkin.



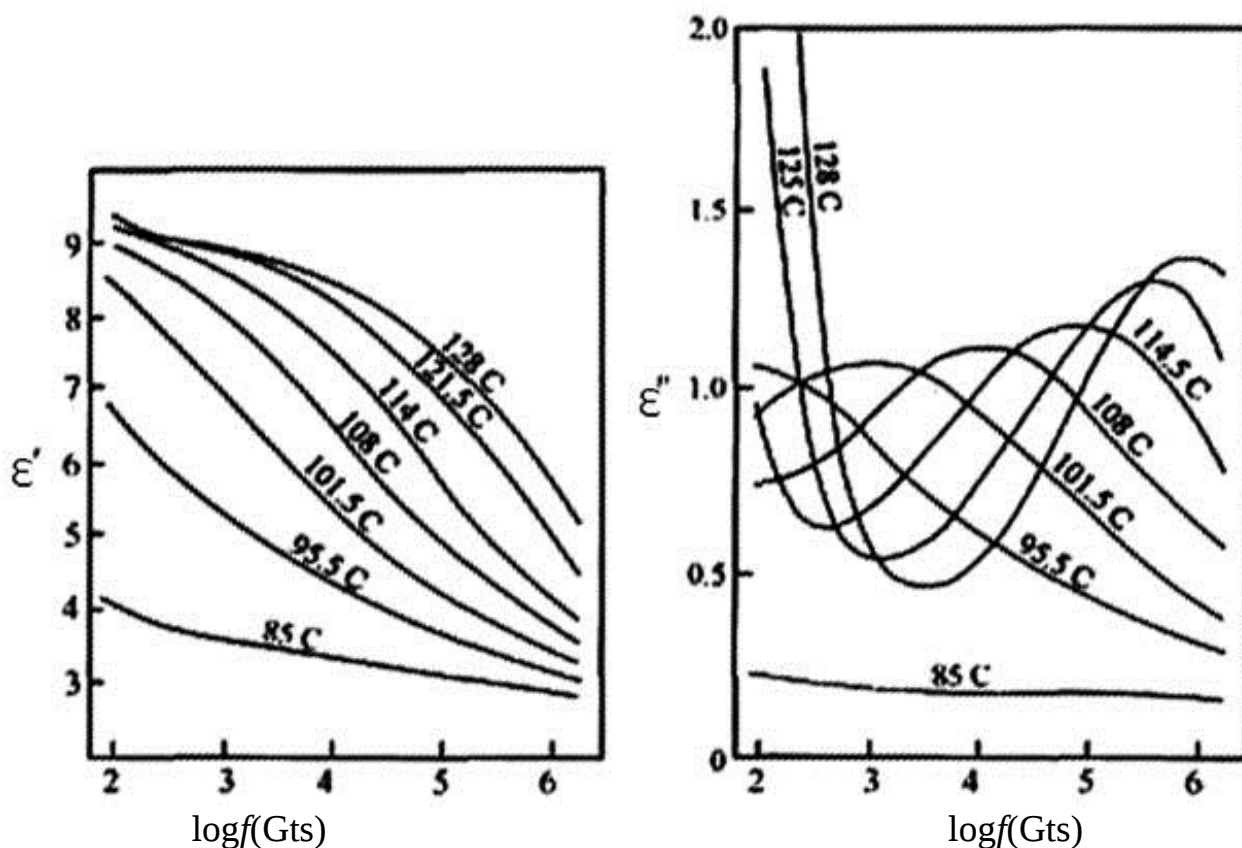
5.23- rasm. Dielektrik isrofni haroratga bog'lanishini sxematik egri chizig'i.

Ba'zi bir polimerlar to'la amorf tuzilmaga ega bo'ladi va ularda faqat bitta faza bo'ladi xolos. Bu holda doimo yuqori haroratli α -jarayon ro'y beradi. U polimer zanjirlarni mikrobroun harakati bilan, yana eng kamida bitta past haroratli jarayon bilan (β, γ va boshqalar) bog'liq. α va β jarayonlarni nisbiy intensivligi β jarayonni cheklangan harakatchanligi beradigan imkoniyat darajasi bilan dipol guruhlarini yo'nalish olish darajasi orqali aniqlanadi. Molekulalarni qayta guruhlanishdagi har bir jarayon, dipol momentlarini ma'lum darajadagi yo'nalish olishi bilan bog'liq. 5.24-rasmda dielektrik kirituvchanlikni va isrofini chastotaviy va haroratga bog'liqliklari harorat va chastota o'zgarganda qanday o'zgarishga uchrashi ko'rsatilgan.



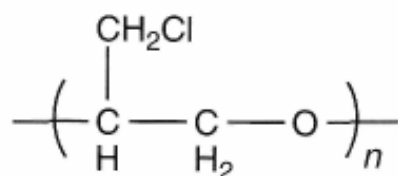
5.24-rasm. Dielektrik kirituvchanlik va isrofning chastotaviy va haroratga bog'liqlilari.

Relaksatsion jarayonlarni yanada chuqurroq ko'rish uchun dielektrik kirituvchanlik va isrofni chastotaga bog'lanishini izotermik rejimda o'lchash talab etiladi, chunki molekulyar harakatchanlik intensivligini va faollashish relaksatsiya vaqtini turli relaksatsion jarayonlar uchun solishtirish mumkin bo'lishini ta'minlash kerak. ϵ' va ϵ'' kattaliklarni $\ln f$ bog'lanishini ko'rinishi 5.25-rasmda ko'rsatilgan. Bunga o'xshash bog'lanishlarni juda to'g'ri bo'lmasa ham dielektrik spektrlar deb yuritiladi. Bunday o'zgarishlar seriyasi yordamida individual jarayonlar relaksatsiya vaqtini haroratga bog'lanishini olish mumkin.



5.25-rasm. Polivinilxloridni α jarayoni sohasida dielektrik relaksatsiya bog'lanishi.

Amorf polimerlarda yuqori chastotali β, γ cho'qqilar juda kengki, hatto relaksatsiya vaqtini haroratga bog'lanishi chiziqli bo'lishiga qaramay, yarim balandlikdagi kenglik bir necha o'nli darajaga yetadi (Debay jarayoni uchun). Bu relaksatsiya jarayonini nokooperativ mexanizmga egaligini ko'rsatadi. Poliepixlorgidrinda β relaksatsiya uchun



Qutbli $-\text{CH}_2\text{Cl}$ guruhlarini $\text{C}-\text{C}$ bog' atrofida polimerni asosiy zanjiri bilan birgalikda aylanishiga daxldor Arrenius bog'lanishi kuzatiladi.

β – relaksatsiya uchun faollashish energiyasini uncha katta bo'lmagan qiymatlari xarakterli bo'lib, u quyidagi jadvalda keltirilgan.

5.2-jadval

Qattiq holatdagi qator polimerlar β – relaksatsiya jarayonining faollanish energiyasi

Polimer	ΔH (kJ / mol)
Polimetilmetakrilat	84
Poliepixlorgidrin	35
Polivinilxlorid	63
Polivinilatsetat	42
Poli-4- xlotsiklogeksilmetakrilat	48

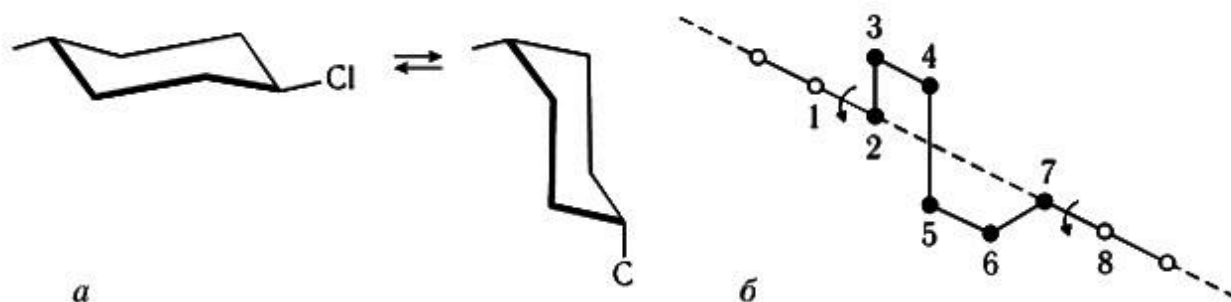
Bu jarayonni asosiy mexanizmlari:

a. C – C bog' atrofida yon guruhlarini aylanishi. Tushunush uchun eng sodda mexanizm uncha katta bo'lmagan guruh bilan bog'langan bo'lishi mumkin. Masalan, CH_2Cl yoki katta o'lchamli yon zanjir bilan, masalan, $-COOC_2H_5$.

b. Konformatsion to'ntarilish sikli. Tipik misol – siklogeksil guruh. Bir konformatsiyadagi kreslo ikkinchisiga o'tishida qutbli almashuvchilar yo'nalishini o'zgartiradi (5.26- rasm (a)).

c. Segment asosiy zanjirini lokal harakati. Asosiy zanjirda cheklangan, lokal harakatlari tez uchraydi. Bu ehtimol, polivinilxloriddagi β – jarayonni sababchisi bo'lishi ham mumkin. Chunki, polivinilxloridda qutbli xlorid guruh polimerining asosiy zanjiri bilan bevosita bog'langan va unga bog'liq bo'lmagan holda harakatlana olmaydi. Shunday mexanizm to'rtta va undan ortiq CH_2 qismlarni ketma-ketlik hollari uchun xarakterli hisoblanadi va tirsakli val turidagi ikkita C – C collinear bog' atrofida aylanishi bilan tushuntiriladi. Eng kichik

zanjir fragmenti $(CH_2)_n$, zanjirni qolgan qismlariga bog'liq bo'lmay aylanishga olib keladigani bu $(CH_2)_4$ (5.26- rasm).

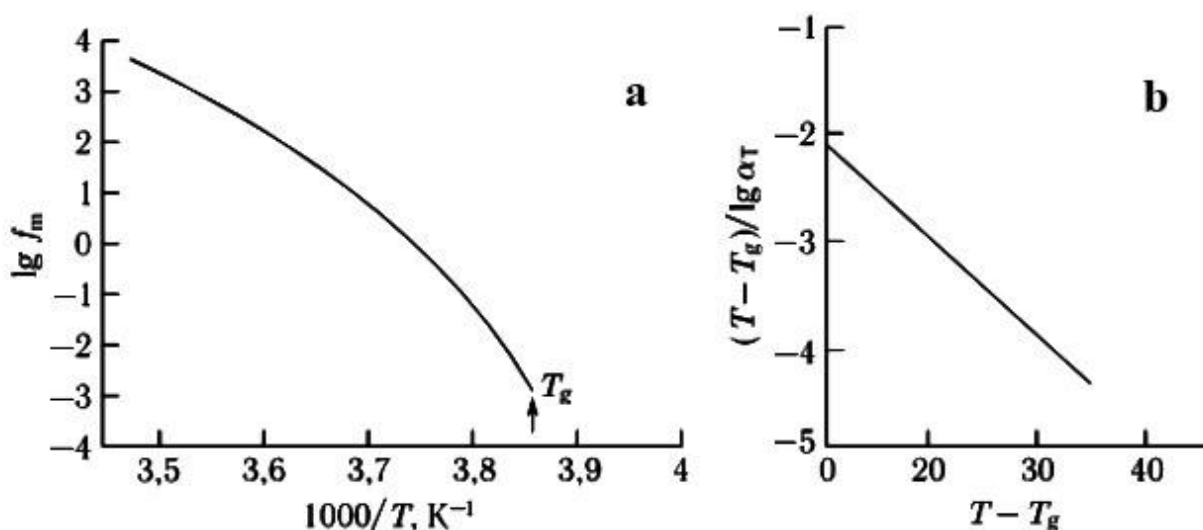


5.26- rasm. Relaksatsiyaning molekulyar mexanizmlari: (a) Xlortsiklogeksanda konformatsion to'ldirilish, (b) Polietilinda tirsakli val turidagi aylanish.

Amorf polimer uchun relaksatsion jarayon $\alpha(T_g)$ cho'qqisi uchun odatda β cho'qqidan ancha tor bo'lsa ham, Debay jarayonidan anchagina keng bo'ladi. α – jarayonni haroratga bog'lanishi shunga o'xshash ancha kuchli va u katta masshtabli harakat uchun katta faollashish energiya zarurligini ko'rsatadi. Arreniusni $\alpha(T_g)$ bog'lanishni egrilanishi poliepihlorgidrin misolida 5.27-(a) rasmda keltirilgan. Yuqori haroratlarda bog'lanish to'g'ri chiziqqa yaqin, va faollashish energiyasi (ΔH^*) 190 kJ/mol (0 dan 6 $^{\circ}\text{C}$), past haroratlarda T_g ga yaqinlashayotgan paytda (ΔH^*) tez ortadi (430 kJ/mol -20°C da). 5.27-(b) rasm WLF koordinatalarda ularni chiziqli ekanini ko'rsatadi. U α mexanizmli jarayonda T_g atrofida ozod hajmni hal etuvchi rolini ko'rsatadi. Bir qancha polimerlarda faollashish energiyasi kattaligi uchun α jarayon β jarayonga yaqin turadi. Natijada α va β cho'qqilar bir-biriga qo'shib ketadi. Agar yuqori bosim ostida α jarayonni ozod hajm kamayishi evaziga kamaytirib, o'lchashlar o'tkazilsa, cho'qqilarni ajratib olish mumkin.

Shishalanish harorati va mos holda dielektrik relaksatsiya vaqtini ko'p hollarda molekula tuzilmasi belgilaydi. Masalan, hajmiy yon guruhlar polimer zanjirlarni zich joylashishiga

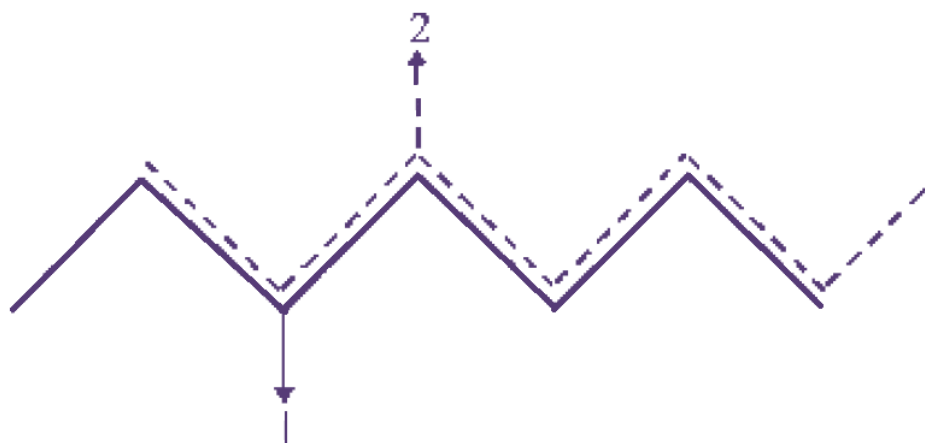
to'sqinlik qilib T_g ni kamaytirishi mumkin va aksincha. Shishalanish harorati plastifikatorlar qo'shilishi evaziga ortishi ham mumkin.



5.27- rasm. Poliepixlorgidrinida α relaksatsiya jarayonini haroratga bog'lanishi. (a) – arreniusli bog'lanish, (b) – o'shani WLF koordinatalardagisi.

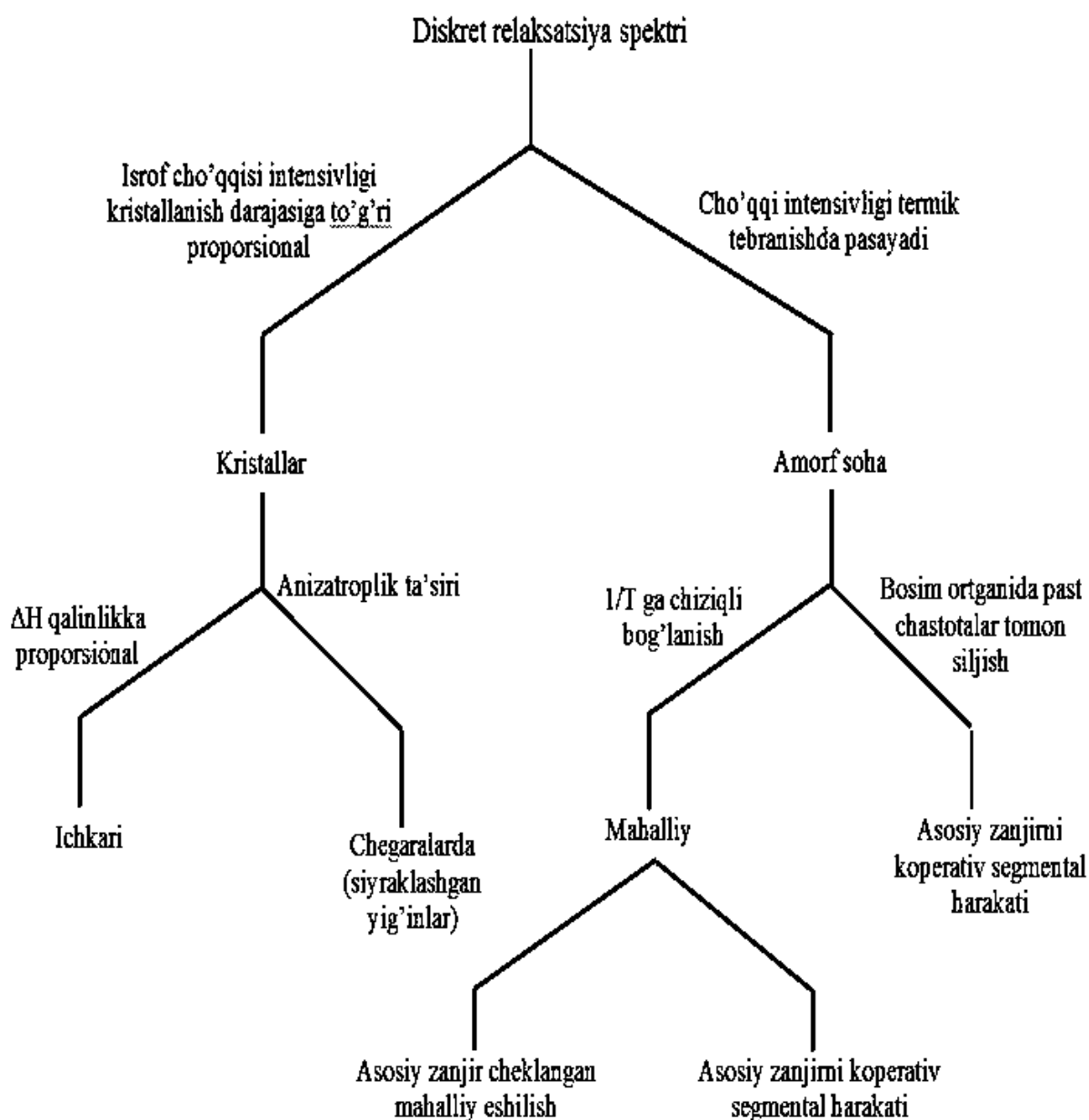
Polimerda qutbli guruhlar bo'lmasa molekulalarning qayta guruhlanishi bo'lganda ham dielektrik relaksatsiya juda kuchsiz namoyon bo'ladi. Bunday holda dielektrik effektlar sistemasini boshqa xususiyatlarga ta'sir etmaydigan darajada ozroq qutbli guruhlar kiritilib, sun'iy ravishda orttiriladi. Bu usul katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgan polietilenga qo'llanadi. Bu qutbsiz polimerda dielektrik relaksatsiya kuchsiz bo'ladi, lekin materialni ozgina oksidlansa, masalan, havo muhitida maydalansa, bir qism $>CH_2$ guruhni qutbli $>C=O$ guruhga o'tkazadi va ular osongina polietilenni kristall panjarasiga terilib oladilar. U holda molekulyar relaksatsiya jarayonlari dielektrik usullar bilan tadqiq etilishi mumkin, bu esa juda muhim, chunki uni chastota diapazoni boshqa usullarga qaraganda ancha keng. Qutbsiz polimerlarda ba'zi bir molekulyar jarayonlar favqulotda namoyon bo'lib qolishi mumkin. Bunda polimer zanjirlar harakati ta'sirida uncha katta bo'lmagan aralashma molekulalarini siljitib qolishi va ular orasida ionli va qutbli molekula bor bo'lishi mumkin. Shunday qilib, ozgina qutbli aralashma kiritish bilan qutbsiz polimerlarni

