



POLEMERLARNING ANIZOTROPIK XOSSALARI VA POLYARIZATSION OPTIK EFFEKTLAR

Mustafayev Muhammad-Ali Nurali o'g'li

Qarshi muhandislik iqtisodiyot instituti asistenti
<https://doi.org/10.5281/zenodo.13928355>

ARTICLE INFO

Qabul qilindi: 05- Oktyabr 2024 yil
Ma'qullandi: 08- Oktyabr 2024 yil
Nashr qilindi: 14- Oktyabr 2024 yil

KEYWORDS

mexanik anizotropiya, anizotropik, sorbsion, diffusion, bo'kuvchanlik, sirt va biologik faol, elektofizik, termik anizotropiya

ABSTRACT

Polimer tuzulishi tushunchasi bir jihatdan makromolekulalarda zvenolarning o'zaro joylashishini (molekulyar daraja) anglatadi, ikkinchi jihatdan polimerlarning uch o'lchamli geometrik shaklini, ya'ni morfologiyasini (ustmolekulyar daraja) ifodalaydi.

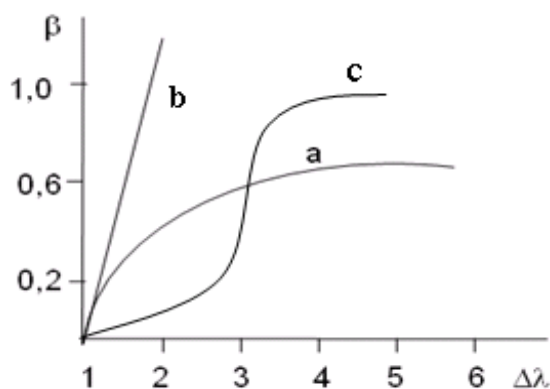
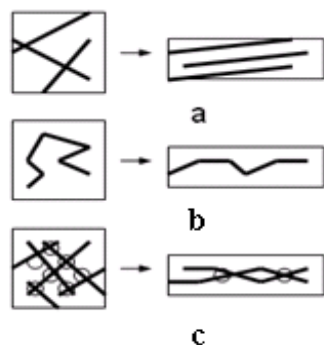
Polimerlarning suyuq va qattiq fazalarda amorf va amorf-kristall holatlarda bo'lishi, ular asosidagi ustmolekulyar tuzilishli materiallarning turli xil morfologiyalarga ega bo'lishiga hamda *maxsus xossalarni* (anizotropik, sorbsion, diffusion, bo'kuvchanlik, sirt va biologik faol, elektofizik) namoyon qilishiga sabab bo'ladi. Bunday morfologik xossalar ko'p jihatdan materialning tarkibi va tashkil etuvchilarini tabiatiga va fizik holatiga bog'liq bo'ladi. Shu bois polimer materialning morfologik tavsifini tahlil etishda, uning necha komponentli (fazali) tizim ekanligini hamda molekulalarini qay darajada tartiblanganligini (izotrop yoki anizotrop) inobatga olish muhimdir.

Polimer material bir komponentli bo'lsa ham, uning polidispersligi tufayli makromolekulyar fraksiyalari turlicha morfologik shakllanishlarga sabab bo'lishi mumkin. Makromolekulyar fraksiya qisqa va segmentlar soni $N < 13$ bo'lsa, tayoqchasimon konformatsiyaga ega bo'ladi va qattiq zanjirli hisoblanadi. Aksincha, fraksiya uzun va segmentlar soni $N > 100$ bo'lsa, g'ujanaksimon konformatsiyaga ega bo'ladi va egiluvchan zanjirli deb qaraladi. Shunday bo'lsada, fraksiyalarga ajratilmagan polimer o'rtacha molekulyar uzunlik va o'rtacha segmentlar soni bilan e'tirof etiladi. Bu holat polimerning materialdagi geometrik shakliga, ya'ni morfologiyasiga ma'lum darajada ta'sir ko'rsatadi va xossalarni turli tuman bo'lishiga olib keladi. Aniqrog'i xossalarni yomonlashishiga sabab bo'ladi va uni yaxshilashning optimal yo'llaridan biri materialda turli uzunliklarga ega polimer molekulalarini bir xil konformatsion holatda bo'lishiga erishishdir. Masalan, zanjirlarining yuqori darajada orietatsiyon tartiblanishi polimerning kristallanish darajasini yuqori bolishiga, buning natijasida yuqori fizik ko'rsatgichlarga erishga imkon beradi.

