

МУСАЕВ С.С.

**ЧАРМ БУЮМЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ
КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯСИ
АСОСЛАРИ**



Тошкент-2004

**THE BASIS OF
CHEMICAL TECHNOLOGY
OF PRODUCTION OF
LEATHER ARTICLES.**

Tashkent-2004

УДК (685. 31. 024 + 685. 34.02)

Тақризчилар: Тошкент Тўқимачилик ва Енгил саноат институти «Чарм буюмлар технологияси ва дизайни» кафедраси доценти, техника фанлари номзоди Залетдинов Ф.Ф., Бухоро Давлат Университети илмий ишлар бўйича проректори, кимё фанлари доктори, проф. Ёриев О.М., Бухоро озиқ-овқат ва енгил саноат технологияси институти «Чарм ва мўйна технологияси» кафедраси доценти, техника фанлари номзоди Тоиров М.М.

Мусаев С.С.

Чарм буюмлар ишлаб чиқариш кимёвий технологияси асослари: Техника олий ўқув юртларида «Енгил саноат маҳсулотлари технологияси» бакалавриат йўналиши ва «Пойабзал ва чарм-атторлик буюмлари технологияси» магистратура мутахассислиги талабалари учун ўқув кўлланма. Тошкент –2004.- бет .

Ушбу ўқув кўлланмада чарм буюмлари ишлаб чиқариш саноатида қўлланиладиган полимерлар ҳақида умумий маълумотлар келтирилган. Шунингдек полимер суюлмалари ва эритмалари реологияси, ишлов бериш жараёнида полимерларнинг оқиши ва шакл берувчи асбоб каналларида полимерларнинг қотиб қолиши тўғрисидаги умумий маълумотлар баён этилган. Ўқув кўлланма охириги бобларида, чарм буюмлари ишлаб чиқаришда қўлланиладиган асосий елимлар, елимлашнинг назарий асослари, термопластик материалларни пайвандлаш, полимерларни аралаштириш, уларни юқори босим остида қуйиш, экструзия, иссиқ вулканизация жараёни ва чарм буюмларини пардозлаш билан боғлиқ фирк-мулоҳазалар киритилган.

Ушбу ўқув кўлланма ОУЮ ларида «Енгил саноат маҳсулотлари технологияси» бакалавр йўналишида ва «Пойабзал ва чарм-атторлик буюмлари технологияси» магистратура мутахассислигида таҳсил олаётган талабалар учун мўлжалланган бўлиб, ундан илмий изланувчилар ва мухандис техник ходимлар ҳам фойдаланиши мумкин.

In the text book there are given general information about polymers, that are used in the production of leather articles. It also has general information about reology of meltings and solutions of polymers, about the flow of polymers in the process of processing, about hardening of polymers in canals of forming instrument. In the last chapters of the text book there is given information, connected with the use of glue in production of leather articles, theoretical basis of stitching, welding of thermoplastic materials, mixing of polymers, casts of polymers under pressure, extrusion, the process of hot vulcanization and the decoration of leather articles.

This text book is intended for students, who study for bachelor degree on specialty “The technology of light industry articles” and for master degree on specialty “The technology of leather articles”, and it can be also useful for scientists and engineers and technicals.

полимерлар алоҳида кўриб чиқилган. Полимерларнинг тизими, таркиби, хоссалари ва реологияси, шунингдек, уларнинг деформацияланишида ва оқиши пайтида рўй берадиган эффектлар ҳамда полимер қоришмаларни олиш ва аралаштириш, босим остида қуйиш, экструзиялаш каби технологик жараёнлар кўриб чиқилган. Шунингдек чарм буюмлари ишлаб чиқариш саноатида қўлланиладиган елимлар, уларнинг турлари, қўллаш технологияси термопластик материалларни пайванлаш, пойабзал таглигини иссиқ вулканизация услубида тайёрлаш, босим остида қуйиш ва пойабзал таглигини физик-кимёвий пардозлаш тўғрисида маълумотлар келтирилган.

Ўқув қўлланмада полимерларнинг анъанавий оқиш назарияси қаторида термопластик полимер суюлмаларининг совиладиغان мослама каналларида қотиб қолиш жараёнлари алоҳида кўриб чиқилган. Зеро, ушбу муаммо ўқув адабиётларига умуман ёритилмаган. Охири йилларда ушбу мураккаб муаммони ечиш йўналишида қатор фан намоёндалари Г.П. Андрианова, В.М. Чесунов, А.Я. Малкин, П.С. Карабанов, А.А. Карпучин ва бошқа муаллифлар янги натижаларни қўлга киритишга эришдилар.

Ушбу ўқув қўлланма бўлғуси мутахассисларга, полимерларга ишлов бериш жараёнларини чуқур ўрганиш, мақбул ишлов бериш тартибларини танлаб олиш, белгиланган хусусиятларга эга бўлган полимер буюмларини яратиш, чарм буюмлари ишлаб чиқаришда полимер материалларни қўллаш соҳаларини кенгайтиришда кўмак беради деган умиддамиз.

Шуни таъкидлаш жойизки ҳозирги давргача «Чарм буюмлар технологияси» курсини ўқитишда бир қанча дарслик ва ўқув қўлланмалари рус тилида мавжуд бўлиб, Ўзбекистон Давлат тилида чоп этилган адабиётлар санокли.

Ваҳоланки «Ўз фикрини мутлақо мустақил, она тилида равон, гўзал ва лўнда ифода эта олмайдиган мутахассисни, раҳбар курсида ўтирганларни бугун тушуниш ҳам, оқлаш ҳам қийин» дейилади И.А. Каримовнинг Ўзбекистон Республикаси Олий Мажлиси IX сессиясида сўзлаган нутқида.

Ушбу ўқув қўлланмани ёзишда, керакли материаллар билан таъминлашда яқиндан ёрдам кўрсатган Москва Давлат Дизайн ва Технология Университети профессорлари В.А.Фукин, Г.П.Андрианова, П.С.Карабанов, А.А.Карпухин ва "Чарм буюмлар технологияси" кафедраси жамоасига, муаллиф чуқур миннатдорчилик изҳор этади.

Муаллиф Тошкент Тўқимачилик ва Енгил саноат институти «Чарм буюмлар технологияси ва дизайни» кафедраси доцентлари, т.ф.н. А.А. Ҳайдаровга, Ф.Ф.Залетдиновга, Бухоро Давлат Университети илмий ишлар бўйича проректори, кимё фанлари доктори, проф. О.М.Ёриевга ва Бухоро озик-овқат ва енгил саноат технологияси институти «Чарм ва мўйна технологияси» кафедраси доценти т.ф.н. М.М.Тоировга ўқув қўлланмани тақризлашда кўрсатган қимматли таклифлари учун ўз миннатдорчилигини билдиради.