ma'lum chastota diapazonida keskin dielektrik isrofni orttirib yuborishiga olib kelar ekan. Qisman kristallangan polimerlarda, kristall va amorf faza mavjud bo'lib, relaksatsion spektr xarakteri ancha murakkab ko'rinishga ega bo'ladi. Aynan amorf sohada yo'nalish olish jarayonlarida kristall sohaga va fazalar chegarasigagina daxldor qo'shimchalar ham mavjud. Polimerning kristallanish darajasini o'zgartirish bilan aniq bir cho'qqini amorf yoki kristall faza bilan bog'lashga erishish mumkin. Masalan, erigan moddani keskin sovutish bilan kristallanish pasayadi va u amorf fazada relaksatsion jarayonlar intensivligini oshiradi. Poli-eten turidagi polimerlar kristallarida, makromolekulalar cho'zilgan zigzagsimon konformatsiyaga ega bo'ladi, zanjirlar qo'shnilariga nisbatan pog'onasimon joylashadi. Agar zanjirda mahkamlangan qutbli guruh bo'lsa, aytish mumkinki, tashqi maydon u zanjirni o'qi atrofida burishga intiladi, bu kuchning kattaligi dipol moment yo'nalishi va tashqi maydon yo'nalishi orasidagi burchakka bog'liq bo'ladi. Kristalda qo'shni zanjirlardan itarishish kuchi har ikki muvozanat holatlar orasida 180^0 ga burilishni o'z ichiga olgan aylanishni va transilyatsiya siljishini ham cheklaydi:



Bu modelda molekulalar xuddi qattiq sterjenga o'xshash buriladi, shuning uchun yo'nalish olish jarayonini faollashish energiyasi burilishda ishtirok etayotgan zanjir uzunligiga to'g'ri proporsional. Bunday modelni to'g'ri ekani parafindagi ketonlar dipol relaksatsiyasi misolida tekshirilgan. Keton zanjirining uzunligi parafin kristalli qalinligidan kichik bo'lganda, ya'ni

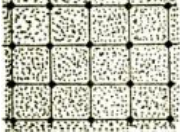
aylanuvchi zanjirlar oxiridagi cheklovlarni e'tiborga olmasa ham bo'ladigan holda ko'rilgan. Tajriba natijalari faollashish energiyasini qutbli zanjir uzunligiga bog'liqligini tasdiqladi. Uzun zanjirli polimerlar uchun zanjirni to'g'ridan-to'g'ri aylanishini ko'rsatadigan dalillar kristallda relaksatsiya intensivligini tashqi maydonga nisbatan zanjir o'qini yo'nalishiga bo'g'lanishi haqidagi ma'lumotlar orqali olingan. Ko'rinadiki, maydonga parallel aylanish zanjirlari relaksatsiyaga ulush qo'shmaydi va tajribalar shunday shaklda yo'nalishga ega zanjirlar uchun kristallarda juda kuchsiz relaksatsion cho'qqini borligini ko'rsatadi. Agar kristall chegarasida zanjirlar yig'masi ozod bo'lsa, zanjir qismlari aylanishi kristallda tashqaridan cheklashlarni sezmaydi. Shuning uchun relaksatsiya jarayonini faollashish energiyasi kristall qalinligiga to'g'ri proporsionalligini kutish mumkin (c o'q yo'nalishida). Uzun zanjirlar uchun qattiq mustahkam sterjen modelidan chetlashishni, ya'ni eshilishni ham e'tiborga olish kerak. Ancha chuqurlashtirilgan modellar ko'rsatadiki, zanjir uzunligi 60-120 uglerod atomlaridan ortib ketsa eshilish ro'y beradi. Bunda faollashish energiyasi o'zgarishi to'xtaydi. Dielektrik isrof maksimumi esa (berilgan chastotada) zanjir uzunligiga bog'lanish grafigida tekis o'zgarishga o'tadi. Shunday nuqtai nazarning to'g'riligini uncha ko'p bo'lmasada mavjud eksperiment natijalari ko'rsatadi. Polimerlar dielektrik relaksatsiyasi spektrlari xarakteri tarmoqlanishlar mavjudligini murakkablashtiradi. Ular tarmoqlanish nuqtasida molekulyar harakat bilan bog'liq bo'lgan aniq ko'rinishdagi relaksatsiya jarayonini yuzaga keltiradi. Shuningdek, ulanishlar borligi ham ba'zi bir molekulyar harakatlarni ancha cheklaydi. Qattiq polimerlarda relaksatsion jarayonlarni umumlashgan chizmasi quyida keltirilgan.



5.16. Polimerli KMning dielektrik xossalari

Polimerli KMning dielektrik kirituvchanligi va o'tkazuvchanligini hisoblash uchun ko'plab emperik va yarim emperik formulalar taklif etilgan, ulardan ba'zilarini quyidagi 5.3-jadvalda keltirilgan.

5.3-jadval

Model	σ_m	ε_m
	$\sigma_c = \sigma_2 \left\{ 1 + \frac{\left[(2\sigma_2 + \sigma_1) / (\sigma_1 - \sigma_2) - 2\nu_1 \right] - 0.525 \left[3(\sigma_1 - \sigma_2) / (4\sigma_2 + 3\sigma_1) \right]^{10/3} \nu_1}{\left[(2\sigma_2 + \sigma_1) / (\sigma_1 - \sigma_2) + \nu_1 \right] - 0.525 \left[3(\sigma_1 - \sigma_2) / (4\sigma_2 + 3\sigma_1) \right]^{10/3} \nu_1} \right\}$	-
	$\sigma_c = (\nu_1 / \sigma_1 + \nu_2 / \sigma_2)^{-1}$	$\varepsilon_c = \nu_1 \varepsilon_1 + \nu_2 \varepsilon_2$
	$\sigma_c = \nu_1 \sigma_1 + \nu_2 \sigma_2$	$\varepsilon_c = (\nu_1 / \varepsilon_1 + \nu_2 / \varepsilon_2)^2$
	$\sigma_c = \sigma_2 \left(1 + \frac{2\sigma_2 + \sigma_1 + 2\nu_1(\sigma_1 - \sigma_2)}{2\sigma_2 + \sigma_1 - 2\nu_1(\sigma_1 - \sigma_2)} \right)$	-
	$\sigma_c = \frac{1}{4} \left[\frac{(3\nu_2 - 1)\sigma_2 + (3\nu_1 - 1)\sigma_1 + \left[[(3\nu_2 - 1)\sigma_2 + (3\nu_1 - 1)\sigma_1]^2 \right] + 8\sigma_1\sigma_2}{\left[[(3\nu_2 - 1)\sigma_2 + (3\nu_1 - 1)\sigma_1]^2 \right] + 8\sigma_1\sigma_2} \right]^{\frac{1}{2}}$	$\varepsilon_c = \frac{1}{4} \left[\frac{3(\nu_1 \varepsilon_1 + \nu_2 \varepsilon_2) - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \left[[3(\nu_1 \varepsilon_1 + \nu_2 \varepsilon_2) - \varepsilon_1 - \varepsilon_1]^2 \right] + 8\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\left[[3(\nu_1 \varepsilon_1 + \nu_2 \varepsilon_2) - \varepsilon_1 - \varepsilon_1]^2 \right] + 8\varepsilon_1 \varepsilon_2} \right]^{\frac{1}{2}}$
	$\sigma_c = \sigma_2 \left(1 + \frac{\nu_1}{\frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} + \frac{\nu_2}{3\sigma_2}} \right)$	-
	$\sigma_c = \sigma_1 \left(1 + \frac{\nu_2}{\frac{1}{\sigma_2 - \sigma_1} + \frac{\nu_2}{3\sigma_1}} \right)$	-

 — σ_1 — o'tkazuvchanlikka, ε_1 — dielektrik kirituvchanlikka va ν_1 — hajmiy ulushga ega to'ldiruvchi.  — bog'lovchi matritsa σ_2, ε_2 va hajmiy ulushi $\nu_2 = 1 - \nu_1$

Aralashma turi	Zarra shakli	Hisoblash uchun formula
Qatlamli plastiklar	Plastinalar	
	a) elektr maydon plastina chegarasi bo'limiga parallel	$\varepsilon = \varepsilon_1 g_1 + \varepsilon_2 g_2$
	b) elektr maydon plastina chegarasi bo'limiga perpendikulyar	$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{g_1}{\varepsilon_1} + \frac{g_2}{\varepsilon_2}$
Tolalari bir o'qqa yo'nalgan shisha tolali materiallar	Silindr	
	a) silindr o'qiga elektr maydoni parallel	$\varepsilon = \varepsilon_1 g_1 + \varepsilon_2 g_2$
	b) silindr o'qiga elektr maydoni perpendikulyar	$\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + \varepsilon_2} = g_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$
Matrik aralashma	Sfera	$g_1 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{\varepsilon_1 + \varepsilon} + g_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{\varepsilon_2 + \varepsilon} = 0$ $\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} = g_1 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)}$ $\frac{\varepsilon - \varepsilon_2}{3\varepsilon_2} = g_1 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)}$
Statistik aralashma	Sfera	$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} = g_2 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_2} \right)^{1/3}$ $g_1 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_2)}{(\varepsilon + 2\varepsilon_2)} + g_2 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon)} = 0$
	Plastina	$\varepsilon^2 = \frac{2(\varepsilon_1 g_1 + \varepsilon_2 g_2) - \varepsilon}{\frac{\varepsilon_1}{g_1} + \frac{\varepsilon_2}{g_2}}$
	Sterjen	$5\varepsilon^3 + (5\varepsilon_p - 4\varepsilon_p)\varepsilon^2 - (g_1\varepsilon_1^2 + 4\varepsilon_1\varepsilon_2 + g_2\varepsilon_2^2)\varepsilon - \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_p = 0$ bundan $\frac{1}{\varepsilon_p} = \frac{g_1}{\varepsilon_1} + \frac{g_2}{\varepsilon_2}; \frac{1}{\varepsilon_p} = \frac{g_1}{\varepsilon_2} + \frac{g_2}{\varepsilon_1}$

Bu yerda θ_1 va θ_2 fazalar hajmiy ulushi.

Ularni qo'llanishlari chegaralangan bo'lishiga qaramay bu tenglamalar yordamida olinayotgan KM dielektrik xarakteristikalarini baholash va oldindan aytish mumkin.

5.17. Fazalararo qutblanish

Kompozit materialda bir jinssizlik va kirishmalar ikkinchi faza ko'rinishida bo'ladi. Dielektrik material bir jinssizligi bilan bog'liq dielektrik xossalarni o'zgarishiga odatda Maksvel-Vagner effekti deyiladi, chunki ular bu hodisalar nazariyasini birinchi ishlab chiqqanlar.

Namuna bilan tutashish to'la bo'lmaganda elektrodalarda tez-tez murakkablashuv yuzaga keladi, zaryadsizlangan ionlar kerakmas chegaraviy qatlamlar hosil qilishi ham mumkin. Bunday anomal effektlarni e'tiborga olish muhim. Agar ularni e'tiborga olinmasa, batamom noto'g'ri natijalarga olib kelishi ham mumkin.

Maksvell - Vagner effekti. Qattiq dielektrlarda ko'p uchraydigan bir jinssizliklar ularda bo'shliq yoki darzlarni bo'lishidir. Bunda dielektrik kirituvchanlik undagi havo saqlagan hajmga va uni taqsimotiga bog'liq holda kamayadi. Izolyatorda elektr o'tkazuvchan materialdan to'ldiruvchilar (masalan metal zarrasi yoki suv tomchisi) bo'lganda juda katta effektlar ro'y beradi. Bunday materiallar o'zini uch o'lchamli setka kabi tutadi va ularda chastotaga bog'liq holda dielektrik kirituvchanlikka qo'shiladigan ulushni hamda izolyatsiyalangan o'tkazuvchan sohada yuzaga kelgan tok isrofini oldindan aytish mumkin. Maksvell dielektrikdagi birjinssizliklarni xususiy holda qaragan bo'lsada, uning nazariy xulosalari juda muhim. U σ_1, σ_2 elektr o'tkazuvchanlikka, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ dielektrik kirituvchanlikka ega har xil materialdan iborat ikki qatlamli namunaga elektr maydon ta'sirini o'rgandi. Natijalardan kelib chiqdiki, ikki qatlam chegarasida vaqt o'tishi bilan $\varepsilon_1 \sigma_2 \neq \varepsilon_2 \sigma_1$ - shart bajarilganda zaryadlar

to'planishi ro'y beradi. Vagner elektr o'tkazuvchan kirishmalari bo'lgan izolyatorning amaliy masalalarini taxminiy yechimini olishga muvofiq bo'ldi. Uning modelida kirishmalar (ε_2' - dielektrik kirituvchanlik, σ_2 - elektr o'tkazuvchanlik) kichik radiusli sfera ko'rinishida mavjud bo'lib (hajmiy ulushi f), u dielektrik matritsada tarqalgan bo'ladi (unda dielektrik kirituvchanligi ε_1' va hisobga olmasa ham bo'ladigan darajada oz elektr o'tkazuvchanlik bo'lgan). Natijada kompozitni kompleks dielektrik kirituvchanligini haqiqiy va mavhum qismlari uchun quyidagi tenglamalar taklif etildi.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty' = \left(1 + \frac{k}{1 + \omega^2 \tau^2}\right); \quad \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_\infty' k \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

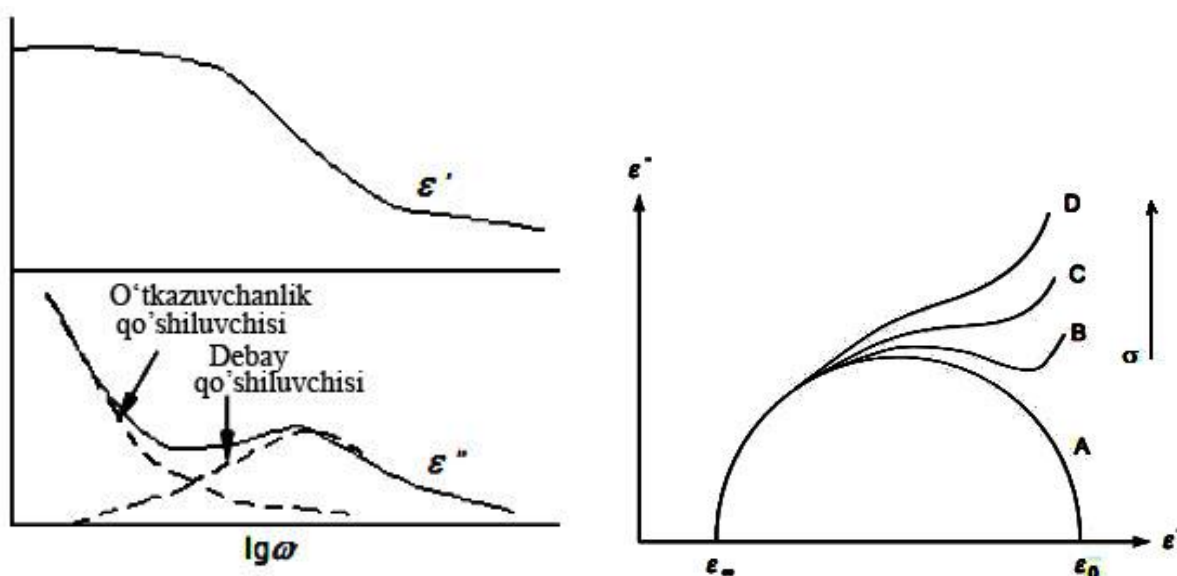
$$\varepsilon_1' \left[1 + \frac{3f(\varepsilon_2' - \varepsilon_1')}{2\varepsilon_1' + \varepsilon_2'}\right]; \quad k = \frac{9f\varepsilon_1'}{2\varepsilon_1' + \varepsilon_2'}; \quad \tau = \frac{\varepsilon_0(2\varepsilon_1' + \varepsilon_2')}{\sigma_2}$$

Bu tenglamalarni Debay tenglamasi bilan taqqoslab, ko'rish mumkinki, kompozitda shakli bo'yicha dipollar yo'nalish olishi bilan bog'liq jarayondan farq qilmaydigan dielektrik relaksatsiya jarayoni yuzaga keladi. Tenglamalardan kelib chiqadiki, relaksatsiya vaqti sfera materiali elektr o'tkazuvchanligi ortishi bilan kamayadi. $\operatorname{tg} \delta$ cho'qqisi esa, radiochastotalar tomon siljiydi. Masalan, $\varepsilon_1' = \varepsilon_2' = 4$ va $\sigma_2 = 10^{-4} \text{ Om}^{-1} \text{ m}^{-1}$ da relaksatsiya vaqti 1 mks ga teng. Bu effektni osongina dipol yo'nalishi ulushi deb adashish ham mumkin. Shuning uchun elektr o'tkazuvchan qo'shilmalar borligiga shubha bo'lsa, dielektrik relaksatsiyasi vaqtini talqin qilishda diqqat bilan yondashish kerak. Sillars elektr o'tkazuvchan qo'shilmalar shaklining ta'sirini o'rgandi. Agar qo'shilmalar cho'ziq va maydon yo'nalishida bo'lsa, dielektrik isrof cho'qqisi intensivligi ortadi, uning o'rni esa past chastotalar tomon siljiydi. Modelli sistemalar yordamida olingan

tajriba natijalari nazariy xulosalarni isbotladilar. KMda oraliqdan o'tuvchan to'g'ri o'tkazuvchanlik (сквозной) borligida Debay tenglamasi quyida-gicha ko'rinishda bo'ladi.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\sigma}{\omega}$$

5.28-rasmda ε' va ε'' kattaliklarni chastotaviy bog'lanishlari qanday o'zgarishi ko'rsatilgan. Shuningdek Koul - Koul oraliq o'tish o'tkazuvchanligi borligidagi diagrammasi ko'rsatilgan.