a) Mexanik anizotropiya. Polimer materiallarda makromolekulalarning orientirlangan holda jiplashgan bo'lishi mexanik anizotropik xossalarni namoyon qiladi. Ularni ifodalovchi modellarning ayrimlarini chizmalari 1-rasmda keltirilgan [19]. Nisbiy deformatsion

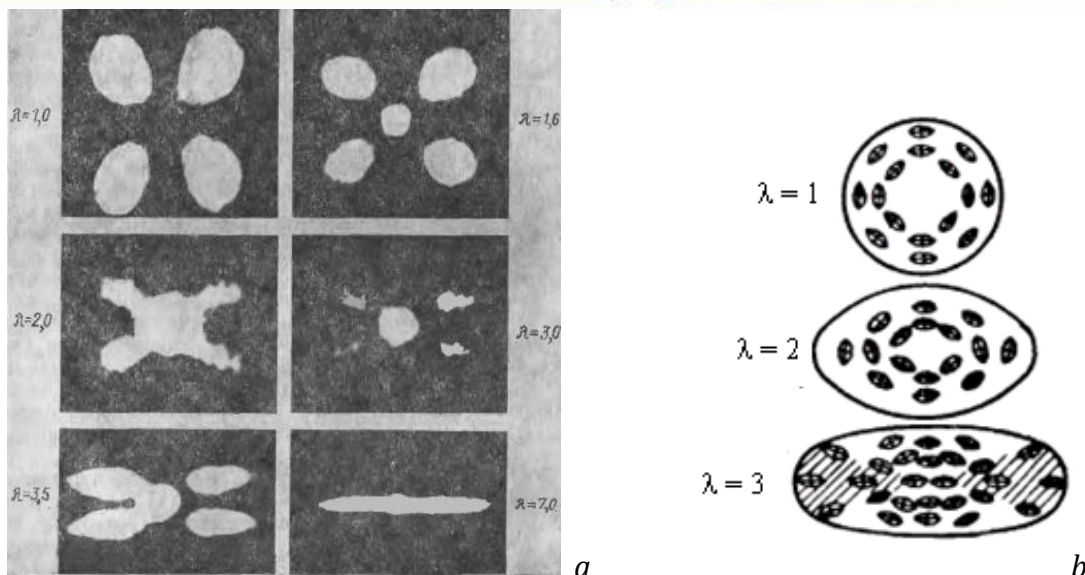
cho'zishda ($\Delta\lambda$) polimer materialning geometrik shakli o'zgaradi, natijada morfologik o'zgarish, ya'ni molekular dastlabki izotrop holatdan majburan yoyilgan orientirlangan holatga o'tadi. Bunda makromolekulalarni yoyilganlik va orientatsiya darajasini ifodalovchi orientatsiya faktori (β) o'zgarishi dastlabki morfologik holatga bog'lik turli mexanizmlar asosida amalga oshadi.

Modellar morfologiyalari

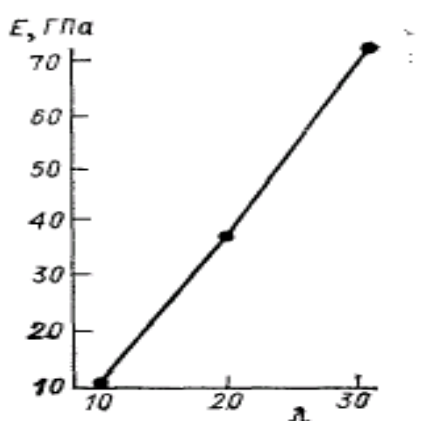


1-rasm. Orientatsiya faktorini (β) nisbiy cho'zishga ($\Delta\lambda$) bo'g'liqligi va morfologiyalar: a - Germans-Kratki modeli; b -Kratki modeli; c -Kao-Syao modeli.