Муаллиф ушбу ўқув қўлланма ҳақидаги барча фикр ва мулоҳазаларни самимият ҳамда миннатдорчилик билан қабул қилади.

Ўқув қўлланма юзасидан барча таклиф ва мулоҳазаларни қуйидаги манзилга жўнатишингизни сўраймиз: 705017, Бухоро, Мустақиллик кўчаси 25/2- уй, "Енгил саноат маҳсулотлари технологияси" кафедраси.

Муаллиф.

1. ЧАРМ БУЮМЛАР ИШЛАБ ЧИКАРИШДА ПОЛИМЕР МАТЕРИАЛЛАР.

XX асрнинг бошларида нитроцеллюлоза елими яратилди ва у ҳозирги давргача чарм тагликларни қотириш учун қўлланиб келинмоқда. Бу сунъий полимер материаллари чарм буюмлари ишлаб чиқаришда ниҳоятда катта рол ўйнайди. 1930 йилларда келиб турли синтетик каучуклар ишлаб чиқилди ва пойабзалларда резина тагликларни пресслаш усуллари яратилди. Пойабзалларнинг ички ва оралик деталлари учун сунъий материалларни қўллаш бошланди. 1940 йилларнинг охири ва 1950 йилларнинг бошларида полимерлар кенг қўлланила бошланди ва бу нафақат чарм буюмлари турларини кенгайтирди, балки уларни тайёрлаш технологиясини ҳам ўзгартирди.

Ҳозирги пайтда полимерларга нафақат ноёб табиий чармни ўрнини алмаштирувчи, балки янги сифатли маҳсулотлар ишлаб чиқаришда асосий материал сифатида қаралади, чунки бундай маҳсулотларни фақат табиий чармдан ҳосил қилишни иложи йўқ. Полимерларнинг ўзларига хос хусусиятлари туфайли чарм буюмларини утилитар ва эстетик кўринишлари яхшиланди.

1. 1. Полимерлар ҳақида умумий маълумотлар.

Полимерлар (« поли » -кўп , « мера » -қисм) - бу табиий ёки синтетик юқори молекуляр бирикмалар бўлиб, уларнинг молекулалари кўп такрорланувчи бир ёки турли атомлардан ташкил топгандир ва улар ўзаро кимёвий ёки координацион алоқалар орқали узун занжирларга уланган. [1,2]

Кўп такрорланувчи таркибий бўғинлар (звенолар)га такрорланувчи бўғинлар ва занжир охиридаги гуруҳларга охирги гуруҳлар дейилади. Такрорланувчи бўғинлар ва охирги гуруҳлардан ташкил топган полимер молекулаларига **макромолекула** дейилади.

Полимерларни ҳосил қиладиган қуйи молекуляр моддаларга **мономерлар** дейилади ("моно"-бир демақдир). Полимерларни ҳосил қилиш пайтида мономер уларнинг таркибига тўлиқ қиради ва бундай такрорий бўғинга мономерлар дейилади. Агар полимер ҳосил қилиш пайтида қуйи молекуляр модда ажралиб чиқса, унда такрорий бўғин таркиби мономер таркибидан фарқ қилади.

Қуйи молекуляр бирикманинг полимерга ўтиши полимерланиш (полимеризация) натижасида руй беради, яъни молекулада такрорий бўғинларнинг сони кўпаяди. Қуйи молекуляр бирикмаларда такрорий бўғинларнинг сони кўпайиши уларнинг физикавий ва кимёвий хоссаларининг ўзгаришига олиб келади.

Аммо бўғинлар сони маълум қийматга эришганида бу хоссалар ўзгармай қолади. Полимерлар макромолекулаларидаги такрорий бўғинларнинг сони бир-нечта, ўндан минггача ва ундан ортиқ бўлиши мумкин.

Олигомерлар ("олиго"- озгина) қуйи молекуляр бирикмалар ва полимерлар оралиғидаги мавқеини ишғол этиб, уларнинг хоссалари полимерлар учун ҳам, мономерлар учун ҳам хосдир. Олигомерлар молекуласида такрорий бўғинларнинг миқдори, бир-неча birlikдан бир-неча ўнликкача етиши мумкин.

Бир мономердан ташкил этилган полимерлар **гомополимерлар** ("**гомо**"-бир хил, тенг), икки ёки бир нечта мономерлардан ташкил топган полимерлар **сополимерлар** дейилади.

Макромолекулалар геометрик шакли бўйича чизикли, тармоқланган ва тикилган гомополимерлар ва сополимерларга ажратилади. Бундан ташқари турли такрорий бўғинларни макромолекулага бириктириш усулларига қараб сополимерлар **статистик, регуляр, пайванд** ва **блоксополимерларга** бўлинади.

Статистик (ёки нерегуляр) **сополимерлар** макромолекуласида такрорий бўғинлар тартибсиз тақсимланган бўлади. **Регуляр** сополимерларда турли маномерлар занжир бўйлаб қатъий маълум тартибда тақсимланган бўлади. **Пайванд** сополимерларда эса, бўғинлардан ташкил топган ёнланма бўғинлар бирлаштирилган бўлади. **Блоксополимерлар** макромолекулалари, алмашиб келадиган блоклардан ташкил топган бўлиб, уларнинг ҳар бири кимёвий тузилиши ҳар хил бўлган гомополимерлардан тузилган бўлади. Макромолекулаларнинг турли шакллари схематик равишда 1.1-жадвалда келтирилган.

Турли турдаги макромолекулаларнинг схематик тасвири

Жадвал 1. 1

Макромолекула занжирининг геометрик шакли	Полимерлар турлари	
	Гомополимерлар	Сополимерлар
Чизиксимон	-a-a-a-a-a-	Статистик: a-a-v-a-v-a-a-v-v-a-
		Регуляр: -a-v-a-v-a-v-
		Блоксополимерлар: a-a-a-a-v-v-v-v-a-a-a-a-
Тармоқланган	<pre> a-a-a a-a-a-a-a -a-a-a-a-a-a-a-a- a-a-a </pre>	Пайванд сополимерлар: <pre> v v v v -a - a - a - a-a-a v </pre>

		 В
Тикилган	-a-a-a-a-a- а а ^ -a-a-a-a-a-a-a- а а-а-	-a-a-a-a-a- В В -a-a-a -a-

Изоҳ: "а" ва "в" белгилари занжирда такрорий бўғинларни кимёвий эмас, балки физикавий тушунчасини тасвирлайди, шунинг учун "-" белгиси валент боғларни белгиламайди.

Полимерлар келиб чиқишига қараб табиий, сунъий ва синтетик гуруҳларга бўлинади.

Табиий полимерларни табиат яратган, бу гуруҳда табиий каучук, гуттаперча, целлюлоза, крахмал ва бошқалар киради.