5.28-rasm. ε' va ε'' kattaliklarni chastotaviy bog'lanishlari

5.18. Elektrodli qutblanish

Sezilarli elektr o'tkazuvchanlikka ega namunalarda elektrodli qutblanish effekti katta darajada namoyon bo'ladi, go'yoki dielektrik kirituvchanlikni past chastotalarda ortishi ro'y berayotganday tuyuladi. Anomallik yuqori qiymatli impedansga ega va elektrod yuzasiga yaqin atrofdagi qatlamda yuzaga keladi. Buning sababi, metal elektrod va namuna o'rtasida yomon tutashuv bo'lishi, elektroliz mahsulotlarini to'planishi va boshqalar bo'lishi mumkin. Past chastotalarda uncha katta bo'lmagan darajadagi o'tkazuvchanlikda barcha berilayotgan kuchlanishni

elektrod oldi yupqa qatlamda tushishi uchun yetarli bo'ladi. Uning natijasi sifatida o'lchanayotgan sig'imni o'ta kattalashib ketishi ro'y beradi. Namuna impedansi geometrik sig'imi C_0 bilan ketma-ket ulangan elektrodlardagi toza sig'im C_e impedansi bo'lganda Johnson va Cole ko'rsatishlaricha tuyuladigan dielektrik kirituvchanlik taxminan

$$\varepsilon_{app} = \varepsilon' + \frac{\sigma^2 C_0}{\omega^2 \varepsilon_0^2 C_e}$$

ifodaga yaqin. Bu yerda ε' va σ –namuna materialini haqiqiy (chastotaga bog'liq emas) dielektrik kirituvchanlik va elektr o'tkazuvchanligi. Ko'p suyuqliklar xossalarini aniq ifoda etadigan bu formula yordamida past chastotali o'lchashlarda elektrod effektlariga ham to'g'rilashlar kiritish mumkin. Qattiq jism holida elektrod impedansi ancha murakkab ko'rinishga ega. Uning parametrlarini aniqlash qiyinlichiliklarga olib keladi va past chastotali o'lchashlar natijasidan ma'noga egalarini ajratib olish o'tkazuvchanlik mavjud bo'lgani uchun qiyin muammoga aylanadi.

5.19. Cho'ziq o'tkazuvchan to'ldiruvchili kompozitlarning dielektrik xossalari

Elektrik izolyatsiyalangan to'ldiruvchi zarralari bor kompozitlarni xossalari elektrik tutashuvga ega zarralardan farq qiladi. Xususan, bu to'ldiruvchi konsentratsiyasi diapazoni kengayishi bilan namoyon bo'la boradi, ya'ni ε' va ε'' kattaliklarni ν_f ga bog'lanishida chiziqlilik kuzatiladi. Qo'shni zarrachalar (tolalar) o'rtasida elektrik tutashuv bo'lmasligi, hatto ularni fizik tutashuvi ro'y berganda ham, shuni ko'rsatadiki, to'ldiruvchi konsentratsiyasiga dielektrik kirituvchanlik, yoki elektr o'tkazuvchanlikni bog'lanishida oqim chegarasi bo'lmaydi. Shu sababdan bunday

sistemalarni ifodalovchi keng tarqalgan ikkita modeldan, ya'ni oqim nazariyasi va effektiv muhit nazariyalaridan elektr izolyatsiyalan-gan zarrachali kompozitlarni elektr xossalarini oldindan bilish uchun foydalanib bo'lmaydi. Zarralari orasida fizik tutashuv bo'lmaydigan to'ldiruvchilari bo'lgan matrik sistemani elektr xossa-lari sferik ko'rinishidagi zarralar uchun Bruggeman tenglamasi bilan 30% konsentratsiyasiga qadar quyidagicha ifodalanishi mumkin (ushbu ishda qaraladigan kompozitlar matrikli deb olinishi mumkin).

$$\frac{\varepsilon_f - \varepsilon}{\varepsilon_f - \varepsilon_m} \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} \right)^{1/3} = 1 - v_f$$

Bu yerda ε_m - matritsaning dielektrik kirituvchanligi. ε_f - to'ldiruvchining dielektrik kirituvchanligi.

Bruggeman tenglamasini ellipsoid ko'rinishidagi zarralar uchun ham umumlashtirish mumkin.

$$\frac{\varepsilon_f - \varepsilon}{\varepsilon_f - \varepsilon_m} \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} \right)^\alpha \left(\frac{\varepsilon_f \beta + \varepsilon_m}{\varepsilon_f \beta + \varepsilon} \right)^\gamma = 1 - v_f$$

Bu yerda $\alpha=3A(1-2A)/2-3A$, $\beta=(2-3A)/(1+A)$,

$$\gamma=2(3A-1)/(1+3A)/(2-3A), A=A_x=A_y=A_z$$

qutbsizlanish koefitsiyentlari. Lekin bu tenglama dielektrik kirituvchanlik qiymati uchun oshirilgan qiymatni oldindan aytishi mumkin.

Moslikni bo'lmasligi sabablaridan biri A – tola uchun $1/2$ ga teng. α esa ikkita yaqin kattaliklar farqi kabi hisoblanadigan koefitsiyent va u olingan natijalar aniqligini pasaytiradi. Tolali to'ldiruvchisi bor matrik sistema xossalarini aniqlovchi $\varepsilon'(v_f)$ va $\varepsilon''(v_f)$ bog'lanishlarni chiqarishda quyidagi tenglamadan foydalaniladi (ikkinchi tenglama konsentratsiyaning keng sohasi uchun to'g'ri bo'ladi).

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{v_f}{3} \sum_1^3 \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{1 + A_i (\varepsilon_f / \varepsilon_m - 1)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{\nu_f}{3(1-\nu_f)} \sum_1^3 \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{1 + A_i(\varepsilon_f/\varepsilon_m - 1)}$$

Bu yerda ε - sistemani kompleks dielektrik kirituvchanligi, A – qutbsizlanish ko'effitsiyenti, cho'ziq ellipsoidlar uchun bir jinsli elektr maydonda ($L > d$) quyidagi tenglama bilan hisoblanadi

$$A_x = \frac{1-e^2}{e^3}(\operatorname{arth}(e) - e), A_y = A_z = (1 - A_x)/2, e = \sqrt{1 - d^2/l^2}$$

To'ldiruvchining kompleks dielektrik kirituvchanligini mavhum qismi $\varepsilon'' = ik\lambda\sigma$ munosabat bilan aniqlanadi, bu yerda $k = 1/(2\pi c\varepsilon_0)$, σ – tolaning elektr o'tkazuvchanligi, λ - to'lqin uzunligi, ε_0 - vakuum dielektrik doimiysi, $\varepsilon'(\nu_f)$ va $\varepsilon''(\nu_f)$ bog'lanishlarni chiqarishda kichik kattaliklar $\nu = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_f} \ll 1$ va $\mu = \frac{d}{l} \ll 1$ dan foydalaniladi. Agar $\mu \ll 1$ bo'lsa, $A_x \ll 1$ va u ham kichik kattalik. Oxirida quyidagi munosabatga kelimiz.

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{\nu_f \varepsilon_m / 3A_x}{1 - i\varepsilon_m / k\lambda\sigma A_x}$$

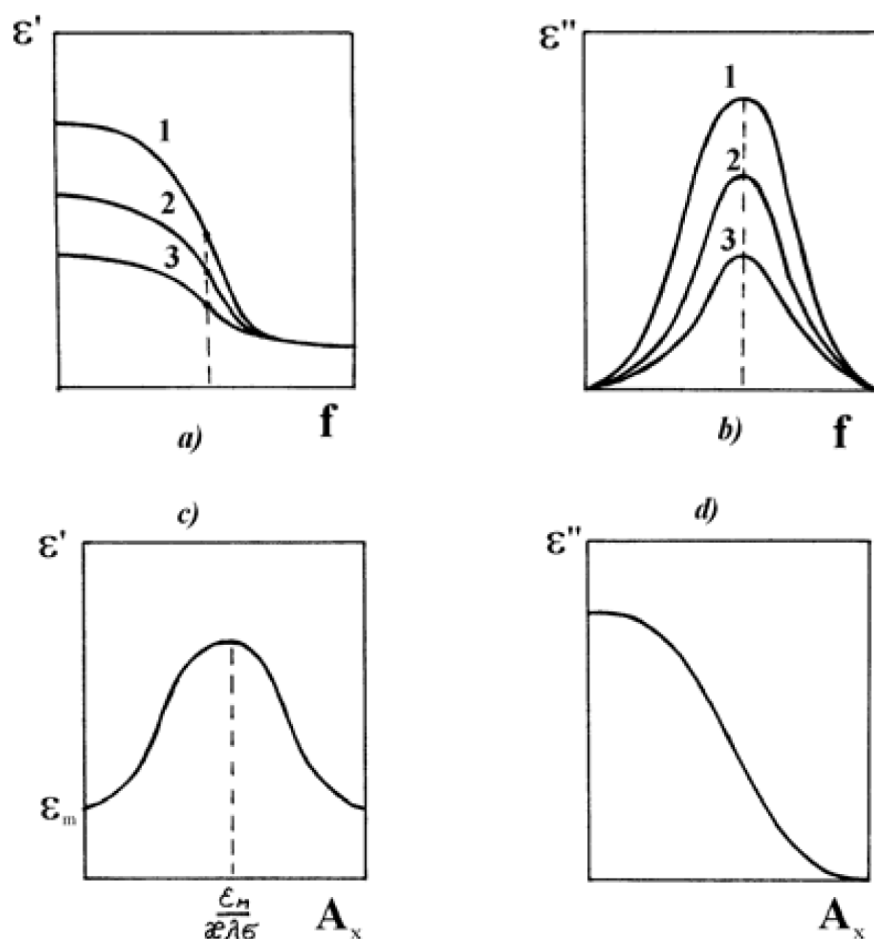
$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{\nu_f}{1 - \nu_f} \frac{\nu_f \varepsilon_m / 3A_x}{1 - i\varepsilon_m / k\lambda\sigma A_x}$$

Haqiqiy va mavhum qismlarga ajratib quyidagilarni olamiz.

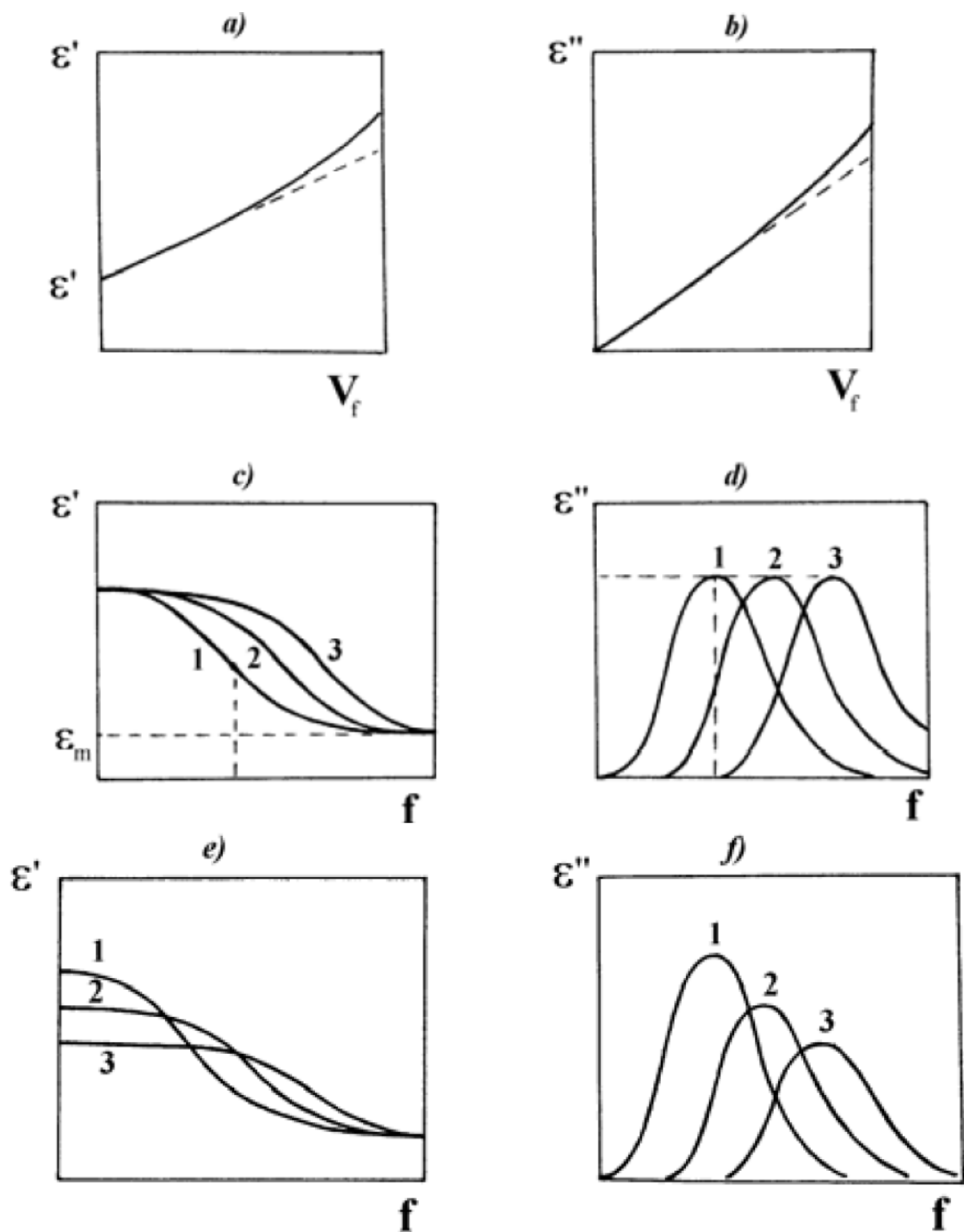
$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{\nu_f}{1 - \nu_f} \frac{\varepsilon_m / 3A_x}{1 + (\varepsilon_m / k\lambda\sigma A_x)^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\nu_f}{1 - \nu_f} \frac{\varepsilon_m^2 / 3k\lambda\sigma A_x^2}{1 + (\varepsilon_m / k\lambda\sigma A_x)^2}$$

5.29-5.30–rasmlarda ε' va ε'' xarakterini to'ldiruvchi konsentratsiyasiga, to'liq uzunlikka va qutbsizlanish ko'effitsiyentiga bog'lanish grafigi keltirilgan. Masalan, tola uzunligi o'lchov me'yori hisoblangan qutbsizlanish ko'effitsiyenti ortishi bilan dielektrik kirituvchanlikning mavhum qismi monoton ortadi. Dielektrik kirituvchanlikning haqiqiy qismi tola uzunligini qutbsizlanish ko'effitsiyentiga mos keluvchi $\varepsilon/\kappa\lambda\sigma$ kattalikka teng qiymatida maksimumga erishadi. ε' va ε'' kattaliklarni turli xil kattaliklarga bog'lanishini o'rganish turli sintetik dielektriklarni dizaynlari ishida kerakli xossalar bilan qo'llash uchun yo'nalishni aniqlashda yaxshi xizmat qilishi mumkin.



5.29-rasm. a) Turli darajadagi to'ldiruvchi bo'lganda ε' ni f chastotaga bog'lanishi ($v_{f1} > v_{f2} > v_{f3}$). b) Turli darajadagi to'ldiruvchilarda ε'' ni f chastotaga bog'lanishi ($v_{f1} > v_{f2} > v_{f3}$). c) ε' ni A_x ga bog'lanishi. d) ε'' ni A_x ga bog'lanishi.



5.30- rasm. a) ϵ' ni to'ldirish darajasiga bog'lanishi. b) ϵ'' ni to'ldirish darajasiga bog'lanishi. c) ϵ' ni chastota f ga σ ni turli qiymatlardagi bog'lanishi ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$). d) ϵ'' ni chastota f ga σ ni turli qiymatlardagi bog'lanishi ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$). e) ϵ' ni chastota f ga turlicha A_x ($A_{x1} < A_{x2} < A_{x3}$); f) ϵ'' ni chastota f ga turlicha A_x ($A_{x1} < A_{x2} < A_{x3}$) qiymatlardagi bog'lanishi.

5.20. Kompozit materiallarning magnit xossalari

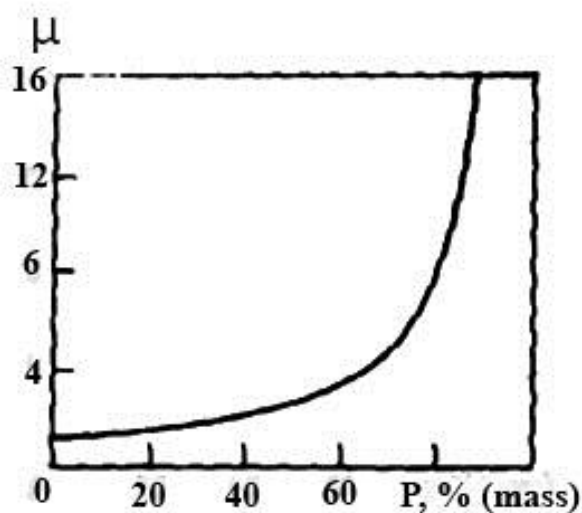
Kompozit materiallarning magnit xossalarini aniqlovchi analitik bog'lanishlarni chiqarishda asosan effektiv muhit nazariyasidan foydalaniladi. Uning doirasida KM magnit kirituvchanligi uchun quyidagi bog'lanish olingan:

$$\mu = \frac{3 + (1 + 2v_f)(\mu_f - 1)}{3 + (1 - v_f)(\mu_f - 1)}$$

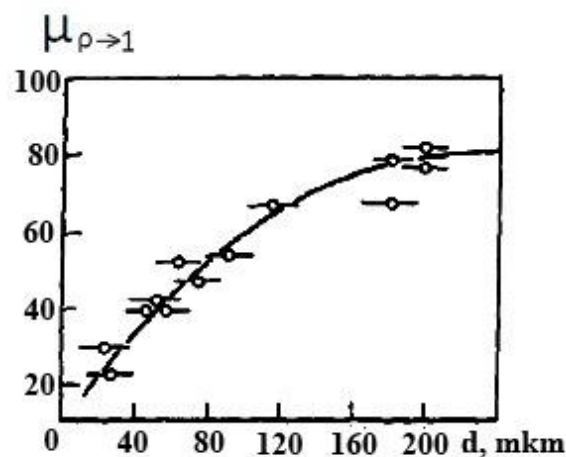
Takidlash kerakki, magnit xossalari elektr xossalari kabi perkolyatsiyaga o'xshash o'tishlarga uchramaydi. Shuning uchun bu formula konsentratsiyani keng diapazoni uchun o'rinli. Lekin, magnit to'ldiruvchilar ko'p hollarda yarim dispersli bo'ladi. To'ldiruvchining magnit xossalari elektr xossalaridan farqli o'laroq zarra o'lchamiga anchagina bog'liq bo'ladi. 2.31-rasmda nikel–ruxli ferrit kukunlari magnit kirituvchanligini zarralarni o'rtacha o'lchamiga bog'lanishi keltirilgan. Ular kimyoviy tarkib jihatdan va tayyorlash texnologiyasi bo'yicha bir xil. Rasmdan ko'rinadiki, zarra o'lchami kichiklashsa, kukunni magnit kirituvchanligi pasayadi. Ferromagnit yarim dispersli to'ldiruvchisi bo'lgan KM magnit kirituvchanligini aniqlash uchun yarim dispers kukunni har bir fraksiyasini magnit kirituvchanligini hisobga oluvchi Lixteneker formulasidan foydalaniladi.

$$\ln \mu = \sum v_{f,i} \ln \mu_{f,i}$$

Bu yerda $\mu_{f,i}$ -magnit kirituvchanlik, $v_{f,i}$ -kompozitdagi to'ldiruvchi kukuni, i -chi fraksiyasini hajmiy miqdori. $v_{f,i}$ – ni to'ldiruvchi kukunini granula o'lchamli tahlili asosida oson topish mumkin.



a



b

5.31-rasm. a) Nikel – rux ferriti asosidagi KM uchun μ' kattalikni to'ldiruvchi miqdoriga bog'lanishi. b) Nikel–rux ferriti asosli KM uchun μ ni to'ldiruvchi zarrasi o'lchamlari bilan bog'lanishi.