Agar relaksatsiya vaqti materialni deformatsion cho'zish vaqtidan ancha kichik bo'lsa, u holda asosan plastik deformatsiya ro'y beradi va yuqori darajali orientatsion effektlar yuz bermaydi. Agar relaksatsiya vaqti cho'zish vaqtidan sezilarli darajada katta bo'lsa, unda makromolekulalarni kichik darajadagi harakatchanligi tufayli orientatsiya holatiga o'tish imkoniyati cheklangan bo'ladi. Deformatsion cho'zish shishalanish haroratidan yuqori sohada amalga oshirilsa, sferolit morfologiyasiga ega polimer materialni fibrillyar tuzilishli morfologik shaklga o'tishi kuzatiladi (2-rasm). Bu jarayon majburiy morfologik o'zgarish bo'lib, relaksatsiya vaqti ulkan darjada katta bo'lganligi tufayli erishilgan anizotropik holat saqlanib qoladi. Buni natijasida materialni mexanik xossasi keskin o'zgaradi, ya'ni polimerni orientatsion tartiblanishi kristallanishni oshishiga sabab bo'ladi va mexanik sovuq k mustahkamlikni oshiradi. Bu singari morfologik effekt polietilenni xona sharoitida cho'zishda kuzatilgan (3-rasm).



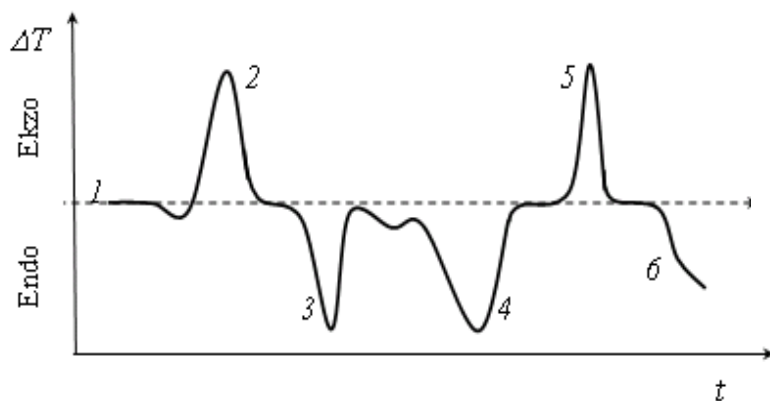
2-rasm. Polietilen plenkaning “sferolit – fibrilla” morfologik o‘zgarishini rentgenogrammalari (a) va chizma viy tasvirlari (b)



3-rasm. Chiziqli polietilen namunasi uchun Yung moduli (E) cho‘zish darajasiga (λ) bog‘likligi

Polietilenni qizdirmasdan cho‘zishda, uning deformatsion o‘zgarishi cheklangan bo‘ladi. Shu tufayli Yung moduli miqdori $E = 70 \text{ GPa}$ dan oshmaydi.

b) Termik anizotropiya. Polimerga issiqlik ta’sir etganda, uning morfologik holatiga bog‘liq tarzda fizikaviy va kimyoviy o‘zgarishlar ro‘y beradi. Bu holat umumiy ko‘rinishda 4-rasmda tasvirlangan. Grafik cho‘qqilari harorat (T) oshib borishi bilan polimyerda kuzatiladigan termik o‘zgarishlarni ifodalangan:



- 1 - shishalanish;
- 2 - “sovuq” kristallanish;
- 3 - kristall-kristall o‘tish;
- 4 - suyuqlanish;
- 5 - kristallanish;

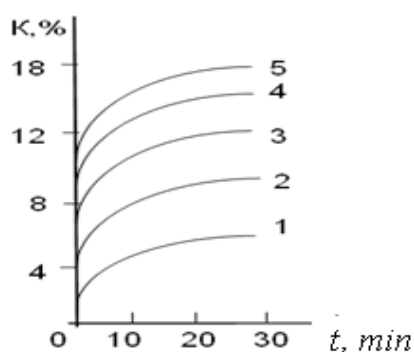
4-rasm. Polimyerda $\Delta T = f(t)$ funksiya bo'yicha harorat o'zgarishini (ΔT) vaqtga (t) bog'lanishini differensial grafigi

Harorat o'qidan yuqoridagi cho'qqilar issiqlik chiqarish bilan amalga oshadigan "ekzo" termik jarayonlardir, aksincha, harorat o'qidan quyidagi choqqilar "endo" termik jarayonlar hisoblanadi.