Сунъий полимерлар табиий полимерларга кимёвий ишлов бериш йўли билан олинади. Буларга целлюлоза эфирлари, хлоркаучук ва бошқалар мисол бўла олади.

Синтетик полимерлар, полимерлаш ёки поликонденсациялаш усуллари ёрдамида маномерлардан ҳосил қилинади. Бу гуруҳда полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиуретанлар ва бошқалар киради.

Макромолекула асосий занжири кимёвий тузимига қараб полимерлар икки асосий турга: **гомозанжирли** ва **гетерозанжирли** полимерларга бўлинади.

Гомозанжирли полимерларнинг асосий занжири бир хил атомлардан (углерод, селен, олтингугурт ва б.) ташкил топган бўлади. Уларнинг орасида асосий занжири углерод атомларидан ташкил топган карбозанжирли полимерлар кенг тарқалган. Бундай полимерлар **органик полимерлар** деб аталади.

Полиэтилен, поливинилхлорд, полиметилметакрилат ва бошқалар шулар жумласидандир.

Гетерозанжирли ("гетеро"-ҳар хил) полимерларнинг асосий занжири турли элемент атомлари (углерод, кремний, кислород, азот) дан ташкил топган бўлади. Агар асосий занжирда углероддан ташқари аорганик элемент атомлари бўлса, унда бундай полимерлар **элементоорганик полимерлар** дейилади.

Полиэфирлар, полиамидлар, мочефин - формальдегид, целлюлоза, кремний органик полимерлари шулар жумласидандир.

Агар полимер макромолекуласининг асосий занжирида ва ёнланма радикаларида органик элементлар бўлмаса, бундай полимерлар **анорганик полимерлар** дейилади. Пластик олтингугурт, полиселен, полителлур, бор полимерлари шулар жумласидандир.

Полимерларга ишлов бериш пайтида уларни қиздириш ва маҳсулот шаклини олиш усулларига қараб улар **термопластик, терморреактив** ва **вулканизацияланадиган каучукларга** бўлинадилар.

Термопластик полимерлар, ёки қисқача **термопластлар**, шундай полимерларки, уларни қиздирганда юмшайдилар ва оқувчан қовушқоқ ҳолатга ўтиб, совитилганда маҳсулот шаклини олиб қотадилар. Эриш - қотиб қолиш жараёнлари қайтувчан бўлиб, унда термопластларнинг физикавий ҳолатлари ўзгаради, яъни уларда кимёвий ўзгаришлар юз бермайди. Уларга қайта-қайта ишлов берганда маҳсулот шаклини олиш қобилияти сақланиб қолади, аммо маҳсулот хоссалари бир - оз ўзгаради. Полиэтилен, полипропилен, полистирол, поликарбонат, полиметилметакрилат, полибутадиеен, фторопластлар, полиамидлар ва уларнинг қоришмалари термопластлардир.

Терморреактив полимерлар ёки қисқача **реактопластлар**, бошланғич ҳолатда олигомерлардир. Улар қиздирилганда оқувчан қовушқоқ ҳолатига ўтадилар. Юқори ҳарорат ва кимёвий ишлов бериш натижасида уларнинг молекулалари реакцияга кириш қобилиятига эга бўладилар ва уч ўлчовли

юқори зичликка эга бўлган тўрсимон тизимлар ташкил этадилар. Уч ўлчовли тизимлар ташкил топиш жараёнларига қотиш дейилади. Шунинг учун улар эримайдиган, мўрт ва қайта ишлов берилмайдиган бўлиб қоладилар, яъни қотиб қолиш жараёнлари қайтмасдир. Қиздирилганда ва қиздирилмаганда ўзидан реакцияга кириш қобилиятига эга бўлган олигомерлар ҳам реактопластларга мансубдир. Фенол-формальдегидлар, мачевинформальдегидлар, полиэфир катронлари ва бошқалар реактопластлар мисолидир.

Ҳозирги пайтда мономерлардан ва реакцияга кириш қобилиятига эга бўлган олигомерлардан полифабрикатлар олиш босқичини ўтмай кимёвий шакл бериш усуллари ривожланмоқда. Ушбу усул билан аллил мономерлари, тўйинмаган полиэфир катронлари, уретан ҳосил қилувчи олигомерларга ишлов берилмоқда.

Кимёвий шакл бериш усуллари полиамид, полиуретан, акрил катронларидан маҳсулот тайёрлашда кенг қўлланилади.

Каучуклар резина қоришмаларининг асоси ҳисобланиб, уларга шакллантириш ва кейинчалик вулканизациялаш йўллари билан ишлов берилади. **Вулканизация** - бошланғич қоришмани қиздириб, каучукни резина (вулканизат) га айлантириш технологик жараёнидир. Вулканизация пайтида каучук пластик ёки қовушқоқ-оқувчан ҳолатидан, эластик ҳолатига алоҳида макромолекулалари мустаҳкамлиги юқори бўлган ягона фазовий тўрға кўндаланг алоқалар орқали боғланиб ўтади. Вулканизация жараёни қайтмасдир, аммо қотирилган реактопластларга нисбатан вулканизатлар юқори эластикликка эга эканликлари билан фарқ қиладилар.

Шишаланиш ҳарорати уй ҳароратига нисбатан кичик бўлган каучуклар ва резиналар, шунингдек каучуксимон полимерлар **эластомерлар** дейилади.

Шуни алоҳида таъкидлаш жоизки, юқори эластиклик хусусиятига, танҳо вулканизатлар эга бўлиб қолмасдан, балки **термоэластопластлар**, яъни **термопластик блоксополимерлар** (масалан, полистирол, полиэтилен, полипропилен) ва каучуклар (масалан, бутадиен, изопрен, бутадиен - стирол,

этилен - пропилен) ҳам айнан мана шундай хусусиятга эгалар. Ушбу полимерлар оддий ҳароратда ишлатилганда вулканизатларга ўхшаб кетади, ammo юқори ҳароратларда ишлов берилганда термопластларга хос хусусиятларни намоён қилади.

Маҳсулот олиш учун полимерлар "тоза" шаклда кам қўлланилади. Бунинг асосий сабаблари - уларнинг иссиқликка чидамлилиги пастлиги, эритмасининг қовушқоқлиги юқори эканлиги ва улардан тайёрланган маҳсулотларнинг физикавий- механикавий хоссалари юқори бўлмаганлигидадир. Шунинг учун технологик ва физикавий хоссаларини яхшилаш, шунингдек маҳсулот нархини пасайтириш мақсадида полимерлар таркибига бошқа турдаги полимерлар ёки нополимер материаллари киритилади. Термопластлар ёки реактопластлар асосида олинган композицион материаллар (композитлар) **пластик массалар** дейилади. Каучуклар асосида олинган композитларга **резина қоришмалари** дейилади.