V bob bo'yicha nazorat savollari

1. Perkolyatsiya nazariyasi nimaga asoslangan?
2. Anizotroplikni izohlang.
3. Metal–izolyator tutashuvi sohasida potensial to'siqni yuzaga keltiruvchi sabablarni tushuntiring.
4. KM va polimerlardagi elektrostatika munosabatlarini tushuntiring.
5. Molekulyar qutblanishni tashkil etuvchi guruhlarni tasniflang.
6. Polimerlarni nisbiy dielektrik kirituvchanligini tushuntiring.
7. Qutbsiz va qutbli polimerlarni qanday tushunasiz?
8. Dielektrik kirituvchanlik va dielektrik isrofni tushuntiring.
9. Reaksiya tezligi qaysi tenglamaga bo'y sunadi? Tenglamani tushuntiring.

10. Dielektrik kirituvchanlik va isrofning chastotaviy va haroratli bog'lanishlarini diagrammalarda tushuntiring.
11. Maksvel- Vagner effektini tushuntiring.
12. Elektrodli qutblanish effekti qanday kuzatiladi?
13. Cho'ziq o'tkazuvchan to'ldiruvchili kompozitlarni dielektrik xossalarini ta'riflang.
14. Effektiv muhit nazariyasidan foydalanib, kompozit materiallarning magnit xossalarini tushuntiring.

VI BOB. KOMPOZITLARNI MODELLASHTIRISH

6.1. Kompozit xossalarini modellashtirish

Kompozitlarning qo'llanilish sohasi (mashinosozlik, qurilish, aviasozlik, kosmonavtika va boshqa texnika sohalarida) tobora kengayib bormoqda. Bu esa kompozit materiallarni tayyorlash, ularning komponentalarini analitik tahlil qilish va fizik-kimyoviy xossalarini o'rganishni dolzarbligini ko'rsatadi. Tajriba orqali izlanishlar olib borishda maxsus sharoit, uzoq vaqt sarflanishi, asbob-uskuna va komponentalar narxi qimmatligi va h.k. kabi ma'lum bir qiyinchiliklarga duch kelinadi. Ushbu qiyinchiliklarni oldini olish uchun optimal matematik modellashtirish usullari orqali kompozitsion materiallarning xossalarini hisoblab o'rganish katta ahamiyatga ega.

Real kompozitsion materiallar uch va undan ko'p bo'lgan fazali sistemalar bo'lib, faza sifatida to'ldiruvchi va matritsa orasidagi o'tish qatlami olinadi. Materialning berilgan xossalarini amalga oshirishga ko'proq imkon beruvchi sistemalar – bu real ko'p komponentli geterogen sistemalar hisoblanadi.

Adabiyotlardan ma'lumki, turli fizik jarayonlarning guruhi quyidagi turdagi tenglama bilan xarakterlanadi:

$$\mathbf{A} = \Lambda \mathbf{V}$$

bu yerda $\mathbf{A}$, $\mathbf{V}$ – vektor kattaliklar, Λ - ko'chirish koeffitsiyenti yoki materialning boshqa fizik parametri.

6.1–jadvalning 2 va 4 ustunlarida bunday turdagi tenglamalar keltirilgan. Ular $\mathbf{j}_{qi}$ – issiqlik oqimini va $\nabla \mathbf{T}_i$ – harorat gradiyentini, $\mathbf{j}_{ei}$ – elektr oqimini va $\mathbf{D}_i$ – elektr induktsiyani, φ_i – elektr maydon kuchlanganligini va $\mathbf{V}_i$ – magnit induktsiyani, $\mathbf{j}_{mi}$ – massa oqimini va $\nabla \mathbf{C}_i$ – kontsentratsiya gradiyentini, va h.k..

Demak, geterogen sistemalarning issiqlik o'tkazuvchanligini λ , elektr o'tkazuvchanligini σ , magnit singdiruvchanligini μ , diffuziyasini D va boshqa bir qator fizik parametrlarini aniqlash umumlashgan o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deb nomlanuvchi Λ koeffitsiyentni aniqlashga olib kelar ekan. Agarda hodisaning ma'lumotlarini tavsiflovchi bir xillik shartlari va tenglamalar bir xil ko'rinishga ega bo'lsa, koeffitsiyent Λ tuzilishi bir xil bo'ladi. Ya'ni masalan, kompozitning elektr o'tkazuvchanligini hisoblash formulasidagi mos fizik parametrlarni almashtirib, uning issiqlik o'tkazuvchanlik formulasini olish mumkin.

Kritik sohadan tashqarida effektiv muhit nazariyasining turli formulalarini qo'llash yetarlicha samarali bo'ladi. Bu formulalarni chiqarishda, metal va dielektrik "donachalari", yaxlit kompozit uchun haqiqiy qiymatiga mos keluvchi solishtirma o'tkazuvchanlikli bir jinsli "samarali muhit"ga tushirilgan deb faraz qilinadi. Effektiv muhit nazariyasida ikki- va uch o'lchovli sistemalar uchun $q_2=t_2=q_3=t_3=1$. Landauer-Bruggeman formulasi effektiv muhit nazariyasining ancha qulay formulasi hisoblanadi:

$$\frac{\gamma - \gamma_H}{\gamma_H + \zeta\gamma} x + \frac{\gamma - \gamma_D}{\gamma_D + \zeta\gamma} (1 - x) = 0$$

Kompozit xossalarini hisoblovchi ko'plab formulalar mavjud. Masalan, statistik aralashmalar uchun Odelevskiy formulasi:

$$\rho = \frac{(3V_H - 1)\rho_H + (3V_D - 1)\rho_D}{4} + \sqrt{\frac{[(3V_H - 1)\rho_H + (3V_D - 1)\rho_D]^2}{16} + \frac{\rho_H\rho_D}{2}}$$

Bu yerda V_H , V_D - birlik ulushlardagi to'ldiruvchi va dielektrikning hajmiy konsentratsiyalari, ρ - aralashmaning solishtirma hajmiy elektr qarshiligi, ρ_n , ρ_d - to'ldiruvchi va dielektrikning solishtirma hajmiy elektr qarshiligi. Formuladagi

ρ_n, ρ_d lar almashtirilishi mumkin, masalan: aralashmaning issiqlik o'tkazuvchanligi λ ni hisoblash uchun to'ldiruvchining va dielektrikning issiqlik o'tkazuvchanlik kattaliklariga almashtirish yetarli bo'ladi.

6.1-jadval

Turli jarayonlar uchun koeffitsiyentlarni aniqlash

Materialning fizik xossasi	Mikrosoha uchun tenglamalar (komponentalarda)	Komponentalar chegara sirtidagi chegaraviy shartlar	Geterogen sistemaning makrosohalari uchun tenglamalar
Issiqlik o'tkazuvchanlik λ	$j_{qi} = -\lambda_i \nabla T_i$ $\text{div } j_{qi} = 0$	$\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial n} = \lambda_{i-1} \frac{\partial T_{i-1}}{\partial n}$	$\langle j_q \rangle = -\lambda_i \langle \nabla T_i \rangle$ $\text{div } \langle j_q \rangle = 0$
Elektr o'tkazuvchanlik σ	$j_{ei} = -\sigma_i \nabla \varphi_i$ $\text{div } j_{ei} = 0$	$\sigma_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n} = \sigma_{i-1} \frac{\partial \varphi_{i-1}}{\partial n}$	$\langle j_e \rangle = -\sigma \langle \nabla \varphi \rangle$ $\text{div } \langle j_e \rangle = 0$
Dielektrik singdiruvchanlik ε	$D_i = -\varepsilon_i \nabla \varphi_i$ $\text{div } D_i = 0$	$\varepsilon_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n} = \varepsilon_{i-1} \frac{\partial \varphi_{i-1}}{\partial n}$	$\langle D \rangle = -\varepsilon \langle \nabla \varphi \rangle$ $\text{div } \langle j_\varepsilon \rangle = 0$
Magnit singdiruvchanlik μ	$B_i = \mu_i H_i$ $\text{div } B_i = 0$	$\mu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial n} = \mu_{i-1} \frac{\partial \varphi_{i-1}}{\partial n}$	$\langle B \rangle = -\mu \langle \nabla \varphi \rangle$ $\text{div } \langle B \rangle = 0$
Diffuziya D_i	$j_{im} = -D_i \nabla C_i$ $\text{div } j_{im} = 0$	$D_i \frac{\partial C_i}{\partial n} = D_{i-1} \frac{\partial C_{i-1}}{\partial n}$	$\langle j_m \rangle = -D \langle \nabla C \rangle$ $\text{div } \langle j_m \rangle = 0$

To'ldiruvchi kontsentratsiyasi yuqori bo'lgan kompozitlarning xossalari ko'proq to'ldiruvchi zarrachalari orasidagi tutashuv qarshilik bilan aniqlanadi. Ammo adabiyotlarda real kompozitsion materiallardagi tutashuv qarshiliklar kattaliklari haqidagi ma'lumotlar deyarli uchramaydi. Bu ularni eksperimental aniqlashga urinishdagi paydo bo'ladigan katta qiyinchiliklar bilan bog'liq.

Ancha vaqtgacha kompozitlardagi tutashuv qarshilikni hisoblash uchun tutashuvning klassik nazariyasidan foydalanilgan. Bunda "elektr tutashuv" tushunchasini elektr toki o'tkaza oladigan ikki o'tkazgichning mexanik ulanishi deb tushunilgan. Tutashuv qismida tok chiziqlari naparallel bo'lib qoladi, ya'ni tutashuv oldiga yig'iladi, bu esa o'tish qarshiligini paydo bo'lishiga sabab bo'ladi.

Lekin so'nggi vaqtlarda, zaryad tashuvchilarning o'tishi faqat bevosita kontakt orqali emas, balki to'ldiruvchining zarrachalari orasidagi yupqa polimer pardalar orqali ham bo'lishi mumkinligini tasdiqlovchi yangi ma'lumotlar paydo bo'lmoqda. Bunda tutashuv qarshilik sifatida ana shunday zarrachalar orasidagi qarshilikni tushunish kerak.

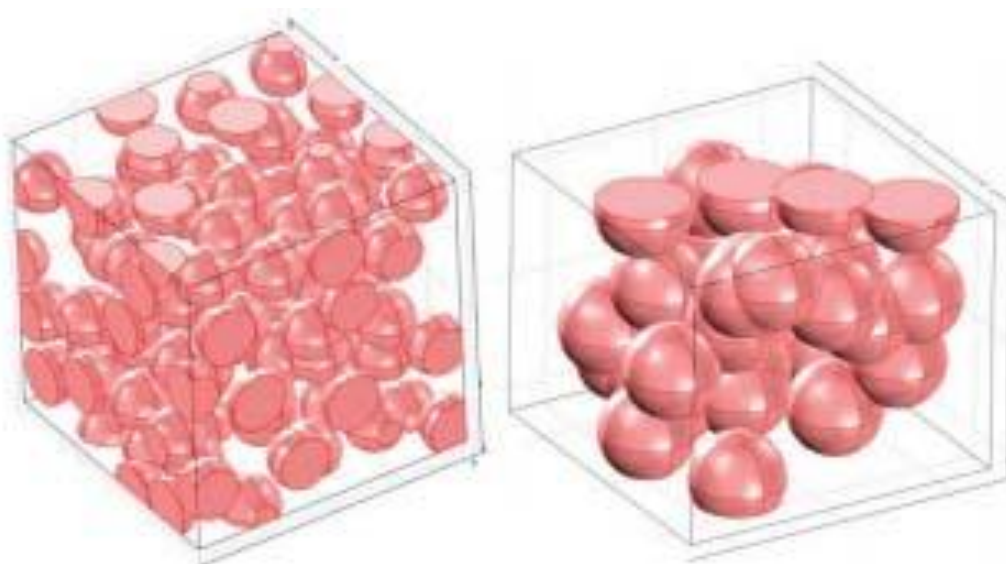
Qalinligi $d < 500 \text{ nm}$ bo'lgan yupqa polimer qatlamlar bilan ajratilgan zarrachalarga ega bo'lgan polimer kompozitlardagi tunnel ko'chish mavjudligi ko'plab ishlarda ko'rsatilgan va shubha tug'dirmaydi. Shu bilan birga zaryad tashuvchilarni ancha qalin pardalardan ham o'tish imkoni borligini ko'rsatuvchi ma'lumotlar mavjud.

Kompozitlarning xossalarini boshqarish imkoniyati: 1) tutashuv qarshilikni o'zgarishi hisobiga to'ldiruvchi dispersligini o'zgarishi (uzunlik birligidagi tutashuv sonlarini kamayishi yoki ortishi) hisobiga amalga oshirish mumkin; 2) to'ldiruvchi zarra-

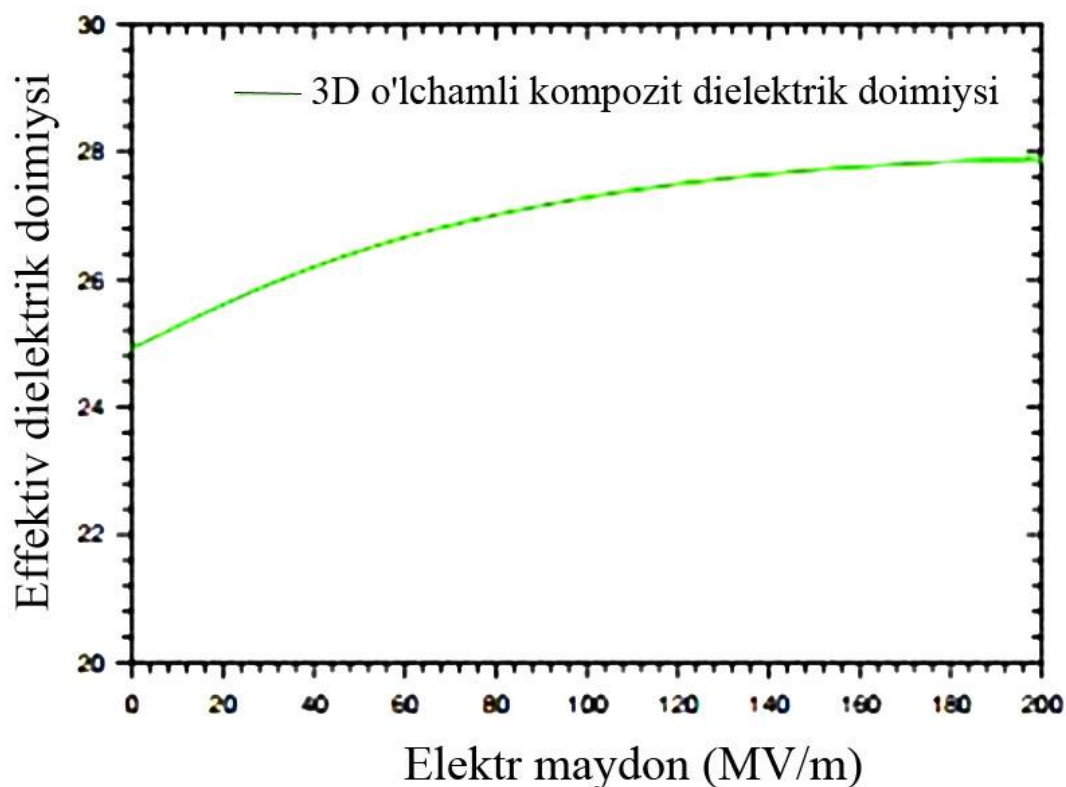
chalarini majburiy taxlash va ularni aralashmalar tayyorlashdagi optimal usuli, tokli shakllantirish yoki mahsulotni presslash orqali yaqinlashtirish hisobiga; 3) qotish holatini tanlash va to'ldiruvchi sirtini bog'lovchi bilan fizik-kimyoviy o'zaro ta'sirini inobatga olgan holda termik qayta ishlov, ba'zi hollarda ushbu o'zaro ta'sirni ta'minlash uchun bog'lovchini modifikatsiyalash hisobiga amalga oshirish mumkin.

Hozirda elektr, issiqlik, magnit maydonlarni hisoblovchi kuchli hisoblash dasturlarining paydo bo'lishi kompozitlarning xossalarini modellashtirishga imkoniyat bermoqda.

Bunday hisob-kitoblarning asosiy qiyinchiligi geometrik modelni tuzib olishda, chunki u ko'p mexnat talab qiladi. Ayniqsa, uch o'lchovli masalalar uchun. Geometrik model tuzilgandan so'ng (6.1-rasm) hisoblash uchun komponent xossalari va chegaraviy shartlar beriladi. Komponent xossalarini yoki materialga qo'yilgan kuchlanish ("yuklama") lar kattaligini o'zgartirib, bir modelda hisoblash natijalarni kompleks to'plamini olish mumkin.



6.1-rasm. Zarrachalarning turli o'lchamdagi va kontsentratsiyadagi geometrik modellari.