Umuman olganda polimerlarning termik anizotropik xossalari, ayniqsa, ularni termik qayta ishlash natijasida morfologik holatini o'zgartirishini va relaksatsion jarayonlarning amalga oshishini ta'minlash yoki boshqarishda o'ta muhim bo'lib, materialning zaruriy xossalarga erishishida katta ahamiyat kasb etadi.

Termik ishlov berish shishalanish haroratidan ancha yuqori darajalarda, ya'ni makromolekular harakatlana oladigan sharoitlarda olib boriladi. Optimal termik ishlov berish kinetik qonuniyatlar asosida o'tkaziladi, ya'ni bir paytning o'zida harorat va tashqi kuchlanish ta'sirida relaksatsion omil va uslub sifatida kuzatiladi ($\tau = f(t, \sigma)$). Termik ishlovda relaksatsion jarayonning borishi eksponensial qonuniyat bilan amalga oshadi va bir paytning o'zida ham deformatsion relaksatsiya, ham kuchlanish relaksatsiyalari namoyon bo'ladi.

Agar termik ishlov polimer materialni erkin holat tutgan sharoitda o'tkazilsa, bu jarayon polimerning kirishuvchanligi bilan birga kechadi. Masalan, 5-rasmda polietilentereftalatni turli haroratlardagi kirishuvchanlik grafiglari berilgan.



5-rasm. Polietilentereftalatning har xil haroratlardagi anizotropik kirishuvchanligi (K) kinetikasi:

1 - 100 °C; 2 - 120 °C; 3 - 140 °C;

Kirishuvchanlik, shubhasiz, energetik va entropiyaviy tashkil etuvchilarga ega bo'ladi va anizotrop material uchun relaksatsiya jarayoni erkin termik ishlov berishda quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta l/l = A \exp(-\Delta F_a/RT) = A \exp[-(\Delta E_a/RT) - (\Delta S/R)] \quad (1)$$

bu yerda ΔF_a - ozod energiyaning o'zgarishi; ΔE_a va ΔS - energetik va entropiyaviy tashkil etuvchilar; A - tanlangan namunaga doir doimiy miqdor.

Polimer materiallarning morfologik holatiga bog'liq tarzda, uning termik ishlash paytida makromolekulalar orientatsion tartibini o'zgarishi har xil bo'ladi. Materialning amorf va kristall qismlarida dezorientatsiya ro'y berishi, ya'ni anizotpriyasini o'zgarishi kuzatiladi. Ayniqsa, bu suyuqlanish harorati atrofida jadal amalga oshadi. Bunday ustmolekulyar tuzilish o'zgarishi makromolekulalar zichroq joylashishi bilan e'tirof etiladi. Ayrim, kuchsiz kristallanuvchan polimerlarning kristallik darajasi oshadi. Termik qayta ishlov natijasida polimer materialning mexanik xossasi yaxshilanadi, uni shakllanishida to'plangan qoldiq kuchlanish pasayadi, o'lchamlari barqarorlashadi, materialdagi uchuvchan moddalar miqdori kamayadi. Shuningdek, polimerning morfologik tuzilishi va maxsus xossalari boshqarishni optimal usullaridan biri hisoblanadi.

a) **Optik anizotropiya.** Yorug'lik nurini muhitda turli yunalishlarda turli tezliklarda tarqalishi optik anizotropiya deyiladi. Qo'sh nurni sinish effekti shu prinsipga asoslangan bo'lib, unda muhitga tushayotgan yorug'lik ikkita har xil tezliklarga ega va bir biriga perpendikulyar sirtlar bo'ylab qutblangan bo'ladi. Bunda birinchi nur oddiy, ikkinchisi esa g'ayri oddiy nur bo'lib, yorug'likni sinish qonuniga bosh egmaydi, ya'ni uning tabiati tushish burchagiga bog'lik bo'lmaydi. Umumiy holda qo'sh nurni sinish effekti yoki ko'rsatgichi (Δn) oddiy (n_o) va g'ayri oddiy (n_e) nurlar farqi bilan ifodalanadi:

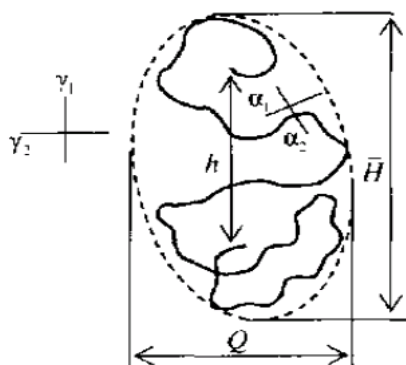
$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2)$$

Muhitning optik anizotropiyasi, uning morfologik holatiga, ya'ni uni tashkil etuvchi zarrachalar anizotropiyasi va o'zaro joylashish tavsiflariga bog'liq bo'ladi. Ko'pchilik tizimlarni optik anizotropiyasi, ularni tashkil etgan xaotik holatdagi molekulalarning qutblanganlik darajasini tavsifi hisoblanadi. Ammo, tashqi kuchlar ta'sirida anizotropik elementlarni qayta joylashishi va makroskopik optik anizotropiyani namoyon qilishi mumkin. Bunday makroskopik o'zgarishlar polimer materialni deformatsiyalash asosida amalga oshirilganda, yorqin tarzda ifodalangan qo'sh nurni sinish effekti namoyon bo'ladi. Alohida olingan makromolekulalarning optik anizotropiyasini kuzatish uchun ularni eritmalarda deformatsiyalash talab etiladi va buni siljish yoki bo'ylama maydonda amalga oshirish mumkin. Optik anizotropiyani bunday tarzda namoyon bo'lishi *Maksvell dinamooptik effekti* deb yuritladi. Unda qo'sh nurni sinish effektining (Δn) miqdori nafaqat maydon tezlik gradienti miqdoriga (g), balki eritma konsentratsiyasi (C) va muhitni qovushoqligiga (η) bog'lik bo'ladi. *Qo'sh nur sinishining tavsifli* [Δn] miqdori $g \rightarrow 0$ va $C \rightarrow 0$ shartlarga binoan aniqlanadi:

$$[\Delta n] = \Delta n / g C \eta \quad (3)$$

Unda [Δn] makromolekulaning xususiy anizotropiyasi va shaklini (morfologik) effekti bilan tavsiflanadi. Bu effekt makroshakl va mikroshakl effektlarga ajratiladi.

Makromolekulani *xususiy optik anizotropiyasi*, uning bosh qutblanishlarini farqi $\gamma_1 - \gamma_2$ bilan tavsiflanadi (3 6-rasm). Bu parametr segmentlar va monomer zvenolar optik anizotropiyasiga bog'liq bo'ladi. *Segment optik anizotropiyasi* deb segmentning bo'yi va eni bo'yicha qutblanishlarini farqi ($\alpha_1 - \alpha_2$) tushiniladi. *Monomer zveno optik anizotropiyasi* o'lchami sifatida uning zanjirga nisbatan parallel va perpendikulyar yunalishlardagi qutblanishlarini farqi ($a_{//} - a_{\perp}$) olinadi.



3. 6-rasm. Statistlik g'ujanak holatdagi zanjirli molekula shakli

Makroshakl effekti g'ujanakning simmetrik shakli tufayli vijudga keladi va $\gamma_1 \neq \gamma_2$ bo'lganligi sababli optik anizotropiya namoyon bo'ladi. Ushbu effekt g'ujanak shaklini ifodalaydi va *shakl faktori* deyiladi: $P = H/Q$. Bunda H va Q – g'ujanakning bo'yi va eni bo'yicha

o'lchamlari. *Mikroshakl effekti* gauss g'ujanagi ichida segmentlarning anizotropik taqsimlanishi bilan ifodalanadi.