Назорат саволлари:

1. Полимерлар ҳақида умумий тушунча беринг?
2. Макромолекула занжирининг геометрик шакли қандай кўринишларда бўлади?
3. Полимерлар келиб чиқишига қараб неча гуруҳга бўлинади?
4. Макромолекула асосий занжири кимёвий тузимига қараб полимерлар неча турга бўлинади?
5. Ишлов бериш жараёнида маҳсулот шаклини олиш ва қайта ишлов бериш жараёнида физикавий ҳолатларини ўзгартириш - ўзгартирмаслигига қараб полимерлар неча синфга бўлинади?
6. Органик полимерлар деб қандай полимерларга айтилади?
7. Элементоорганик полимерлар деб нимага айтилади?
8. Анорганик полимерлар жумласига қандай полимерлар киради?

9. Термопластик полимерлар деганда нимани тушунаси?
10. Термоактив полимерлар деб қандай характерли полимерларга айтилади?
11. Вулканизация, жараёни нима?
12. Қандай полимерларга эластомерлар дейилади?
13. Қандай хусусиятларга эга бўлган полимерларга термоэластопластлар дейилади?
14. Пластик массалар ва резина қоришмалари деганда нимани тушунаси?

1.2. Чарм буюмларида полимерларни қўлланилиши.

Чарм буюмлари ишлаб чиқариш саноатида ўнлаб турли полимер материаллари ва уларнинг композициялари қўлланилади. Пойабзал ва чарм-атторлик корхоналарида уларнинг қўпчилиги тайёр маҳсулот сифатида (сунъий ва синтетик чармлар, шаклланган таг деталлари, қўпгина материаллар ички ва оралик деталлар сифатида, фурнитура), бошқалари эса хом ашё шаклида (қуйилган пластикатлар, елимлар, плёнка ва варақ шаклидаги термопластлар) келтирилади ва ушбу корхоналарда улардан маҳсулот ишлаб чиқарилади. Шунинг учун пойабзал ишлаб чиқарувчилар ишлов бериш пайтида полимерларнинг ўзига хос хусусиятлари ва тайёр маҳсулотнинг кўрсаткичларини билишлари шарт. Қуйида пойабзал ва чарм – атторлик корхоналарида ишлов бериб маҳсулот олинадиган ёки ишлаб чиқаришда қўлланиладиган полимерлар ва композициялар ҳақида маълумотлар берилади.

1.2.1. Таглик материаллари.

Пойабзалда табиий чармни сунъий ва синтетик материалларга алмаштириш, унинг таглиги учун синтетик материалларни қўллаш билан бошланди. Бу пойабзал тагини юқори намдан ва иссиқликдан ҳимоялашни таъминлаш, унинг қайишқоқлигини ошириш, кўп маротаба эгилишга бардош

бера олиш қобилиятини ошириш, ишқаланиб ейилишга қаршилик кўрсатиш қобилиятини таъминлаш зарурияти билан изоҳланади. Ушбу талабларни кўпинча чармга нисбатан полимер материаллари қониқтиради, аммо гигиеник хусусиятлари бўйича табиий чармларга ўрнини беради. [3]

Пойабзал таглиги учун биринчи синтетик полимерлардан резиналар қўлланилди ва ҳозиргача кенг қўлланиб келинмоқда. Пойабзал таглиги учун қўлланиладиган резиналардан стандарт ўлчамли пластиналар олинади ёки шакллантирилган тагликлар ясалади.

Резинадан тайёрланадиган таглик пластиналар ёвакли, ёваксиз, чармсимон ёвакли ва ёваксиз толали тўлдиргичсиз ва тўлдиргичлиларга бўлинади. Шакллантирилган тагликлар яхлит (монолит) ёки ёвак тузилмага эга бўлиши мумкин. [2]

Резина қоришмалари 20 гача турли компонентлардан ташкил топиши мумкин. Ушбу компонентларнинг концентрацияси ва миқдори каучук турига, тагликни ишлатилиш ва технологик талабларига боғлиқ. Пойабзал таглиги учун ишлатиладиган резиналар ниҳоятда хилма-хил: кўпинча бутадиеен-стирол СКС-30, СКМС - 30, БС - 45АК, БС - 45АКН, юқори стиролли СКС - 65АРК, ДССК - 65 каучуклари ишлатилади. [3,4,5]. Ушбу каучуклар цис - бутадиеенли каучук СКД билан биргаликда (мўртлигини ва емирлишга чидамлигини ошириш учун), ва цис - изопренли СКИ - 3 (қоришмани технологик хоссаларини яхшилаш учун) ишлатилади. [4,5,6].

Босим остида қуйиш учун резина қоришмалари асосини СКД, СКИ - 3 ва БС – 45 АКН туридаги каучуклар ташкил этади. Рангли резинали пояабзалларни тайёрлашда рангини ўзгартирмайдиган, эскиришни олдини оладиган моддалар (антистарителлар) билан тўлдирилган СКС - 30 АРКПН, БС - 45АКН ва СКИ - 30 тамғали каучуклар қўлланилади. Қуйилувчи резина қоришмалар учун модификатор сифатида этилен - пропилен ва бутил каучуклари ишлатилади. Буларга эластомер-термопласт (ТЭПК/ПО, СКИ/ПО,

БНК/ПВХ) асосидаги композициялар мисол бўлади. Бундай композицияларга **термопластик резиналар** дейилади. [7,8].

Бу материаллар пойабзал ишлаб чиқариш саноати учун энг истиқболли материал бўлиб, ўзининг юқори физик-механик хоссалари билан ажралиб туради. Асосий хусусиятларидан бири, бу паст ҳароратда резинага хос хусусиятларни намоён этса, юқори ҳароратларда термопластларга хос хусусиятларни мужассамлаштирган, яъни қовушқоқ оқувчан ҳолатига ўтади ва маълум ишлов бериш усуллари билан ишлов берилади.

Резиналарга белгиланган (керакли) хоссаларни бериш учун улар турли термопластлар билан модификация қилинади. Бунинг учун полистирол, поливинилхлорид, полиэтилен, винилхлорид билан винилацетат сополимерлари қўлланилди. Пойабзал таглиги учун қўлланиладиган синтетик полимерларни кейинги босқичи XX асрнинг 50- чи йилларида ишлаб чиқилган поливинил-хлорид пластикати яъни пойабзални қолипга тортилган уст қисмига тўғридан-тўғри полимер таглигини қуйиш технологияси ҳисобланади. Ҳозирги пайтда С - 70, С - 65, С - 60 тамғали суспензион ПВХ асосида юмшатиш (пластификация қилинган) композициялар ишлаб чиқилган бўлиб, улар бошланғич полимернинг асосий камчиликларини - унча юқори бўлмаган ҳароратдан ғимоялаш хоссасини ва совуққа кам бардош бера олишини барҳам беради. Бунда пойабзал яхлит таглигини қуйиш учун ПЛ - 2 пластикати, ПЛП - 2 пластикати эса, ғовак тагликлар олиш учун ишлатилса, ПЛ - 2М композицияси эса совуққа чидамли тагликлар учун ишлатилади.[5,6,9].