6.2-rasm. Kompozitning dielektrik singdiruvchanligini elektr maydon kuchlanganligiga nisbatan hisoblash natijasi.

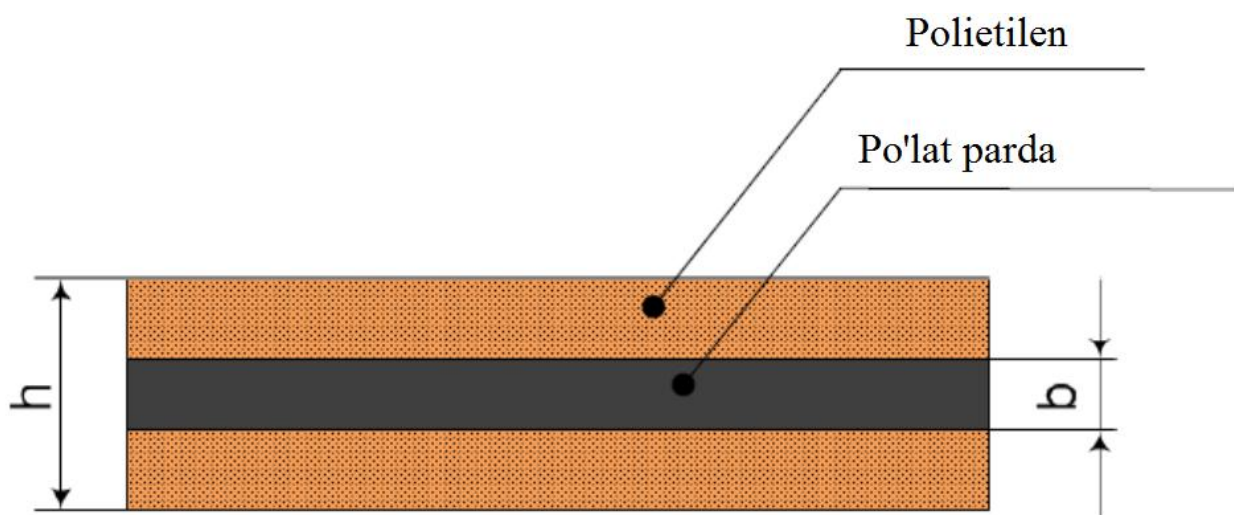
Kompozit xossalarini modellashtiruvchi dasturlardan biri ELCUT dasturiy paket bo'lib, uning yordamida kompozit materiallarning fizik xossalarini o'rganish mumkin.

Dasturning “arxitektura” tuzilishi sxemasi quyida berilgan:



Ushbu dastur doirasida oddiy kompozitsion model ko'rib chiqildi. Model komponentlari ya'ni matritsa sifatida polietilen, armirlovchi esa ferromagnit po'lat parda olingan (6.3-rasm). Qaralayotgan materialning ba'zi fizikaviy xarakteristikalarini ko'ndalang va bo'ylama tekisliklarda aniqlangan. Bunda materialning tuzilmasi uning xossalariga qanday ta'sir ko'rsatishi ko'rib chiqilgan. Berilgan model uchun: elektr qarshilik, magnit singdiruvchanlik, issiqlik o'tkazuvchanlik, mexanik deformatsiya xossalari o'rganilgan.

Kompozitsion parda modeli



6.3-rasm. Geometrik parametrlari: Kompozitsion parda qalinligi: $h=0,5$ mm ;
Po'lat parda qalinligi: $b=0,1$ mm.

6.2. Pardaning elektr qarshiligini aniqlash

Pardaning elektr qarshiligini aniqlash dastlab o'zgarmas elektr toklar masalalarini yechishdan boshlandi. Ushbu masala doirasida materialning solishtirma elektr qarshiligi bo'ylama va ko'ndalang tekisliklarda aniqlanadi. Bu qanday amalga oshiriladi?

Bu savolga javob berish uchun, amaliyotda qanday amalga oshirilgan bo'lar edi? –degan savolga javob berish kerak. Kompozitsion pardaga potentsiallar farqi berilib, u orqali o'tayotgan tok qiymatini o'lchanadi. Shunday qilib, tokni va potentsiallar farqini bilgan holda, zanjirning bir qismi uchun Om qonunidan foydalanib, kompozitsion parda elektr qarshiligini aniqlashimiz mumkin (6.4-rasm). O'xshash tarzda ELCUT dasturida bajariladi.

Ushbu masala ELCUT dasturida quyidagi ketma-ketlikda amalga oshiriladi:

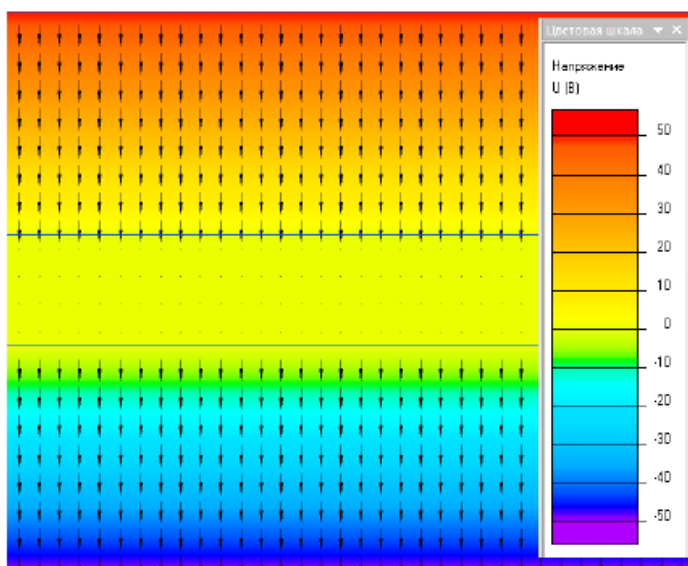
1. Yangi masala tuziladi, bu masalaga nom beriladi va qayerda saqlanishi haqida yo'l ko'rsatiladi. Masala turi sifatida doimiy toklarning elektr maydoni tanlanadi. Model chuqurligi **1 mm** va uzunlikning bazis birligi **mm** bo'ladi. So'ngra **ELCUT** dasturining grafik redaktori ochiladi.
2. Dasturning mazkur oynasida standart oddiy shakllar yordamida o'rganilayotgan geometriyani yasash imkoni bo'ladi. Shuningdek, foydalanuvchi geometriya jo'natmasidan foydalanishi mumkin. Geometriya to'liq shakllantirilgandan yoki jo'natma qilingandan so'ng, o'rganilayotgan model materiallarining barcha ahamiyatli parametrlarini kiritish mumkin. Diskretlashtirish qadamini avtomatik tarzda yoki qo'l bilan kiritishimiz mumkin.
3. Dastlab polietilen, so'ngra po'lat parda geometriyalari chiziladi va parametrlari kiritiladi. Pardaning chegaraviy shartlari kiritiladi ya'ni bir tomoniga musbat, ikkinchi tomoniga manfiy potentsial beriladi.

Barcha ahamiyatli parametrlar va chegaraviy shartlar kiritilgandan so'ng, o'rganilayotgan materiallarning fizik xossalarini kiritish zarur.

1. Doimiy toklarning elektr maydoni masalasi uchun ahamiyatli materiallarning solishtirma qarshiligini, termo-elektrik qarshiliklarini kiritish zarur bo'ladi. Polietilen dielektrik hisoblanadi va katta solishtirma qarshilikka ega. Po'lat parda o'tkazuvchi va kichik solishtirma qarshilikka ega.
2. Musbat va manfiy potentsiallar qiymatlari mos ravishda 50V va -50V.
3. O'rganilayotgan materiallarning barcha parametrlari va chegaraviy shartlari berilgandan keyin cheksiz elementlar qurishga o'tish mumkin.
4. **ELCUT** dasturining “**Задача**” menyusidan “**=Решить:**” buyrug'i orqali masala yechiladi.
5. So'ngra natijalarni ya'ni model fazosi bo'yicha tokning to'liq taqsimlanishini ko'rish mumkin.
6. Shuningdek, **ELCUT** dasturi olingan natijalarni tahlili bo'yicha keng imkoniyatlarga ega. Turli fizik kattaliklar: kuchlanish potentsiali, solishtirma qarshilik, issiqlik ajralishi, tok zichligi bo'yicha ham tahlillar qilish mumkin. Natijalarni vizual grafik ko'rinishda olish mumkin. Masalan, berilgan model fazosi bo'yicha potentsial izolinyasini olish, ya'ni potentsial taqsimlanishi va tok qanday o'tishini ko'rish mumkin .



Solishtirma elektr qarshilikning hisoblash natijalarini ko'rib chiqaylik,



Zanjirning bir qismi uchun

$$\text{Om qonuni: } R = \frac{U}{I}$$

U – qo'yilgan potentsiallar farqi;

I – materialdagi tok kuchi.

Mazkur masala qo'yilishidan kelib chiqib, pardaning bo'y-lama va ko'ndalang solishtirma elektr qarshiligining sonli qi-y-matlari biroz farq qilmoqda:

Определение электрического сопротивления

Потенциал приложен вдоль пленки:

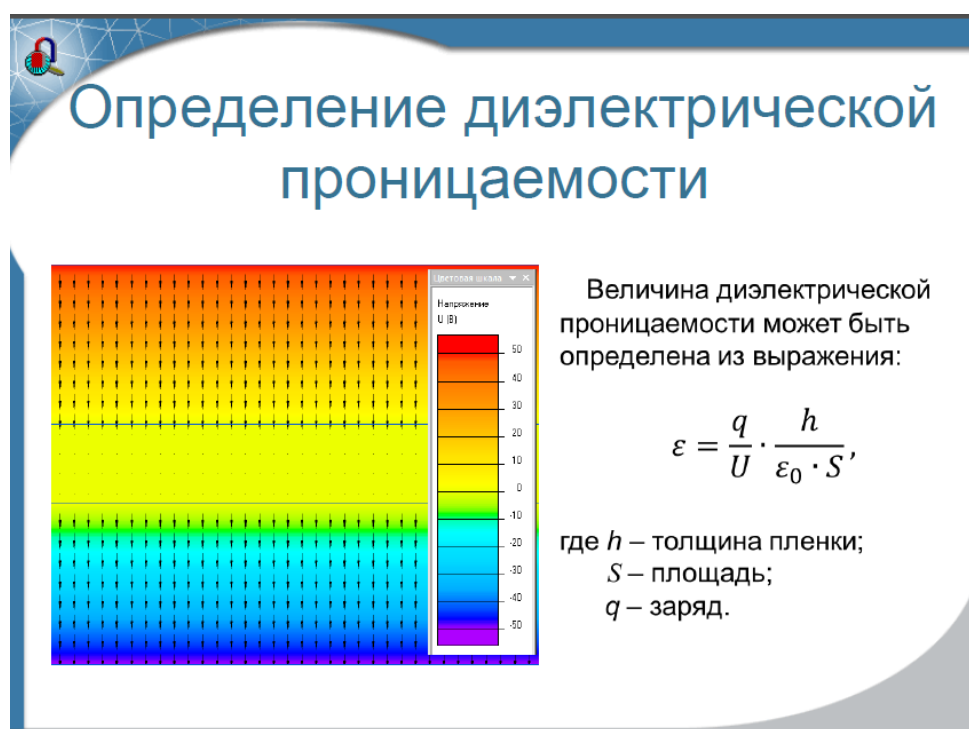
$$\rho_{\text{вдоль}} = \frac{U}{I_{\text{вдоль}}} \cdot \frac{S_{\text{вдоль}}}{l_{\text{вдоль}}} = \frac{100}{18,182} \cdot \frac{0,5 \cdot 10^{-6}}{5,5 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{м};$$

Потенциал приложен поперек пленки:

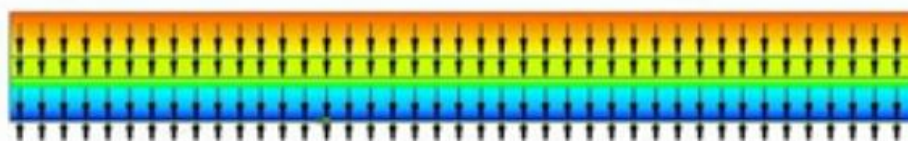
$$\rho_{\text{поперек}} = \frac{U}{I_{\text{поперек}}} \cdot \frac{S_{\text{поперек}}}{l_{\text{поперек}}} = \frac{100}{1,375 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{0,5 \cdot 10^{-3}} = 8 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}.$$

6.3. Pardaning dielektrik singdiruvchanligini aniqlash

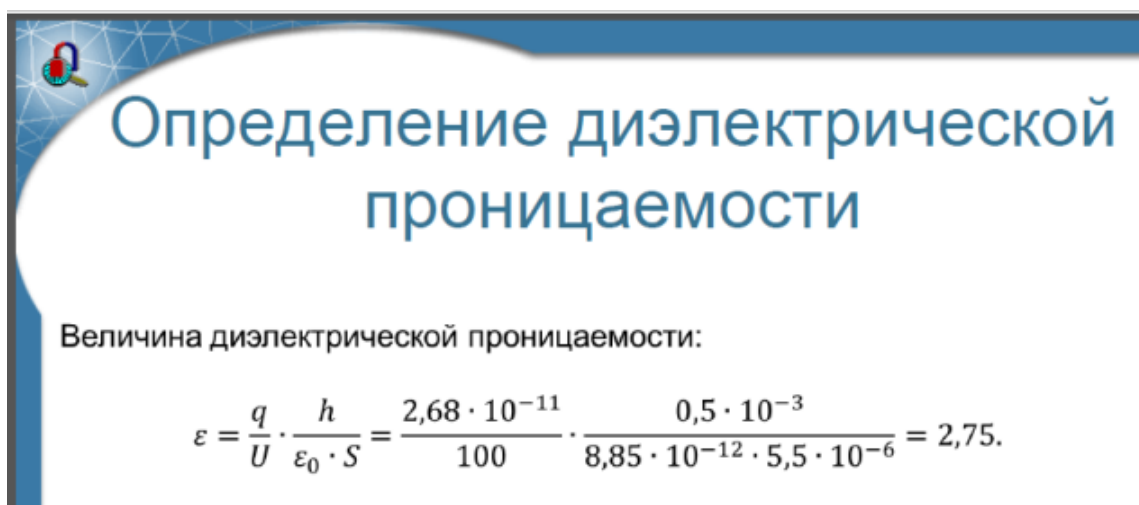
ELCUT dasturi yordamida elektrostatika masalalarini ham yechish mumkin. Nazariyaga asosan dielektrik singdiruvchanlik kattaligi quyidagicha aniqlanadi:



ELCUT dasturida kompozit pardaning ikki qarama-qarshi chekkalariga potentsiallar beriladi. Kompozit pardada joylashgan zaryadning qiymati o'lchanadi va dielektrik singdiruvchanlik hisoblanadi. Buning uchun dasturda yangi geometriya chiziladi yoki bazadan mavjud geometriyani olish mumkin. Avvalgi masala singari potentsiallarga qiymatlar beriladi. Dastur zaryad qiymatini hisoblaydi:



So'ngra dielektrik qiymatni hisoblash mumkin. Quyidagi rasmda natijalar berilgan:



Определение диэлектрической проницаемости

Величина диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon = \frac{q}{U} \cdot \frac{h}{\varepsilon_0 \cdot S} = \frac{2,68 \cdot 10^{-11}}{100} \cdot \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 5,5 \cdot 10^{-6}} = 2,75.$$

6.4. Pardaning magnit singdiruvchanligini aniqlash

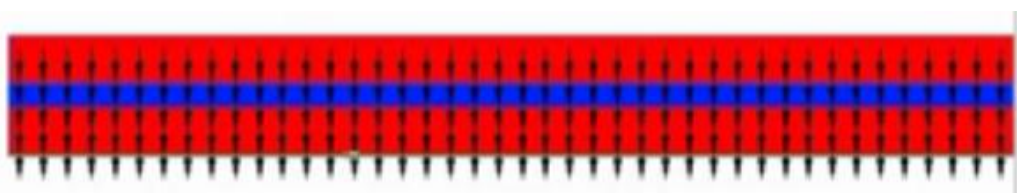
Magnit singdiruvchanlik masalasini aniqlash, elektr masalalarini aniqlashda qo'llanilgan yondoshishga o'xshash tarzda amalga oshiriladi. O'rganilayotgan kompozit bir tomoni nolinci magnit potentsialiga, qarama-qarshi tomoni noldan farqlanuvchi magnit potentsialga ega bo'ladi. Shunday qilib, kompozitda magnit oqim mavjud bo'ladi. ELCUT dastur vositalari yordamida magnit oqimni o'lchash, skalyar magnit potentsial kattaligini hisoblash va magnit singdiruvchanlik kattaligini aniqlash mumkin.

Avvalgi masaladagi kompozit geometriyasi olinadi. Masala turi magnitostatikaning nochiziqli masalasi. Bunga sabab, kompozitdagi ferromagnit parda magnitlanish egrilikka ega. Magnitlanish egrilanishini hosil qilish uchun ELCUT dasturidagi kuchlanishlarning bog'lanish jadvaliga qo'lda kiritish mumkin, yoki ixtiyoriy matn muharriri faylidan qo'yish mumkin.

Polietilen uchun magnit singdiruvchanligi birga teng. Chegaraviy shartlar: pardaning bir tomoniga nol potentsial, ikkinchi tomoniga noldan farqlovchi potentsial beriladi. So'ngra qadam sonini kamaytirilib, induktsiya bo'yicha magnit oqimini ko'rish mumkin.

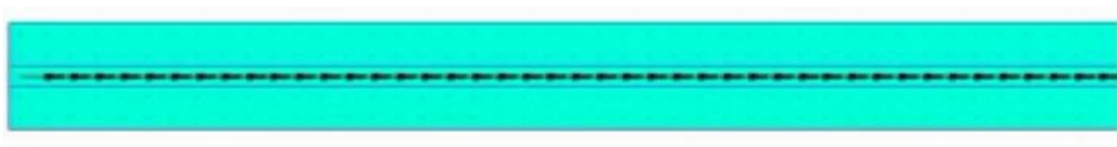
Boshqa shunga o'xshash ixtiyoriy masalalarda, ELCUT dasturi foydalanuvchi uchun qiziqtirayotgan fizik kattaliklarni model bo'yicha taqsimlanishini ko'rish imkonini beradi. Shuningdek, kuchlanganlik vektorini, kuch chiziqlarini ham qurish mumkin. ELCUT dastur vositalaridan foydalanib, lokal qiymatlarni ham o'lchash mumkin.

Model fazosi bo'yicha o'tayotgan magnit oqim kattaligini aniqlaylik. Buning uchun “Интегральный калькулятор” vositasidan foydalaniladi. Quyidagi rasmda magnit oqim qiymatini ko'rishimiz mumkin.



Shuningdek, kompozitdagi magnit oqim qiymatini ko'ndalang va bo'ylama holatda ham ko'rish mumkin. Bo'ylama holatdagi qiymatni hisoblash uchun ham “Интегральный калькулятор” vositasidan foydalaniladi.