Polimer eritma uchun qo'sh nurni sinishining tavsifli miqdori zanjirni xususiy anizotropiyasi $[\Delta n]_e$, makroshakl $[\Delta n]_f$ va mirkoshakl $[\Delta n]_{fs}$ effektlaridan iborat:

$$[\Delta n] = [\Delta n]_e + [\Delta n]_f + [\Delta n]_{fs} \quad (3)$$

$$[\Delta n]_f = 4\pi(n_s^2 + 2)^2[\eta](\alpha_1 - \alpha_2)/45kTn_s \quad (4)$$

$$[\Delta n]_{fs} = (n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)^2[\eta]M_{os}(L_2 - L_1)/180\pi kTn_s^2d \quad (5)$$

hamda ixtiyoriy ellipsoid gidrodinamik erituvchi aylanib o'tmaydigan makromolekula uchun makroshakl anizotropiyasi quyidagicha hisoblanadi:

$$[\Delta n]_f = [(n_s^2 + 2)^2/3]M_{120}\pi d^2kT/[(n_k^2 - n_s^2)^2/n_s^2][b_0f_0(L_2 - L_1)] \quad (6)$$

bu yerda $[\eta]_0$ - tavsifli qovushoqlikning tezlik gradienti $g \rightarrow 0$ dagi miqdori; n_k va n_s - polimer va erituvchining sindirish ko'rsatgichi; d - quruq polimer chichligi; M va M_0 - polimer va monomer zvenoning molekulyar massasi; s - segmentdagi monomerlar soni; k - Bolsman doimiysi; $(L_2 - L_1)$, b_0 va f_0 - g'ujanakning shaklini (P) faktoriga bog'liq parametrlar.

Monomer zvenolarning bir biriga bog'lanishi va yon elementlarning ularga birikish tabiatiga bog'liq holda $a_{//}$ va a_{\perp} ko'rsatgichlar miqdorlari turlicha ($a_{//} - a_{\perp}$) farq manfiy va musbat bo'lishi bo'loshi mumkin va bunday xususiyatlar ko'pchilik polimerlar uchun aniqlangan bo'lib, ulardan ayrimlari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval.

Turli qattqlikka ega bo'lgan polimerlar uchun segmentlar optik anizotropiyasi ($\alpha_1 - \alpha_2$) va элементар zvenolar optik anizotropiyalari ($a_{//} - a_{\perp}$)

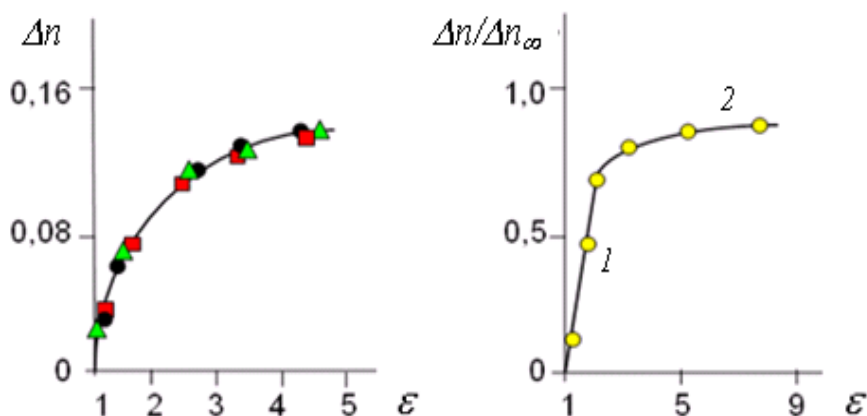
Polimer	Erituvchi	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{-25}, \text{sm}^3$	$(a_{//} - a_{\perp}) \times 10^{-25}, \text{sm}^3$	s	A, Å
Polietilen	Ksilol	+50	+7,3	7	20,8
Polietilenoksid	Suv				
Polistiroil	Bromofom	-145	-18,0	8	20,0
Akrilonitril sopolimeri	51,5 % NaCNS	+23	+2,3	10	25
Polivinilxlorid	Tetragidrofuran		+4,6		
Polivinilpirrolidon	Benzil spirti	-75	-10	7	15
Poliamidbenzomedazol	Sulfat kislota	+400	+18	40	290
Etilsellyuloza	Tetraxloretan	430	21	20	200
Nitrat sellyuloza	Siklogeksanon	-300	-18	16	200
Metilsellyuloza	Suv	+600	+15	39,2	200
Karboksimetilsellyuloza	Suv	+400	+10	40	250