Пойабзалларнинг юзи учун ПЛ - 1 (яхлит), ПЛ - 1Э (винилхлорид билан винилацетат сополимерлари асосида юқори эластикли), ПЛ -1М (совуққа чидамли), ПЛ - 1Ц (нур таъсирига чидамли композициялар ишлаб чиқилган ва босим остида қуйиладиган яхлит шаклланган полимер пойабзалларини ва полимергазламали пойабзалларни ишлаб чиқариш усуллари ўзлаштирилган[11].

Поливинилхлорид пластикатларини модификациялашда бутадиен - нитрилли, карбосиликатли, бутадиен - стиролли, уретанли каучуклар, полихлоропрен билан бутадиен - нитрил ва метилвинилпридин каучуклари билан комбинациялаштирилган, этилен билан винулацетат сополимерлари кўлланилади.

Баъзи бир мамлакатларда усти тортилган пойабзалларни таглиги учун ПВХ пасталари (пластизоллар) босим остида куйиш усули кўлланилади. Паста ҳосил қилувчи композициялар ПВХ ЕП - 6602Н маркали эмулсион ПВХ дан олинади. ПВХ пластизолларидан яхлит шаклланган пойабзаллар, сумка қобиғлари, велосипед эгарлари ясалади.

Пойабзал тагликлари ишлаб чиқаришда ва унда тагликни тўғри куйилишида термопластларнинг аҳамияти каттадир. Таглик буюмлари учун дивинил - стирол (ДСТ - 30 , ДСТ - 50 , ДСТР - 30) ва дивинил - метилстирол (ДМСТ - 30 , ДМСТР-30) асосида олинган композициялар кенг фойдаланилади. Термоэластопластлар юмшатишган ПВХ, ПС, ПЭ, ЭВА сополимерлари билан яхши бирлашади ва керакли хоссаларга эга бўлган материаллар яратишга имкон беради.[11,13,14].

Полиуретандан ясалган тагликлар ишга чидамли ва эстетик хоссаларга эга. Ушбу материаллар диизоционатлар реакциялари натижасида, молекуласида гидрооксил гуруҳи иккидан кам бўлмаган бирикмалар билан ҳосил қилинади. Полиуретанлардан маҳсулот тайёрлашнинг афзаллиги шундаки, реакцияга кириш қобилиятига эга бўлган олигомерлар ва мономерлар бевосита қолипда синтез қилинади ва қотирилади. Бундай қайта ишлов бериш усули **кимёвий** (ёки суюқ) **шакл бериш** дейилади.

Полиуретанлардан пойабзал тагликлари шу билан бирга, микроғовак тузилмали тагликлар ва яхлит шаклланган пойабзаллар тайёрланади.

Таглик буюмларини тайёрлашда бошқа турдаги полимерлар камроқ ишлатилади. ЭВА сополимерлари композициялари асосида ғовак тагликлар ишлаб чиқариш йўлга куйилмоқда, стирол билан акрилонитрил ва бутадиен

билан (АБС - пластиклари) сополимерлари, полиамидлар, полипропилен, полиэтилен билан юмшатишган ПВХ ва ЭВА сополимерлари билан таглик буюмларини ишлаб чиқиш ишлари олиб борилмоқда. Дивинил - стиролли термоэластопласт, АБС – пластиклар ва ЭВА сополимерлари асосида уч компонентли ҳамда эластомер – термопласт асосида қисман тикилган термопластик полимер композицияларини олиш учун тажрибалар ўтказилмоқда. [8,14].

1.2.2. Ўкчалар, пошналар ва шаклланган буюмлар учун материаллар.

Пошналар ва ўкчаларда ишлатиладиган, ейилишга чидамли (эскирмайдиган) полимер материаллари (баланд пошналар пойабзаллардан ташқари) металл ўкчаларни сиқиб чиқарди. Ушбу деталлар учун биринчи полимер материаллари ейилишга чидамли резиналар бўлди. Паст пошналар ўвак, ўваксиз ва чармсимон резиналардан тайёрланади. Резинадан тайёрланган ўкчалар полиуретан (СКУ -8), нитрил (СКН - 26, СКН - 40) дивинил (СКД), бутадиеен - стирол (БС - 45) асосидаги каучуклар қоришмаларидан ишлаб чиқарилади. Пошналар ва ўкчалар ўваксиз, ўвак ва чармсимон резина пластиналардан кесиб олинади.

Баланд ва ўртача, шунингдек турли понасимон пошналар ПП, зарбага чидамли ПС дан, АБС - пластикдан, полиамидлардан, паст босим остида олинган ПЭ дан, ПА билан ПЭ қоришмаларидан, ПВХ ва АБС - пластик асосидаги композициялардан ишлаб чиқилади. Ўкчалар полиуретанлардан, термоэластопластлардан, ПП дан, полиуретан билан паст эрувчан полиамид ёки АБС - пластик қоришмалари чиқиндиларидан ишлаб чиқарилади.[8,9,14].

Чарм буюмлари ён деталлари - безак рант, боғичлар, тасмалар, кедер - ПВХ композицияларидан тайёрланади. Безак рантлар резина қоришмаларидан ҳам тайёрланади.

1.2.3. Каркас буюмлар учун материаллар.

Пойабзалларнинг ички ва оралик деталлари (асосий ва тушама) патак, тумшук ости деталлари, геленкалар учун, чарм атторлик буюмларининг деталлари ва тугунлари учун охириги ўн йилликларда полимер материаллари кенг ишлатилмоқда.

Пойабзалларнинг ички ва оралик деталлари учун синтетик ёки табиий латекслар ёки табиий моддалар билан шимдирилган чарм ёки ўсимлик толаларидан тайёрланган турли картонлар, анъанавий материаллар ҳисобланади. Жомадан учун картон, органик моддалар дисперсияси билан елимланган ўсимлик толаларидан тайёрланиб, ПВХ плёнкаси билан пардозланади. Охириги йилларда пойабзалларнинг оралик деталлари учун газламалардан ёки турли полимерлар ва уларнинг композициялари (транс - 1,4 -полиизопрен, нитроцеллюлоза, ПС, бутадиен билан стирол сополимери, полихлорпрен, винилхлорид билан винилацетат қоришмаси, ЭВА билан полиамид қоришмаси, хлорланган ПЭ) асосида қоплама қилинган тумшук ости деталларини қуйиш технологияси ишлаб чиқилган.[10].