Magnit oqim qiymatini quyidagi rasmdan ko'rinadi. Bunda magnit oqim armirlovchi bo'ylab tarqalishini kuzatish mumkin.



Ko'ndalang va bo'ylama masalalar uchun boshlang'ich qiymatlar ya'ni magnit oqim, skalyar magnit potentsial aniqlan-

gandan so'ng kompozitning magnit singdiruvchanligini (magnit qarshiligini) hisoblash mumkin.

Определение магнитного сопротивления

Из закон Ома для магнитной цепи:

$$\mu = \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{\Phi}{U_m} \cdot \frac{l}{S},$$

где U_m – скалярный магнитный потенциал;
 Φ – магнитный поток.

Скалярный магнитный потенциал можно определить из выражения:

$$U_m = \frac{1}{\mu_0} \cdot \int B dl.$$

Magnit singdiruvchanlik uchun bo'ylama va ko'ndalang masalalari uchun sonli qiymatlar quyida berilgan:

Определение магнитного сопротивления

Потенциал приложен вдоль пленки :

$$\mu_{\text{вдоль}} = \frac{\Phi}{\int B dl} \cdot \frac{l_{\text{вдоль}}}{S_{\text{вдоль}}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{5,5 \cdot 10^{-3}}{0,5 \cdot 10^{-6}} = 121;$$

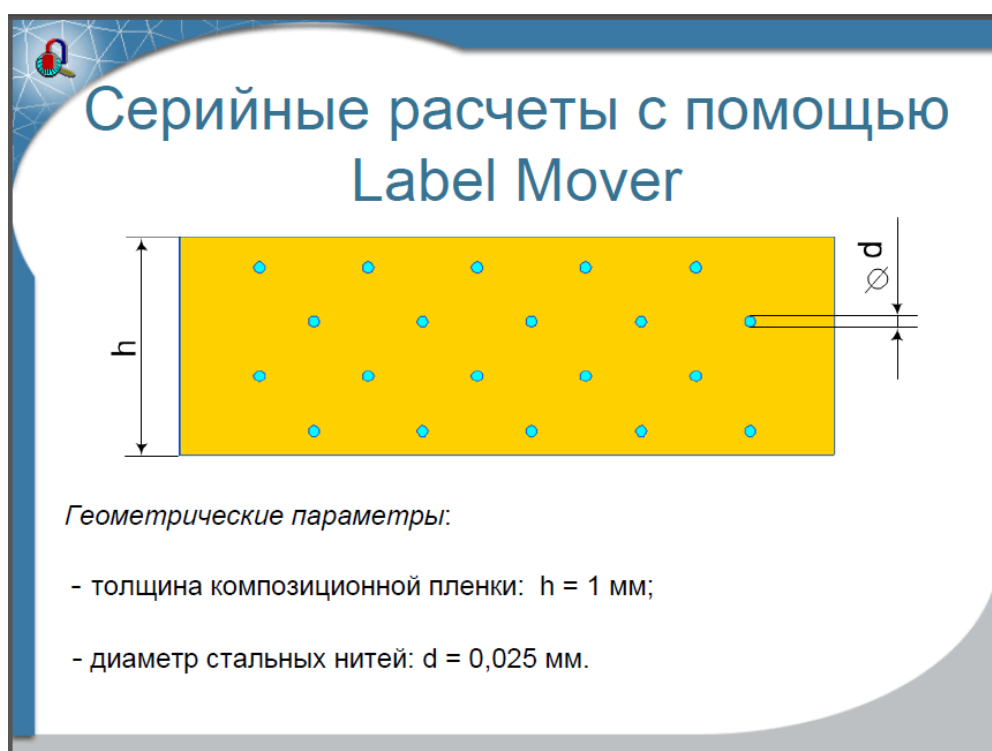
Потенциал приложен поперек пленки:

$$\mu_{\text{поперек}} = \frac{\Phi}{\int B dl} \cdot \frac{l_{\text{поперек}}}{S_{\text{поперек}}} = \frac{1 \cdot 10^{-7}}{1,625 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{5,5 \cdot 10^{-6}} = 5,6.$$

Natijalardan ko'rinadiki, ko'ndalang yoki bo'ylama masalalarning sonli qiymatlari keskin farq qiladi.

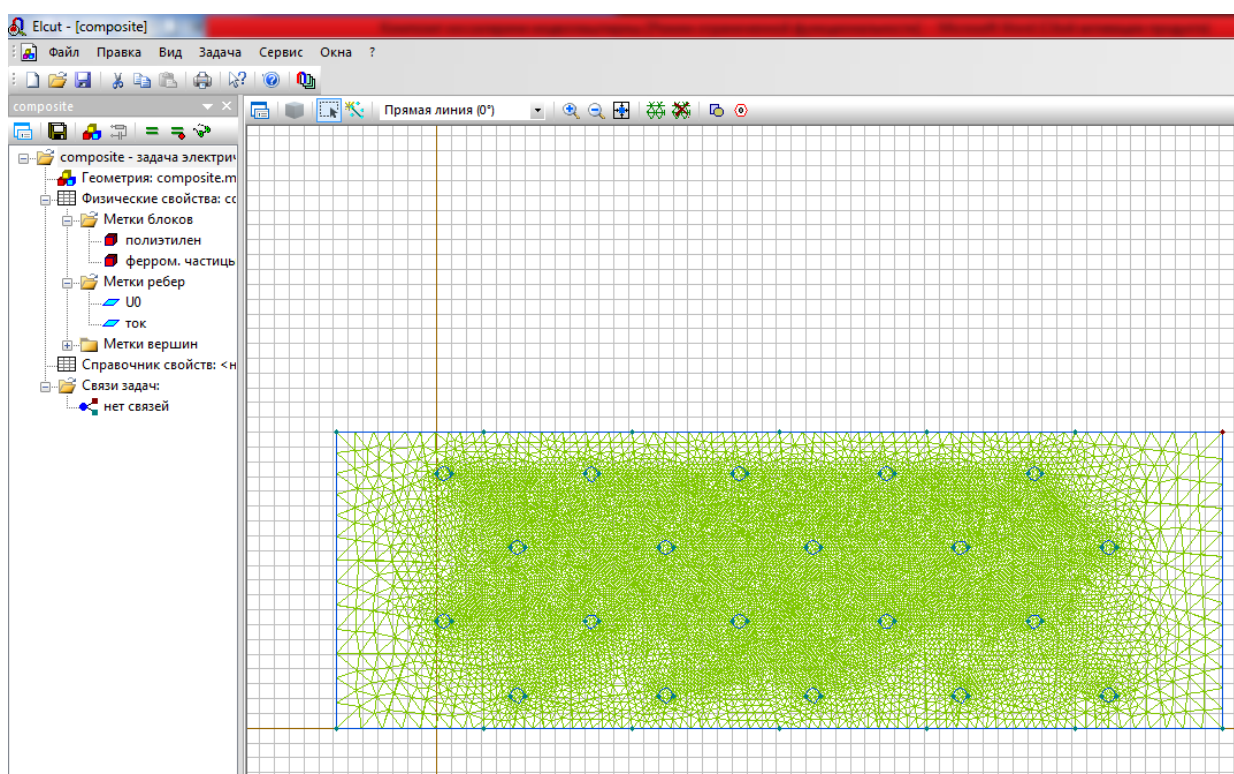
ELCUT dasturida shuningdek oz miqdordagi seriyali tarzda hisoblash imkoniyati mavjud bo'lib, parametrlarni bog'lanishini ko'rsatib beradi, masalan "Label Mover" vositasi. Bunda parametrlarning sonli qiymatlarini, masalan: dielektrik potentsiallar, kuch, sirt haroratining kattaliklarini, modelning geometrik o'lchamlarini ya'ni modelning ba'zi bloklarini o'zgartirish imkoniyatini beradi.

Ko'rilayotgan modelda ya'ni ferromagnit pardaning po'lat tolalar qalinligi materialning fizik xossalariga qanday ta'sir qilishini aniqlash mumkin. Quyidagi rasmda kompozit materialning modeli berilgan. Uning geometrik parametrlari: parda qalinligi va po'lat tolalar diametri berilgan. Ushbu model uchun parda qarshiligini po'lat tolalar qalinligiga bog'liqligini aniqlash masalasini ko'rib chiqamiz:



Dastlab quyidagi model geometriyasi tuzib olinadi. O'rganilayotgan kompozitsion pardadan o'tuvchi tokning qiymati

beriladi. Har bir hisoblash qadamida ferromagnit tolalarning diametri orttirib boriladi va pardaga tushuvchi kuchlanish o'lchab boriladi. Shunday qilib, tok qiymatini va kuchlanish tushuvini bilgan holda, ferromagnit zarralarning radiusiga mos keluvchi to'g'ri pardaning qarshiligini hisoblash mumkin.



Rasmdagi modelning chap tomoni nol qiymatli dielektrik potentsialga ega. O'ng tomoniga tok ulanadi va ushbu tomonda elektr potentsial o'lchanadi. Elektr potentsial qiymati sonli ravishda kuchlanish tushuviga teng bo'ladi. "Label Mover" vositasida ushbu masalani batafsil ko'rib chiqaylik.

1. "Label Mover" vositasidan ketma-ket hisoblash, statistik tahlil va optimizatsiyani amalga oshirishi mumkin.
2. Menyudan "**Последовательные расчеты**" (Ketma-ket hisoblash) tanlanadi va qiymatlar beriladi. Ya'ni dasturga

masalaning har bir bosqichida o'lchanadigan kattaliklar kiritiladi.

3. Modelning tok chegarasi belgilanadi va **“Средний потенциал поверхности для тока”** (Tok uchun sirtning o'rtacha potentsiali) kattaligi **“Добавить”** buyrug'i bilan qo'shiladi va oyna yopiladi.
4. Dasturga **“Записать шаги”** buyrug'i orqali o'lchov qadami beriladi. Xususan, berilgan modeldagi sharik radiusini har bir hisoblash qadamida 0,01 ga orttirib boriladi.
5. Dasturga yuqoridagi jarayonni ya'ni qadam orttishini 10 marta takrorlashni buyurish.
6. Dasturga aniqlanishi kerak bo'lgan kattaliklar kiritilgandan keyin va hisoblash qadami belgilab olingandan so'ng, natijalarni olish mumkin. Dastur oynasining **“Получить значения”** buyrug'i orqali natijalarni olish mumkin.
7. Yuqoridagi **“Получить значения”** buyrug'i bosilgandan so'ng, ELCUT dasturi avtomatik ravishda amallarni bajaradi.
8. Hosil qilingan 10 ta masalani ketma-ket ochadi, mos geometriyani chizadi, fizik xossalarini beradi, chegaraviy elementlar to'rini tuzadi
9. Qo'yilgan masalaning yechilishini dastur avtomatik tarzda amalga oshiradi.
10. Natijalarni quyidagi alohida oynada keltiriladi va ularni rasm, sonli qiymatlar va grafik ko'rinishlarda olish mumkin.
11. Yuqoridagi hisoblashlardan so'ng olingan natijani quyidagicha tushuntirish mumkin: o'rganilayotgan kompozitsion materialdagi yoki kompozitsion pardadagi po'lat tolalar-

ning diametri ortishi bilan mos ravishda ularning elektr qarshiligi kamayib boradi. U holda butun kompozitsion pardaning qarshiligi kamayadi. Demak, elektr qarshilik qiymati kamaysa pardadagi kuchlanishning kamayishi ham ro'y beradi.

Yuqoridagi amallarni ELCUT dasturida har bir masalaga alohida qo'l bilan kiritib bajarish ham mumkin, lekin bunda ko'p vaqt sarflanadi. ELCUT dasturining "Label Mover" vositasi hisoblash jarayonini avtomatik tarzda bajarganligi uchun vaqtni tejaydi. Foydalanuvchi "Label Mover" vositasi yordamida statistik analizni va optimizatsiyani ham amalga oshirish mumkin.

Shunday qilib, ELCUT dasturi va uning „Label Mover“ vositasi yordamida seriyali hisoblashlarni amalga oshirish mumkin va turli kattaliklarning bir necha parametrlarga bog'lanishlarini aniqlash tadqiqotlarida qo'llash mumkin.

VI bob bo'yicha savollar

1. Kompozit xossalarini modellashtirishni tushuntiring.
2. Parda elektr qarshiligi qanday aniqlanadi?
3. Parda dielektrik singdiruvchanligini aniqlashni tushuntiring.
4. Parda magnit singdiruvchanligini aniqlashni tushuntiring.
5. ELCUT dasturida masalalar yechish ketma-ketligi qanday amalga oshirilishini tushuntiring.

GLOSSARY

Adgeziya – (lotinchadan “adhaesio” – tortishish, ulashish, yopishish) turli xil sirtlar tutashuvga keltirilganda sirtiyl kuchlar yoki boshqa bog’lanish mexanizmlari hisobiga ularni yopishish hodisasi.

Aglomerat – (kimyoda) – (inglizchadan “agglomerate”- bir – biriga yig’ilgan, jamlangan ma’nolarini anglatadi) – bir-biri bilan mustahkam bog’langan zarrachalar majmui.

Aglomerat – (metallurgiyada) – aglomeratsiya jarayonida olingan, yaxlitlangan rudali konsentrat.

Aglomeratsiya – lotinchadan “agglomeratio” – birlashtiraman, qo’shib olaman ma’nolarini bildiradi.

Agregat - (lotinchadan “aggregatus” birikkan, yig’ilgan) - sistema yoki uning qismini hosil qiluvchi elementlar jamlanmasi, tashkil etuvchisi.

Agregirlanish – (lotincha aggregation – qo’shilish) – elementlarning bir sistema(tizim)ga birlashtirish jarayoni.

Ajratuvchi tarkib (antiadhezion material) – buyum va shakl hosil qiluvchi uskuna (matritsa) sirti orasida adhezioni oldini olish uchun matritsa sirtiga qoplanadigan modda.

Amorfli galo – suyuqlik rentgenogrammasida bir yoki bir nechta keng halqalar mavjud. Bunday keng halqa odatda amorfli galo deyiladi.

Antipirenlr – (yunonchadan “anti” – qarama-qarshi ta’sirni bildiruvchi qo’shimcha va rug – olov), (yonish ingibitorlari), organik birikmalarning (yog’och, plastmassa, matolar) yonuvchanligini kamaytiruvchi moddalar.

Armirllovchi-sinchlovchi koefitsiyent – kompozit material massa birligiga nisbatan armirllovchi komponent miqdorini xarakterlovchi ko’rsatkich.

Armirllovchi-sinchlovchi plastiklar – (lotinchadan – mustahkamlayman), polimer bog’lovchi (matritsa) va tolasimon

tuzilishdagi mustahkamlovchi (armirlovchi) to'ldiruvchi kompozit materiallar.

Armirlovchi-sinchlovchi to'ldiruvchi – fizik-mexanik xossalarni kuchaytirish va kompozitga konstruksion material xususiyatini berish uchun smolalarga kiritiladigan har xil shakl, o'lcham va turdagi zarralar.

Ataktli – noto'g'ri, tartibsiz.

Biologik jihatdan moslik – (inglizchadan – biocompatibility) – Optimal terapevtik samaraga erishish uchun zarur bo'lgan materialni odam organizmiga kirishish qobiliyati. Zararli klinik holatlar chaqirmaslik va hujayrali yoki to'qimali javobni induksiyalash.

Dializ – yarimo'tkazuvchi membrana yordamida kolloid eritmalarni va yuqori molekulyar birikmalar substansiyalarni ularda erigan qo'shmolekulyar birikmalardan tozalash.

Disperslash – (lotinchadan dispergo – sochaman) dispers sistemalar, kukunlar, suspenziyalar, emulsiyalar hosil bo'lishiga olib keluvchi, biror bir muhitda qattiq jismlar va suyuqliklarning maydalanishi. Suyuqliklarni gazlarda (havoda) disperslash purkash, suyuqliklarda disperslash – emulsiya deb ataladi.

Eksfoliatsiya – elementar qatlamlarga ajratish.

Ekvimol – biror modda bilan bir xil molyar konsentratsiyaga ega.

Elastomerlar – Haroratlar diapozonida keng foydalaniladigan yuqori elastik xossalarga ega bo'lgan polimerlar va ular asosidagi materiallar. O'ziga xos bo'lgan elastomerlar kauchuk va rezina hisoblanadi.

Flokulyatsiya – (lotinchadan “flocculi” - parcha) – kougulyatsiyaning turi bo'lib, suyuq yoki gaz muhitda murakkab muallaq suzib yuruvchi mayda zarralar, yumshoq paxtasimon to'plamlar, ya'ni flokulalar hosil qiladi.

Formaldegidli mochevina – yog'och tolali plitalar (DVP) va mebel ishlab chiqarishda adgezivlar (birlashtiruvchi) sifatida keng qo'llaniladi.

Fragment – (lotinchadan fragmentum- bo'lak, qism) – butunning biror – bir qismi yoki bo'lagi.

Gel hosil bo'lishi (jelatinlash, ilvirlamoq) – polikondensatsiya yoki polimerlanishni erimaydigan mahsulotlari. Gellar – eritmalarda bo'kib, choklangan chiziqli polimerlar va polimerlar eritmaları bo'lib, ular kimyoviy yoki vodorod bog'lar bilan barqarorlashgan fazoviy molekulyar to'rlar hosil bo'lishi evaziga o'z oquvchanligini yo'qotgan bo'ladi. Reaksiyalanuvchi aralashmaning o'sib bo'ruvchi polimer zanjirlarini choklanishi natijasida o'z oquvchanligini yo'qotgan vaqti gel hosil bo'lish nuqtasi yoki gel-nuqta deyiladi.

Gelkout – dekorativ – himoyalovchi qoplama. Kompozit sirtiga, uni atrof-muhit, ultrabinafsha ta'sirlardan himoya qilish va unga dekorativ xossalar berish uchun qoplanadi. To'yinmagan poliefir smolalarga asoslangan gelkoutlar eng istiqbolli hisoblanadi.

Gidrofil – moddaning suv bilan molekulalar o'zaro ta'sir intensivligining xarakteristikasi, suvni shimib olish qobiliyati, shuningdek suv bilan sirtlarning yuqori ho'llash.

Gidrofob – suv bilan tutashuv bo'lmaslikka “intiluvchi” molekulaning fizik xossasi. Ushbu holatda molekula gidrofob deyiladi.

Gidrogel – gidrofil makromolekula asosdagi kimyoviy polimer bo'lib, suvda va suvli eritmalarda muvozanatli va qaytar bo'kish qobiliyatiga ega.

Globula – o'lchamlari $<10-15$ nm va fazoviy to'rni kichik zichlikdagi sohalari bilan ajragan ustmolekula. Bo'g'inlar konsentratsiyalarining fluktuatsiyasi kichik bo'lgan polimer zanjir holati (konformatsiyalar to'plami).