Optik anizotropiya tajribada polarizatsion mikroskoplar yordamida kuzatiladi va qo'sh nurni sinish ko'rsatgichi miqdori (Δn) sifatida o'lchanadi:

$$\Delta n = \Delta\varphi/180d \quad (7)$$

bu yerda λ - monoxromatik nurning uzunligi; $\Delta\varphi$ - polarizatsion nurlar, ya'ni oddiy va g'ayri oddiy nurlar o'rtasidagi farq; d - materialning qalinligi.

Ushbu (Δn) parametrning qo'sh nurni sinishini maksimal miqdoriga (Δn_{∞}) nisbati makromolekulalar orientatsiya faktorini (β) beradi, ya'ni $\beta \approx (\Delta n / \Delta n_{\infty})^{0.5}$. Bir qator polimerlar eritmaları uchun Δn_{∞} miqdori yuqorida keltirilgan Peterlin (1.3.2) formulasi bo'yicha aniqlangan. Umaman olganda Δn parametr va $\Delta n / \Delta n_{\infty}$ nisbat polimerlar ustmolekulyar tuzilishini morfologik tavsifini optik anizotropik o'zgarishni qo'sh nurni sinish usulida nazorat qilish asosida tahlil etishga imkon beradi. Masalan, polietilentereftalat namunasi deformatsion cho'zishda (ε) optik anizotropik parametrlarni o'zgarishlari grafiklari 7-rasmda keltirilgan. Bunda



7-rasm. Polietilentereftalat uchun qo'sh nurni sinishi (Δn) va ($\Delta n / \Delta n_{\infty}$) parametrlarini nisbiy cho'zish miqdoriga (ε) bog'liqligi nisbiy cho'zish miqdori kattalashib borishi bilan Δn miqdorini chiziqli ravishda oshishi kuzatiladi, ya'ni makromolekulalar deformatsion tartiblanish darajasi ortib boradi. Bunday morfologik o'zgarishni ikki bosqichli ekanligi jarayonni $\Delta n / \Delta n_{\infty}$ nisbat bo'yicha tahlil etilganda namoyon bo'ladi: 1 – sohada makromolekulalar nobarqaror holatda bolib, ular ε miqdori oshib borishi bilan keskin orientatsion holatga o'tadi; 2 – sohada orientirlangan makromolekulalar zipslashadi.

Adabiyotlar ro'yxati:

1. Бутовский Г.Т., Протасова Н.В. Лясникова А.И. Научные основы выбора имплантационных материалов в челюстно-лицевой хирургии и ортопедии // Клиническая имплантология и стоматология. – 2002. №3-4. –С. 13-16.
2. She Z., Jin C., Huang Z., Zhang B., Feng Q. Silk fibroin/chitosan scaffold: preparation, characterization, and culture with HepG2 cell // J Mater Sci Mater Med. 2008. № 19(12): 3545-3553, doi.org/10.1007/s10856-008-3526-y.
3. Торсуев Д.М., Коноплева А.А., Барабанов В.П., Вяселева Г.Я. Основные стадии формирования полимерных покрытий на электроде // Вестник казанского технологического университета. -2014. -Т.17. -№8. –С.144-147.
4. Altman G.H., Diaz F., Jakuba C., Calabro T., Horan R.L., Chen J., Lu H., Richmond J., Kaplan D.L. Silk-based biomaterials.// Biomaterials. -2003. №24. – P. 401–416. doi: 10.1016/S0142-9612(02)00353-8.
5. Denk, W., Horstmann, H. Serial block-face scanning electron microscopy to reconstruct three-dimensional tissue nanostructure //J. PLoS Biol. – 2004. №2. –P. 1900–1909.