Полиэтилендан, юмшатирилган (пластификация қилинган) ПВХ, ПС дан бевосита пойабзал танаворининг тумшук ости деталлари қуйиш технологияси ишлаб чиқилган. Тумшук ости деталлари ва қисман орқа бикр деталлари тайёрлашда ПЭ, ПВХ, ЭВА сополимери, этиленэтилакрилат, ПП плёнкалари қўлланилади.[17]

Асосий патакларни ПЭ, ПП дан қуйиш усули, тушама патакларни эса ПВХ ва полиуретандан қуйиш усули ишлаб чиқилмоқда. Тушама патак, патаклар, тўлдирмалар учун микроғовакли политетрафторэтиленни қўллаш усули маълум. Патакдан ва геленкадан ташкил топган тугунлар ишлаб чиқилган бўлиб, булар турли хилдаги термопластлардан юқори босим остида қуйиш усули ёрдамида тайёрланади.[4].

Пойабзал картонларидан ташқари геленкалар ишлаб чиқариш учун, полиамидлар ва ПП қўлланилади. Бу мақсадлар учун эпоксид ва полиэфир асосида олинган шиша толали композицион материалларини қўллаш истиқболдир.[17,18].

Чарм атторлик саноатида фотоаппарат ғилофи (футляри), велосипед, мотоцикл ва кавалерия ўриндиқлари, сумкалар ва косметика қутилари тайёрлашда термопластик полимерлари ишлатилади. Бу маҳсулотларни тайёрлашда полиамидлар, ПЭ, ПВХ қўлланилади. Кейс ва жомадан қобиғлари АБС - пластиклар ва ПП дан тайёрланади. Уларнинг мустаҳкамлигини ва чидамлилигини ошириш мақсадида, улар шиша толалари билан аралаштирилган, тўйинмаган полиэфирлардан тайёрланади. Ушбу композицион материаллар мишиладиган ва ишчи отлар эгари, ҳамда ортопедик пойабзал деталларини ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Ранцалар қистирмаларида, йўл сумкаларида, портфелларда ПЭ, УПС, АБС - пластик билан ПВХ қоришмалари ишлатилади.

Ёзги сумкалар, ёшлар сумкалари, хат жилд, кичик атторлик буюмлари учун ПВХ плёнкаси ишлатилади.

1.2.4. Фурнитуралар, мосламалар ва елимловчи моддалар учун материаллар.

Чарм буюмлари ишлаб чиқаришда металллар қаторида пластмасса фурнитуралари кенг қўлланилади. Хольнитенлар, тугмачалар ва тақинчоқларни қолипга қуйиш учун ПЭ, ПП, УПС, ПА, АБС - пластиклари ишлатилади. Бу буюмлар фенол - формальдегид ва мочефин - формальдегид катронларини пресслаш усули билан тайёрланади. Тугмачалар полиэфир катронларини силикон қолипларда қуйиб тайёрланади. Пойабзал деталлари устида бевосита ПВХ пленкаларидан гул бичиш (апликация) учун термоконтакт усули ишлаб чиқилган. Чарм буюмларидаги металл чақмоқ - тақилмалар ўрнини пластмассадан (ПА, ПЭТФ, полиэфир катронлари)

тайёрланган маҳсулотлар олди. Пойабзал қолиплари учун турли тўлдиргичлар (ёғоч уни) билан тўлдирилган паст ва юқори зичликли ПЭ, ҳамда уларни бошқа полимерлар билан қоришмалари кўпроқ тарқалган материаллар ҳисобланади. Қолип ишлаб чиқариш учун ПП, ПС, АБС - пластик композицияларини қўллаш мақсадида изланишлар олиб борилмоқда [16].

Пойабзал ва чарм-атторлик саноатида материалларни бичиш учун ишлатиладиган пресс ёстикчалар учун ПВХ, паст босимда олинган ПЭ, ПП, поли-Е-капроамид асосидаги композициялар қўлланилади. Пойабзал устини бостириш ва босиб нақшлаш, чарм - атторлик буюмларига нақш бериш, пойабзал уст тановорини тайёрлаш учун силикон резина қолиплари қўлланилади. Бу қолиплар қуйи молекуляр суюқ кремнийорганик каучуклари (СКТН, СКТН - 1, СКТН- Г) дан тайёрланади ва улар **силикон матрицалари** дейилади.[10].

Чарм буюмлари ишлаб чиқаришда кенг қўлланиладиган елим композициялари асосий, иккинчи даражали ва ёрдамчи елимлашга бўлинади. Елимни елимланадиган юзадаги ҳолатига қараб **елим-эритмалар, елим-дисперсия** (латекс) лар, **елим-суюлмалар** ва **қуруқ елимларга** ажратилади.

Елим эритмалари полихлоропрен, полиуретан каучуклари, термоэластопластлар, СКН каучук билан ПВХ қоришмалари, полиизопрен ва полиамидлар асосида тайёрланади. **Латекс елимлари** полихлоропренлар, бутадиеен - стирол ва поливинилацетат асосида ишлаб чиқилади. **Елим-суюлмалари** полиамидлар, полиэфирлар, ЭВА сополимери, полибутиленакрилат асосидаги композициялардан ташкил топган. Полиамид, ЭВА сополимери куқунлари асосидаги ҳамда полиизобутилен ва полиакрилатлар, ёпишқоқ лента (тасма) лар шаклидаги куқунли елимларнинг қўлланиш соҳалари кенгайиб бормоқда.

Елим-эритмалар пойабзал ва чарм - атторлик корхоналарида асосан қуруқ ҳолатда келтирилади. Бунинг асосида корхонада елим композицияси тайёрланиб, турли ингредиентлар билан модификация қилинади. Елим - суюлмалари корхоналарда тайёр шаклда келтирилади, уларнинг таркиби

Ўзгартирилмайди. Шундай қилиб, чарм буюмлари ишлаб чиқаришида турли полимер материаллари ва композициялари қўлланилади. Уларнинг бир қисмига ишлов берилади, фойдаланишга тайёрланади, корхонада бевосита модификация қилинади. Қўлланиладиган полимерларнинг кенг турлари (ассортименти) га қарамадан, ишлов беришда улар ўз хусусиятларига эга.