Granula – munchoqsimon, donador.

Immobilizatsiya – (lotinchada immobiles – qo'zg'almas) ya'ni fiksatsiya (mahkamlash, qotirish) – tashuvchi sirtida birikmaning fiksatsiya jarayoni.

Indentor – (inglizchadan indenter yoki indent – bosmoq) o'rganilayotgan materialni siquvda qattiqligini o'lchash uchun asbob elementi.

Ingibitorlar – (lotinchadan inhibeo – to'xtataman, ushlayman ma'noga ega). Kimyoviy reaksiyalarni sekinlatuvchi modda. Faol markazlar yoki faol zarralar ishtirokida kechadigan zanjir yoki katalitik reaksiyalar uchun ingibirlash xarakterli sanaladi. Ingibitor katalizatorlar faol markazlariga to'siq bo'lib xizmat qiladi.

Initsiyator (katalizator, qotiruvchi) – to'yinmagan, poliefir smolaning polimerlanish reaksiyasini qo'zg'atuvchi modda.

Izoftal smola – izoftal kislota asosidagi to'yinmagan poliefir smola. Ushbu smola asosida tayyorlangan shishaplastik kam suv yutishga, yuqori mexanik xossalarga va kimyoviy barqarorlikka ega.

Kalandr – (fransuzchadan – “calandre”, yunonchadan “kolibdosvalik”, g'o'la) - aylanuvchi vallar orasidan polimer yoki qog'ozni uzluksiz tarzda shakllantiruvchi uskuna.

Kalandrlash – kalandrda materiallarni (mato, qog'oz, rezina) qayta ishlash jarayoni.

Kislorod indeksi – yonishni saqlab turish uchun zarur bo'lgan kislorodni minimal kontsentratsiyasi.

Klaster – o'lchami bir nanometr va undan kichikroq zarralar uyumi klaster hisoblanadi. Shingil, uyum, to'plam ma'nosini bildiradi.

Klubkosimon harakatga to'sqinlik – chigallashgan yoki chalkashgan o'rama holat.

KMS – (karboksimetiltellyuloza) – selluloza hosilasi, undagi karboksilmetil guruhi ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$) glyukozali monomerlarning gidroksil guruhlari birikadi. Kuchsiz kislota, rangsiz.

Koagulyatsiya - (lotinchadan “coagulatio” – birlashish, quyiqdashish, yiriklashish) – mayda disperterlangan zarralarning o'lchami yirikroq bo'lgan agregatlarga birlashishi.

Kolloid sistema – tarkibida nanozarrachalar bo'lgan eritma bo'lib, unda erituvchi – dispers muhit, nanozarrachalar dispers faza hisoblanadi.

Komplementar makromolekulalar (biokimyo) – bir-birini to'ldiruvchi tuzilmalar (makromolekulalar, molekulalar, radikallar) bog'lanishini ta'minlovchi va ularning kimyoviy xossalari bilan aniqlanuvchi, o'zaro mos kelishi.

Kompozit material (kompozit material, kompozit) – ikki yoki undan ko'p komponentlardan tuzilgan material bo'lib, berilgan taqsimotdagi mustahkamlovchi (shisha tolalar, uglerodli tolalar, zarrachalar va boshqalar) bilan to'ldirilgan polimer asos (poliefir smola, epoksid smola) ni tashkil qiladi. Bu holatda kompozitni tashkil qiluvchilarning individual xossalaridan samarali foydalaniladi. Kompozit xossalari alohida komponentlarning xossalariga nisbatan yuqori sifatga ega bo'ladi.

Kontakt qoliplash usuli – bo'ya, kanopdan to'qilgan mato, ya'ni xolst, kigiz, qog'oz ko'rinishidagi rulon to'ldiruvchilardan foydalanib, sovuq qotiruvchi poliefir va epoksid bog'lovchilarni qo'llab, detallar tayyorlashda ishlatiladigan usul.

Korrelyatsiya – (lotinchadan correlatio – munosabat) fan va texnikaning turli sohalarida qo'llaniladigan atama bo'lib, tushunchalarni, predmetlarni, funksiyalarni, o'zaro bir-biriga bog'liqligi, o'zaro moslikka egaligini belgilash uchun qo'llaniladi, ya'ni o'zaro munosabatdorlik, bog'langanlik.

Korroziya – (lotinchadan corrosio – yemirilish) kimyoviy yoki fizik ta'sir natijasida materialning buzilish jarayoni.

Lamellar – bukiluvchan zanjirlarni ma'lum qalinlikda qatlangan va kristallangan tuzilishi.

Laminat – qotishga ulgurmagan poliefir smoladan va to'ldiruvchidan tashkil topgan ho'l shishaplastik.

Lateks – (kauchuk) (inglizchadan – latex, nemischadan – latexm, Kaut – Schukmilchf) – suvli eritmada dispers polimer zarralar emulsiyalarining umumiy nomi.

Lateks – yuqorimolekulyar birikmalar asosidagi nanoo'lchamli dispers fazalar.

Matritsa (bog'lovchi) – material butunligini va to'ldiruvchi zarrasi yoki diskret elementlarni bog'liqlikda bo'lishini ta'minlovchi uzluksiz faza. Matritsa tashqi muhitdan to'ldiruvchini himoya qilish bilan birga, to'ldiruvchi elementlari o'rtasida kuchlanishni taqsimlanishiga va uzatishga xizmat qiladi.

Matritsa (shakl) – shakl hosil qiluvchi uskuna, shisha-plastikdan tayyorlangan buyumlardan yoki sun'iy toshdan tayyorlangan quymalarga shakl berish uchun ishlatiladi.

Metiletilketon peroksidi – (MEKP) sovuq qotishdagi poliefir smolalar polimerlanishining asosiy boshlab beruvchisi (initsiatori).

Mochevina (karbamid) – kimyoviy birikma, ko'mir kislota deyiladi. Oq kristallar ko'rinishida, qutbli erituvchilarda eriydi. (suvda, etanol, suyuq ammiakda)

Modifitsirlangan – turlanmoq, o'zgarmoq, boshqa ko'rinishga, shaklga kelmoq, kirmoq.

Molekulyar dasta usuli – vakuumda yuqori harorat ta'sirida manbadan uchib chiqadigan atom va molekulalar yoki ularning klasterlari maxsus tayyorlangan taglikda kondensatsiyalanishi asosida nanozarralar va tuzilma shakllanadi.

Morfologiya (nanostrukturalar morfologiyasi) – nanostrukturalarning umumiy xarakteristikasi bo'lib, o'z ichiga ularning o'lchami, shakli va fazoviy tuzilishini oladi.

Mul'ch – chirindi, somon.

Mul'chlangan – (ingliz tilida “mulch”) – chirindi yoki somon bilan o'ram, qoplam, bug'lanishdan, muzlashdan himoyalash uchun.

Mul'chqatlam – sirt qoplama bo'lib, sirtni himoyalash va xossalarini yaxshilash uchun ishlatiladi. Tuproq sirtini qoplovchi materiallar. Organik mulchlar: o'rilgan o't, poxol, somon, barglar, daraxt qobig'i, qipiq, kesilgan qog'oz va karton. Noorganik mulchlar: kesilgan rezina, plastik, tosh, qum. So'nggi

vaqtlarda geotekstil va boshqa noto'qima materillardan ham foydalaniladi. Ular polipropilen tolalardan tayyor bo'ladi.

Nanomaterial o'lchami – nanomateriallar o'lchamlari bo'yicha 0–o'lchamli (nanozarralar, kvant nuqtalar klasterlar), 1-o'lchamli (nanonaylar, nanotolalar, makromolekulalar), 2-o'lchamli (nanopardalar, mul'tinanoqatlamlar, nanomembranalar), 3-o'lchamli (nanog'ovaklar, nanonuqsonlar, hajmiy nanostrukturali nanokompozitlar) guruhlarga bo'linadi.

Nostexiometriya – stexiometriya qoidalari bilan aniqlanadigan munosabatlardan kimyoviy birikma komponentlari orasidagi miqdoriy munosabatlarni chetlanishi.

O'rash usuli – aylanma jism shakliga ega bo'lgan yarim mahsulotlar, buyumlarni tayyorlashda keng qo'llaniladi.

O'tqizish (usadka) – poliefir smolaning yoki u asosida tayyorlangan kompozit materialning polimerlanish reaksiyasi boshlanishidan oldin va polimerlanish yakunlangandan keyin o'lchangan, namuna yoki buyum o'lchamlarining nisbiy o'zgarishi.

Oligomerlar – molekulyar massa qiymati bo'yicha monomerlar va yuqori molekulyar birikmalar orasidagi sohani egallab turadigan, gomologik qatorlar a'zolari sanaladi. Oligomerlarni, asosan zanjir o'sishi cheklangan sharoitlarda yuzaga keladigan, polimerlanish yoki polikondensatsiya bilan olinadi. Bu jarayonlar oligomerlanish deyiladi. Oligomerlarga ko'plab sintetik smolalar (alkidli, fenol-formaldegidli, epoksidli va boshqalar), suyuq kauçuklar, sintetik motor yonilg'ilar, moylovchi yog'lar va boshqalar.

Organoplastiklar – plastmassalar bo'lib, asosan, matolar, qog'ozlar, iplar yoki eshma iplar ko'rinishidagi sintetik tolalar bilan armirlangan bo'ladi. Organoplastiklarni buyumlarga qayta ishlash, xuddi shishaplastiklar kabi bo'ladi. Avia – va avtomobilsozlikda va elektrotexnikada konstruktsion radiotexnik material hisoblanadi.

Ortoftal smola – ortoftal kislota asosidagi to'yinmagan poliefir smola. Izoftal smola bilan solishtirilganda past xossalarga ega.

Penoplastlar – (ko'piklashgan plastmassalar, gaz to'ldirilgan polimerlar) – qattiq polimer matritsada berk yoki tutash gaz to'ldirilgan yacheykalardan iborat. Tutash yacheykali penoplastlar g'ovakplastlar deb ataladi. Polimer turiga qarab yonuvchanligi, issiqlikga va kimyoviy ta'sirga barqarorligi aniqlanadi. Makrostruktura morfologiyasiga va polimer turiga qarab – issiqlik, yonish, kimyoviy barqarorlik, elektrik xossalari, suv va nam yutish xossalari aniqlanadi.

Plastifikatorlar – qayta ishlashda yoki foydalanishda plastiklik berish (yoki oshirish) uchun polimer materiallar tarkibiga kiritiladigan moddalar. Plastifikatorlarga qo'yiladigan umumiy talablar: polimer bilan yaxshi mos kelish, kam uchuvchan, hidsiz bo'lishi, kimyoviy inert, suyuq muhitlar (masalan, yog'lar), tozalovchi vositalar tomonidan polimerdan ekstraksiyanishga barqarorligi.

Poliefir smolalar – to'yinmagan monomerdagi to'yinmagan poliefirlarning smolalari. Shishaplastik yoki sun'iy toshlar tayyorlashda bog'lovchi material sifatida foydalaniladi.

Polielektrolitik effekt – Ionogen guruhlar ta'sirlashishi natijasida konformatsion o'zgarish ro'y beradi.

Polikompleks – yangi polimer material bo'lib, dastlabki makromolekulalar regentlar xossalaridan sezilarli darajada farq qiluvchi xossalar majmuasiga ega. Ular ba'zi konstruksion materiallar va qon dializi uchun selektiv (tanlab oladigan) membranalarni sifatida qo'llaniladi.

Polikondensatsiyanish – polimer sintezi reaksiyasi bo'lib, u o'zaro ta'sirlashuvchi monomer va oligomer orasida almashinuvchi reaksiyalarga asoslanadi va bunda past molekulyar modda (suv, spirt, vodorod galogenlari, vodorod) ajralib chiqadi. Reaksiyaga funksional guruhlariga ega birikmalar kirishadi. Polikondensatsiyanish usuli yordamida poliefirlar, poliaminlar,

poliuretantlar, polikarbonlar, poliarilatlar, fenolni va mochevino-formaldegidli smolalar kabi ko'plab moddalar yaratiladi. Oqsillar biosintezi, sellyuloza, nukleyin kislotalar asosida polikondensatsiya yotadi.

Polimer fraksiya – molekulyar massasi bir xil molekulalar ulushi yoki qismi.

Polimer konfiguratsiyasi – polimerdagi elementlarning kimyoviy birikkan shakli.

Polimer konformatsiyasi – polimer molekulasini fazoviy fizik holati.

Polimer to'rlar – polimer to'rlar ulkan makromolekula bo'lib, ular erimaydi.

Polimer yo'nalgan kristallanishi – oqimda yo'nalishli tartiblangan zanjirlarni jipslashishi natijasida kristallanishi.

Polimerbeton – sun'iy toshni bir turi bo'lib, kuchlanish yuklamalarini oluvchi (blok, plitalar) buyumlarini tayyorlash uchun sirt yoki boshqalarni armirlash uchun foydalaniladi. Sementli betonga nisbatan yaxshilangan xossalarga ega.

Polimerlanish – o'suvchi zanjir qirg'og'ida joylashgan faol markazga (monomer) quyi molekulyar birikmali modda molekulalarining ketma-ket qo'shilish yo'li bilan polimer sintezi (hosil bo'lish) kimyoviy reaksiyasi. Polimer (poliefir smola) molekulalarining “choklash” orqali qotish reaksiyasi. Ekzotermik reaksiya – issiqlik ajralishi bilan ro'y beradigan reaksiya.

Polimerlanish katalizatorlari – polimer hosil bo'lishini tezlashtiruvchi moddalar. Ba'zida katalizatorlar bir vaqtda polimerlanishning boshlab beruvchilari, ya'ni polimer molekulasi hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi moddalar ham bo'lishi mumkin.

Polimerlarni barqarorlashtirish – eskirishga uchraydigan polimer materiallarni va polimerlarning muhim xossalarni kompleksini saqlash uchun qo'llaniladigan usullar majmui. Ko'pincha polimerlarni barqarorlashtirish uchun maxsus modda-

lar – stabilizatorlar kiritiladi (ularga antioksidantlar, yorug'lik stabilizatorlari antiradlar kiradi).

Premiks – to'ldiruvchilardan iborat, avvaldan aralashgan kompozit.

Prepreg – avvaldan shimdirib to'yintirilgan uzluksiz material.

Presslash – (lotinchadan “presso” – bosaman, siqaman) – zichlikni oshirish, shaklni o'zgartirish, material fazosini ajratish, mehanik yoki boshqa xossalarini o'zgartirish maqsadida bosim ostida materiallarni qayta ishlash.

Protonlanish – protonni kislotadan asosga o'tishi.

Pultruziya (cho'zish) usuli – doimiy kesimdagi (sterjenlar, trubkalar, turli ko'ndalang kesimlar profillari va boshqalar) profilli buyumlar tayyorlanadi. Jarayon uzluksiz chizma bo'yicha boradi: bog'lovchi bilan qo'shilgan armirlovchi to'ldiruvchi to'plamga yig'iladi va shakl hosil qiluvchi bo'g'in (filyer) sistemasi orqali cho'ziladi. Bu holatda buyumni qoliplash va bog'lovchini qisman qotishi sodir bo'ladi. So'nggi qotirish termokamerada yoki yuqori chastotali qurilmada sodir bo'ladi. Usul yuqori ishlab chiqarish, iqtisodiy tejamkorlik bilan xarakterlanadi, avtomatlash-tirish mumkin.

Purkash usuli – polimer materiallardan yarim tayyor detallar tayyorlash. To'ldiruvchilar sifatida eshilgan bog'lovchilar kesmalari (30-60 mm) dan foydalaniladi. Ularni maxsus qurilmalarda havo oqimini bog'lovchi bilan birgalikda kerakli qalinlikda purkaladi. Bu usul bilan katta o'lchamdagi buyumlarni, masalan, qayiq korpuslarini, turli konteynerlarni, suzish bassey-nlarini ishlab chiqariladi.

Qalinlik o'lchagich – ho'l gelkout qalinligini o'lchaydigan moslama.

Qattiq sirt (solid surface) – sun'iy tosh ko'rinish. Ishlab chiqarish jarayonida bog'lovchini tayyorlash uchun vakuumli aralashtirgichdan foydalaniladi va to'yinmagan poliefir smola qo'llaniladi. Bu esa g'ovak bo'lmagan material olish va himoya-

lovchi gelkout qoplamasidan voz kechish imkonini beradi. Berilgan material oson kesiladi, frezerlanadi, yopishadi.

Qotiruvchilar – reaksiyalanish qobiliyatiga ega oligomerlarni qotishini belgilaydi. Oligomerlar sifatida polifunksional birikmalarni qo'llaydi (masalan, di va poliaminlar, glikollar, organik kislotalar anhidridlari). Ular oligomerni funksional guruhlar bilan reaksiyaga kirishadi va hosil bo'layotgan turli polimer tuzilmasiga kiradi.

Qotish sistemasi – polimerlanish reaksiyasini boshlash maqsadida smolaga kiritiladigan komponentlar.

Qovushoqlik – ichki ishqalanish, oquvchi jismlar (suyuqliklar va gazlar)dagi bir qismini boshqa qismiga nisbatan harakatlanishga qarshilik qiladigan xossasi.

Regulyar muhit – tartibga solib turuvchi muhit.

Reologiya – moddalarning deformatsiyasi va oquvchanligi haqidagi fan. Reologiyada quyidagi jarayonlar ko'rib chiqiladi: qaytmas qoldiq deformatsiyalar, turli oquvchan va plastik materiallar (Nyuton bo'lmagan suyuqliklar, dispers sistemalar va boshqalar), kuchlanishlar relaksatsiyasi, elastic keyingi ta'sir va h.k.

Roving – ko'p sonli shishatolali iplardan iborat uzluksiz jgut (inglizchadan raw – xom, qayta ishlanmagan).

Shishalanish holati – atom va bo'g'inlar vaziyatini o'zgartiradigan holat.

Shishamato (yoki shishato'qima) – to'qima turdagi shishatolali to'ldiruvchi.

Shishaplaslar – sintetik smola (poliefir smola, epoksid smola va h.k) va armirlovchi material (shishamat, shishamato yoki roving) lardan tashkil topgan kompozit material. Texnikaning turli sohalarida konstruksion material sifatida foydalaniladi.

Shishatolali mat – (inglizchadan “mat” – qalin, noaniq tuzilishdagi tekis qoplama) – biror-bir bog'lovchi bilan to'yintirilgan erkin yo'naltirilgan tolalar yoki chigallashgan iplardan tashkil topgan tolasimon noto'qima material. Shishato-

laldan uch ko'rinishdagi matlar qo'llaniladi: kesilgan (shtapel) iplardan iborat matlar, uzluksiz iplardan va dekorativ matlar, masalan, shishavual.

Sinerezis (yunonchadan synairesis – siqish, kichiklashish). O'z-o'zidan gel va studenlar hajmini suyuqlik ajralishi bilan kechadigan kamayishi.