Назорат саволлари:

1. Чарм буюмлар ишлаб - чиқариш саноатида асосан қандай полимерлардан фойдаланилади?
2. Таглик деталлари учун ҳозирги кунда қайси полимерлар кўпроқ қўлланилмоқда?
3. Пойабзал таглиги олиш учун мўлжалланган резиналар қандай турларга бўлинади?
4. Яхлит шаклланган полимер пойабзалларини олиш учун қайси полимерлардан фойдаланилади?
5. Кимёвий шакл бериш усули деб нимага айтилади?
6. Ўкчалар, пошналар ва шаклланган буюмлар тайёрлаш учун қайси полимерлар қўлланилади?
7. Пойабзал каркас деталлари учун қўлланиладиган полимерлар қайсилар?
8. Фурнитуралар, мосламалар ва елимловчи моддалар учун қўлланиладиган материалларни номлаб беринг?

1.3. Полимерларнинг тузилиши.

Полимернинг тузилмаси деб, унинг ташкил этувчи элементларни фазода ўзаро барқарор ҳолати, уларнинг ички тузилиши ва улар орасидаги таъсир характерига аталади. Полимер жисмларида физикавий тавсифномасини аниқловчи тизим элементи макромолекула ҳисобланади.

Макромолекулалар узлуксиз ҳаракатда бўлган атомларга ўхшаган, кўпинча энергетик қулай, бир - бириларига нисбатан мувозанат ҳолатини эгаллашга интиладилар ва **молекула узра тузилмалар** ҳосил қиладилар.[1].

Шундай қилиб, полимерлар тизими молекуляр ва молекула узра тузилмалар даражасида бўлинадилар. Молекуляр даражада макромолекулалар-нинг конфигурациялари, уларнинг шакл ва андазалари (яъни конформациялари), шунингдек молекуляр масса ва молекулярмасса тақсимотлари билан изоҳланади. Молекула узра тузилмалар макромолекулаларнинг конфигурацион ва конформацион табиатлари, шунингдек уларнинг қайишқоқлигига боғлиқ бўлади. Молекула узра тузилмалар полимернинг кристалланиш даражаси, кристалл ва нокристалл тузилишлар ва уларнинг андазалари билан изоҳланади.

Полимерлар тизими асосларини молекуляр ва молекула узра сатҳларда кўриб чиқамиз.

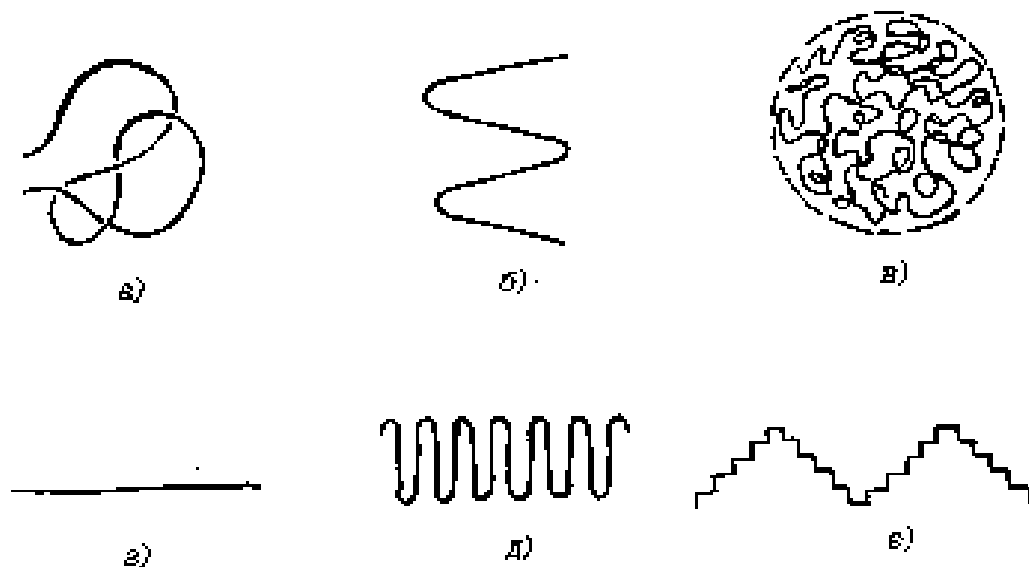
1.3.1. Макромолекулаларнинг конформациялари.

Макромолекулалар қуйи молекуляр бирикмалари молекулаларга ўхшаган турли конфигурацияларга эга бўлишлари мумкин.

Конфигурация - молекулани ташкил этадиган атомларнинг фазодаги муайян жойлашиши бўлиб, иссиқлик ҳаракатида ўзгармайди. Масалан, 1,4 ҳолатида биркитилган изопрен қолдиқларидан ташкил топган занжирлар икки барқарор конфигурацияларга эга бўлишлари мумкин: цис - конфигурацияда (масалан, табиий каучук) ва транс - конфигурацияда (масалан, гуттаперча). Бир конфигурациядан бошқасига ўтиш кимёвий алоқаларнинг бузилишисиз амалга ошмайди.

Аммо полимер занжирлари (яъни, макромолекулалар) иссиқлик ҳаракати таъсири натижасида конфигурацияларини ўзгартирмасдан, яъни кимёвий алоқалари бузилмасдан турли конформацияларда бўлишлари мумкин.[16].

Макромолекуланинг (занжирнинг) **конформацияси** - иссиқлик ҳаракати ва ташқи кучларнинг биргаликда таъсири натижасида макромолекула эга бўладиган аниқ андазаси ва шаклидир. Бу кучларнинг ўзаро нисбати ва иссиқлик ҳаракатининг интенсивлигига (шиддатлигига) қараб, конформацияларнинг турли кўринишлари амалга ошиши мумкин. (1.1-расм):



1.1 -расм. Макромолекулаларнинг конформациялари: а-тинч ҳалқа; б-ўрама; в-тор; г-шарра; д-бурмачан; е-тирсакли вал.

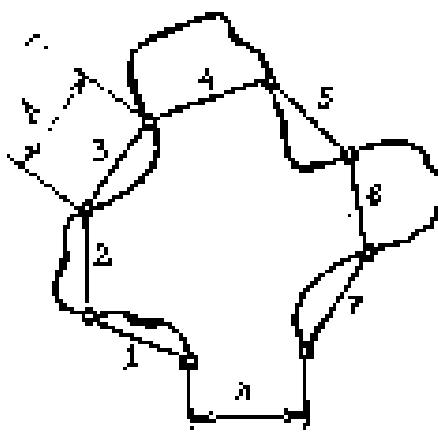
Ҳар бир конформацияда макромолекуланинг узунлиги L ни ифодаловчи катталиқ - унинг учлари орасидаги масофа h дир. Биринчи мартаба макромолекуланинг андазаси (ўлчами) эркин бўғинли занжирлар учун ҳисобланган. Бундай макромолекулалар иссиқлик ҳаракати таъсирида тинч халқача шаклида бўлиши мумкин.

Ҳисоб - китоб натижаларини текшириш учун макромолекуланинг атомлари ва бўғинлари (звенolari) иссиқлик ҳаракатлари таъсирида, унинг ҳатти-ҳаракати моделлаштирилади.