Sorbsiya (lotinchadan “sorbeo” – yutaman) – atrof-muhitdan turli moddalarni qattiq jismlar yoki suyuqliklar tomonidan yutilishi.

Steklomat (shisha bo'ya) – Xaotik taqsimlangan shishatolali (kesilgan yoki uzluksiz) iplardan tashkil topgan bir-biri bilan bog'lam bilan mahkamlangan turdagi shisha tolali to'ldiruvchi. Steklomatlarni kukunsimon bog'langan va emulsion bog'langan turlarga ajratiladi, ular singdirish jarayoni bilan farqlanadi.

Sterik effekt – sterik effect – molekula fazoviy hajmini kimyoviy reaksiya borishiga ta'siri.

Stexiometriya (lotinchadan – element o'lchash) – kimyoviy reaksiyalarda moddalar tarkibi va moddalar massalari orasidagi miqdoriy munosabatlarni hisoblovchi qonunlar, qoidalar, birliklar sistemasi.

Sun'iy marmar – sun'iy toshning bir turi bo'lib, tashqi yupqa qatlami gelkoutdan tayyorlanadi. Kuchlanish konstruksiyasi polimerbetondan yasalgan. Sun'iy marmar dekorativ buyumlar tayyorlash uchun foydalaniladi.

Sun'iy tosh - asosiy komponentlari sochiluvchan to'ldiruvchi va poliefir smola hisoblangan konstruksion material. Farqlovchi jihatlari: yuqori mustahkamlik, maishiy ifloslantiruvchilarga barqaror, kuchsiz issiqlik o'tkazuvchanlik va turli tabiiy toshlar ko'rinishini bera olish.

Surfaktantlar – nanozarralarni barqarorlashtiruvchi poliamfolitlar asosidagi sirt faol moddalar.

Tezlatgich – to'yinmagan poliefir smola polimerlanish reaksiyasini tezlashtiruvchi modda.

Tiksotropiya – (yunonchadan thixis –tegish, dahldor va trope – burilish, o'zgarish) – izometrik sharoitlarda polimer va dispers sistemalar fizik-mexanik xossalarini mexanik ta'sir natijasida qaytar o'zgarish. Plastik yoki yopishqoq oqimli sistemani deformatsiyalash natijasida vaqtinchalik samarali yopishqoqligini pasayib ketishi va mexanik ta'sir olinganda dastlabki holatga qaytishi.

Tiksotropli to'ldiruvchi – qiya va vertikal tekisliklardan poliefir smolalarning oqib tushishi oldini oluvchi to'ldiruvchi ko'rinishi.

Titrlash (titrometrik tahlil) – ko'proq analitik kimyoda foydalaniladigan miqdoriy massa tahlil usuli bo'lib, aniqlanishi kerak bo'lgan modda bilan reaksiyasi uchun sarflanadigan, konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan reaktiv eritmasining hajmini o'lchashga asoslangan. Titrlash – o'rganilayotgan modda titrini aniqlash jarayoni.

To'ldiruvchi – polimer kompozitli materiallar tarkibiga, foydalanish xossalarini modifikatsiya qilish, qayta ishlashni yengillashtirish, hamda narxini kamaytirish maqsadida kiritiladigan moddalar yoki materiallar. Qattiq to'ldiruvchilarning boshqa komponentlar aralashmalari bilan o'zaro ta'sir xarakteri (namlanish, adgeziya, ishqalanish) asosan, to'ldiruvchi tarkibi va ularni sirt tuzilmasi bilan aniqlanadi. Qattiq to'ldiruvchilar dispers yoki kukunli va uzluksiz armirlovchilarga bo'linadi.

To'yintirish-shimdirish – shishaplastik tayyorlash jarayonida tolali to'ldiruvchilarni poliefir smola bilan shimdirish.

Topkout – atrof muhitga laminatdan stirolning qoldiq emissiyasiga to'sqinlik qiluvchi va quruq, qattiq, iflos suvni haydovchi sirt hosil qilish uchun mo'ljallangan himoyalovchi qoplama. Topkoutni shishaplastikdan tayyorlangan buyumning teskari tomoniga qoplanadi.

Triazin – halqasida uchta azot atomi bo'lgan, olti a'zoli aromatik geterosikl.

Tuz bog'lar – qat'iy lokallashgan bog'lar sifatida qaraladi; ikki komponentning o'zaro tortishishi, musbat va manfiy zaryadlarga ega bo'lgan ikki atom guruhlar ta'sir sohasida mujassamlashgan bo'ladi. Tuzli bog'lar isitishga ancha barqaror bo'ladi.

Xemobarqarorlik – kuchli kislotalar, asoslar, erituvchilar va h.k. kabi kimyoviy faol moddalar buzuvchi ta'sirga turg'unligi.

Yuqori elastik holat – zanjirlar segmental o'zgarish qiladigan holat.

Zol – quyi molekulyar birikmalar asosida nanozarrachali dispers faza.

Kurtak – biror bir narsani dastlabki (boshlanish) holati bo'lib, keyinchalik rivojlanib borishi mumkin.

ES – epoksidli smola
F-4, F-40, F-4NTD – ftoroplast materiallari
FFP – fenolformal’degidli smola
HKTK –hajmiy kengayish harorat koefitsiyenti.
ICHKK – issiqlikdan chiziqli kengayish koefitsiyenti.
IHKK – issiqlikdan hajmiy kengayish koefitsiyenti.
IKM – interpolimer kompozit materiallar.
IPK – interpolimer komplekslar.
KMS – karboksimetilsellyuloza.
MFO – mochevinoformaldegidli oligomer.
MFS – mochevinoformaldegidli smola.
NPEK – nostexiometrik polielektrolitli komplekslar.
PA – poliamid
PEK – polielektrolitli komplekslar.
PEND – past bosimli polietilen (полиэтилен низкого давления)
PENP – past zichlikdagi polietilen (полиэтилен низкой плотности)
PETF – polietilentereftalat
PEVD – Yuqori bosimdagi polietilen (полиэтилен высокого давления)
PEVP – yuqori zichlikdagi polietilen (полиэтилен высокой плотности)
PK – polimer kristallar.
PKK – polikompleks kompozitlar
PMAG, PGMG, PGNG – yangi aminoguruhli polimer materiallar
PP – polipropilen
PS – polistirol
PSF – polistirolftalat
PTFE – politetraftoretillen
SVAM – shishatolalar bilan armirlangan material (стекловолокнистый армированный материал)

ADABIYOTLAR

1. Умаров А.В., Абдурахманов У. Разработка и технология резистивных композиционных материалов. Монография. Наманган: 2015
2. Mamadalimov A.T., Rashidova S.Sh., Xolmo'minov A.A. Polimer tolalar fizikasi. Toshkent, "Universitet" nashriyoti, 2009.
3. Энциклопедия полимеров. М., Сов. Энциклопедия, 1972-1977, т. 1-3.
4. Бартенев Г.В., Зеленев Ю.В. Физика полимеров. М., Высшая школа, 1982, 280с.
5. Блайт. Э.Р, Блур Д.
Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. – М.:Физматлит, 2008.-376 с.
6. Ю.К.Годовский.
Теплофизика полимеров. Москва. Химия.1982.
7. Перепечко.И.И. Введение в физику полимеров. Москва. ИЛ. 1980
8. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. Москва. Изд. Лабиринт. 1994.
9. Френкель С.Я., Бартенев Б.М. Физика полимеров. Ленинград. Химия. 1990
10. Берлин.Ал, Вольфсон С.А, Ошмян В.Г, Ениколопян Н.С, Принципы создания композиционных материалов, М., Химия, 1990.
11. Сажин Б.И. и др. Электрические свойства полимеров. Л., Химия, 1970, 376с.
12. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., Химия, 1977.

13. Промышленные полимерные композиционные материалы. Пер. с англ., М., Химия, 1980, 472с.
14. Луцкейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М., Химия, 1988, 160с
15. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.:Наука. - 1981. 280 с.
16. Берлин.Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести. Соросовский образовательный журнал, 1996, №9, с. 57-63.
17. <http://www.worldofmaterials.ru/spravochnik/composites/41-modelirovanie-svojstv-kompozitov>
18. ElCUT dasturiy paket - http://www.elcut.ru/pack_r.htm

Chuqurlashtirilgan holda o'rganish uchun adabiyotlar

1. Гантмахер В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах. — 2-е изд., испр. и доп. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 232 с. - ISBN 5-9221-0578-7.
2. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций /Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук. — Мн.: БГУ, 2005. — 130 с.
3. Optimization of Polymer Nanocomposite Properties. Edited by Vikos Mittol © 2010 WILEY-VCH VerlagGmbH & Co. KGaA, Weinheim.
4. Н.Н.Трофимов, М.З.Канович, Э.М.Карташов, В.И.Натрусов, А.Т. Пономаренко, В.Г.Шевченко, В.И.Соколов, И.Д.Симонов-Емельянов. Физика композиционных материалов. М.: Мир, 2005, т.1,2.
5. Новиков С.И. Тепловое расширение твёрдых тел.- М.: Наука, 1974.-290 с.

6. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов.-Л.: Энергия, 1974.-263 с.
7. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций.- М.: Мир, 1968.- 464 с.
8. Kirkpatrick S. Percolation and conduction // Rev. Mod.Phys.- 1973.- 45, № 4.- P. 574-582.
9. Polymer nanocomposites. Edited by Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu. C Woodhead Publishing Limited. 2006
10. Тарасевич Юрий Юрьевич. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: Учебное пособие. М.: Едиториал УРСС 2002. — 112 с, илл.
11. Muhammad Sahimi. Applications of Percolation Theory. Taylor & Francis, 1994.
12. Anke Krueger, Ed. Carbon Materials and Nanotechnology. 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
13. Kao, Kwan Chi. Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes. 2004, Elsevier, Inc.
14. Зезин А. Б., Рогачева В. Б. Полиэлектrolитные комплексы /В сб. Успехи химии и физики полимеров. – М., Химия, - 1973. – С. 3 – 23.
15. Кабанов В. А., Паписов И. М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах //Высокомолек. соедин. А. – 1979 – Т. 21. - № 2. – С. 243 – 280.
16. Луценко В. В., Зезин А. Б., Лопаткин А. А. Статистическая модель кооперативной реакции между слабыми полиэлектролитами // Высокомолек. соедин. А. – 1974. – Т. 14 - № 11. – С. 2429 – 2434.
17. Зезин А. Б., Кабанов В. А. Новый класс комплексных водорастворимых полиэлектролитов //Успехи химии. – 1982. – Вып. 9. – С. 1447 – 1483.

18. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Образование амидных связей в полиэлектролитных солевых комплексах //Высокомолек. соед. А. – 1975. – Т. 17. - № 12. – С. 2637 – 2643.
19. Philipp B. Eroffnungsansprache and Einfuhrung in die Thenatik beim Internationalen Mikrosynposium uber Polyelectrolyte in Rostock, - 1972 //Faserforsch. Textiltechn. – 1973. – Bd. 24. – S. 1 – 5.
20. Петропавловский Г. А. Карбоксиметилцеллюлоза – ее химические и физико – химические свойства. //Ж. П. Х. – 1959. - № 2. – С. 241 – 253.
21. Петропавловский Г. А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. – Л., «Наука», - 1988. – С. 110.
22. Бруевич Г. Ю. Химическая неоднородность некоторых карбоксиль – содержащих полимеров медицинского назначения. /Дис. ... канд. Хим. Наук. – Ташкент. – 1984. – С. 136.
23. Липатов Ю. С. Будущее полимерных композиций. Киев. «Наукова думка». 1984. С. 132.
24. Chatterjee A. P., Schweizer K. S. Vicroscopic theory of polymer – mediated interactions between spherical particles. //J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 23 P. 10464 – 10476.
25. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: «Химия». 1982. С. 280, 284.
26. Мухамедов Г. И., Ахмедов А. М., Хафизов М. М., Хасанханова М. Н., Искандаров С. И. Интерполимерные комплексы карбоксиметилцеллюлозы с ионогенными полимерами. //Докл. АН РУз. 1990. № 11. С. 44 – 46.
27. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: «Химия». 1986. С. 240.
28. Берлин А. А., Волфсон., Оштян В. Г., Ениколопов Н. С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М: «Химия», 1990. – С. 270.

29. Fire Retardancy of Polymers. New Strategies and Mechanisms. Edited by T Richard Hull, BaHinder K Kandola. Royal Society of Chemistry 2009
30. Polymer Nanocomposites. Processing, Characterization, and Applications. Joseph H. Koo, Ed. 2006 McGraw-Hill Companies, Inc.
31. Functional Fillers for Plastics. Edited by M. Xanthos. 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH.
32. <http://www.worldofmaterials.ru/spravochnik/composites/41-modelirovanie-svoystv-kompozitov>
33. ElCUT dasturiy paket - http://www.elcut.ru/pack_r.htm

MUNDARIJA

SO'Z BOSHI	3
------------------	---

I BOB. POLIMERLI KOMPOZITLAR

1.1. Polimerli kompozit materiallar tushunchasi va ta'rif..	6
1.2. Polimerlar va kompozit materiallarning tuzilishi.....	24
1.3. Geterogenli sistemalar (kompozitlar) topologiyasi.....	27
1.4. Kompozit materiallar uchun to'ldiruvchilar.....	31
1.5. Grafit.....	33
1.6. Metal tolalar.....	39
1.7. Kompozit tolalar.....	40
1.8. Kompozit materiallar uchun polimer matritsalar.....	41
1.9. Kompozit materiallarning olish usullari.....	42
1.10. Molekulyar kompozitlar.....	49
1.11. Nanokompozitlar.....	50
1.12. Polimerli nanokompozitlarni olish usuli.....	52

II BOB. INTERPOLIMER KOMPLEKSLAR VA KOMPOZIT MATERIALLAR

2.1. Yangi polimer materiallar – interpolimer komplekslar va kompozit materiallar.....	56
2.2. Kuchsiz va kuchli kislotali muhitlarda Na KMS va MFO o'zaro ta'siri.....	61
2.3. Interpolimer komplekslarni fizik – kimyoviy xossalari va ular asosidagi kompozit materiallar.....	68
2.4. IPK pardalarini shishuvchanligini tadqiq etish.....	73
2.5. Interpolimerli komplekslar membranalari xossalari va ular asosidagi kompozit materiallar.....	80
2.6. Dispers to'ldiruvchili interpolimer kompozit materiallar hosil bo'lishi.....	89
2.7. Interpolimer komplekslarning fizik xossalari va ular asosidagi kompozitlar.....	97
2.8. Tibbiyotda polikompleksli kompozitlar.....	109

III BOB. POLIMERLI KOMPOZIT

MATERIALLARNING MEXANIK XOSSALARI

3.1. Kompozitlarning mexanik xossalari.....	114
3.2. Mexanik xossalarni asosiy xarakteristikalar.....	115
3.3. Polimerli materiallar buzilish mexanizmlari.....	117
3.4. Kristall holatdagi polimerlarning mexanik xossalari va xususiyatlari.....	121
3.5. Polimerlar mustahkamligiga namlik va haroratning ta'siri.....	125

IV BOB. KOMPOZIT MATERIALLARNING ISSIQLIK XOSSALARI

4.1. KM va polimerlarni issiqlik xossalari.....	129
4.2. Qattiq jismlarning issiqlikdan kengayishini fenomenologik nazariyasi.....	131
4.3. Polimerlarni issiqlikdan kengayishi.....	132
4.4. Kompozitlarning issiqlikdan kengayishi.....	134
4.5. KM issiqlik sig'imi.....	142
4.6. Issiqlik fizikasi usullari yordamida fazaviy va boshqa o'tishlarni tadqiq etish.....	145
4.7. KM va polimerlarning issiqlik o'tkazuvchanligi.....	148
4.8. Polimerlar yonishi.....	158
4.9. Polimer materiallarning yonuvchanligini pasaytirish.....	163
4.10. Nanoto'ldiruvchilardan foydalanish.....	167

V BOB. POLIMERLI KOMPOZITLARNING ELEKTR VA MAGNIT XOSSALARI.

5.1. Perkolyatsiya (oqim) nazariyasi.....	170
5.2. Anizotrop perkolyatsiya.....	178
5.3. Metal-dielektrik chegarasida tutashuv hodisalari.....	181
5.4. KM va polimerlarning dielektrik xossalari va elektrostatika munosabatlari.....	186

5.5. Molekulyar qutblanish.....	190
5.6. Polimerlarning nisbiy dielektrik kirituvchanligi.....	196
5.7. Qutbsiz polimerlar.....	197
5.8. Qutbli polimerlar.....	197
5.9. O'rta kvadratli moment.....	199
5.10. Kichik dielektrik kirituvchanlikka ega polimerlar.....	201
5.11. Dielektrik relaksatsiya.	
Kompleks dielektrik kirituvchanlik va dielektrik isrof.....	204
5.12. Dielektrik relaksatsiya jarayoni.....	207
5.13. Dipol relaksatsiyasining termik faollashishi.....	217
5.14. Polimerlarda kooperativ dipol relaksatsiyasi.....	219
5.15. Qattiq polimerlarda dielektrik relaksatsiya.....	223
5.16. Polimerli KMning dielektrik xossalari.....	232
5.17. Fazalararo qutblanish.....	235
5.18. Elektrodli qutblanish.....	237
5.19. Cho'ziq o'tkazuvchan to'ldiruvchili kompozitlarning dielektrik xossalari.....	238
5.20. Kompozit materiallarning magnit xossalari.....	243

VI BOB. KOMPOZITLARNI MODELLASHTIRISH.

6.1. Kompozit xossalarini modellashtirish.....	246
6.2. Parda elektr qarshiligini aniqlash.....	252
6.3. Parda dielektrik singdiruvchanligini aniqlash.....	256
6.4. Parda magnit singdiruvchanligini aniqlash.....	257

GLOSSARY	264
-----------------------	-----

ADABIYOTLAR	279
--------------------------	-----

**Umarov Abdusalam Vaxitovich
Muxamedov Gafurdjan Israilovich
Quchqarov Xashimjon Ortiqovich**

POLIMERLI KOMPOZITLAR FIZIKASI

Tex. muharrir: Akramjon Xalmirzayev
Sahifalovchi: Abdurahmon Dadaboyev

Bosishga 20.02.2017 yil ruxsat etildi.
Shrift garniturası «Times New Roman».
Oq qog'ozga ofset usulida bosildi. Bichimi 60x90 1/16.
Nashriyot hisob tabog'i 17,93. Adadi 300 nusxada.
Buyurtma №____. Bahosi kelishilgan narxda.

**«Namangan» nashriyoti. Namangan shahri,
Navoiy ko'cha, 36 uy
e-mail: nvmab@inbox.uz
Tel: (0369) 227-92-05**

Nashriyot litsenziya raqami A1-156 2009 yil 14 avgustda berilgan.