Макромолекуланинг модели кўпгина мунчоқ шодаларидан иборат бўлиб, улар аквариумга иссиқлик ҳаракатини ифодаловчи турбулент суюқликка жойлаштирилган. Моделлаштирилган тажриба натижалари шуни кўрсатдики, биринчидан, қисқа шодалар (қуйи молекуляр бирикмалар молекуласи) ва калавага бураладиган узун шодалар (полимер макромолекуласи) бир - биридан фарқ қилади. Иккинчидан, калавага бураладиган макромолекула учлари орасидаги масофа квадрат илдизи остидаги мунчоқлар сонига тесқари пропорционал ҳолатда қамаяди.

Бундай ҳисоб - китобларни валент бурчаклари қайд қилинган занжирлар учун ҳам амалга ошириш мумкин, фақат бундай занжирларни эркин бўғинли занжирларга алмаштириш керак бўлади.[16].

Эркин бўғинли занжирда ҳар бир бўғин (звено) нинг ҳолати аввалги ҳолатига боғлиқ эмас. Реал занжирларда эса бўғинлар ҳолати фазода ўзаро боғлиқ бўлади. Лекин бўғинлар бир - бирларидан узоққа жойлашганда ва уларнинг жойлашиш йўналишлари орасидаги занжир узунлиги катта бўлганда, уларнинг жойланишида боғланиш (корреляция) бўлмайди. Агар бундай бўғинларни ўзаро бириктирсак, унда чизиклар йўналиши бир - бирига боғлиқ бўлмайди. (1.2. – расм)



1.2.-расм. Занжирнинг мустанкил сегментлари: A-сегмент узунлиги; h - занжир учлари орасидаги масофа.

Бу расмдан кўринадики, h такрорий бўгинлардан ташкил топган ва узунлиги A бўлган реал занжирни N статистик элементларга бўлиш мумкин.

Узунлиги A , ҳолати кўшни элементлар ҳолатига боғлиқ бўлмаган статистик элементни **термодинамик сегмент** ёки **Куна сегменти** дейилади.

Бу ҳолатда занжир бўгинларининг бурчак йўналиши (ориентацияси) фақат сегмент худудида бўлиб, сегментлар орасида ориентация бўлмайди.[21]

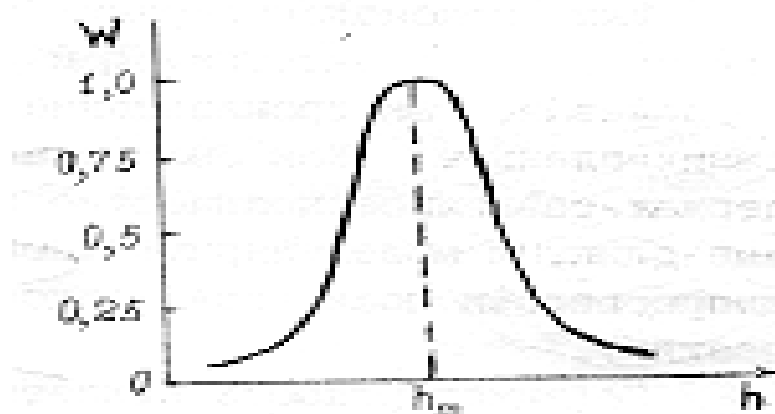
Юқорида кўриб чиқилган эркин бўгинли занжирлар модели, занжирнинг икки учи жойлашиши ва улар орасидаги масофани аниқлаш имконини беради. Занжирнинг конформациялари сони ёки унинг термодинамик энтимолляти W , Гаусс формуласи билан ифодаланади:

$$W(h) = \left(\frac{3}{2\pi NA^2}\right)^{3/2} * 4\pi h^2 \exp\left(-\frac{3h^2}{2NA^2}\right), \quad (1.1)$$

бу ерда N - мустақил статистик элементлар сони;

A - занжир учлари орасидаги масофа.

(1.1) формуласини график шаклда куйидагича кўрсатиш мумкин:



1.3 - расм. Занжир учларининг бир - биридан турли h масофаларда жойлашиш эгрилик энтимоллиги.

Бу расмдан кўриниб турибдики, занжирнинг худудий чўзилган ҳолати яъни, занжирнинг учлари орасидаги масофа h занжир ёки макромолекула узунлиги L га тенглашган ҳолати, ($h=L$) ва худудий бурмачан ҳолати (яъни $h=0$) эҳтимолияти кичикдир. $h = h_m$ бўлганда, $W=1$, яъни занжирнинг термодинамик эҳтимолияти максимал қийматга эга.

Шундай қилиб, агар битта макромолекулани кўриш имконияти бўлганда, фақатгина конформациясини доимий ўзгартирадиган макромолекула сифатида кўриш мумкин бўлар эди. Бу макромолекула вақтнинг кўп қисмида бурмачан ҳолатда бўлиб, унинг учлари орасидаги масофа h_m бўлур эди.

Агар ҳамма макромолекулаларни кўриш имконияти бўлганда, унда уларнинг кўпчилиги h_m га мос келадиган конформацияда бўлиб, фақат улардан бир нечтаси $h=0$ ёки $h=L$ ларга мос келадиган конформацияларда бўлиши мумкин.

Расмдаги h_m - занжирнинг учлари орасидаги энг эҳтимолли масофа дейилади ва $dW/dh = 0$ шартидан қуйидагича топилади:

$$h_m^2 = \frac{2NA^2}{3}, \quad (1.2)$$

Шуни алоҳида қайд қилиши керакки, кўриб чиқилган моделда молекулалараро таъсир кучлари инобатга олинмаганлиги учун уни кўп суюлтирилган полимер эритмаларида қўллаш соҳасини чеклаб қўяди. Маълумки, қуюқлашган ҳолатларда макромолекуларнинг конформациялари юқорида кўриб чиқилган моделдан фарқ қилади.

1.3.2. Молекуляр масса ва молекуляр масса таксимоти.

Қуйи молекуляр моддалар учун молекуляр масса M константа бўлиб, шу моддани ифодалайди.

Полимерлар учун M такрорий бўгин (звено) лар массасининг ушбу бўгинлар сони кўпайтмаси билан аниқланади. Юқорида айтиб ўтганимиздек, полимер макромолекулалари турли бўгинлар миқдоридан ташкил топган ва улар турли узунликка ва молекуляр массаларига эга. Шунинг учун, полимерларнинг **полидисперслиги** тушунчаси мавжуд. (Дисперслик - заррачалар андазаси (ўлчами) ни тавсифлайди).[19,20].

Полидисперслик полимернинг ташкил топиш реакциясининг тасодифий характери натижаси бўлиб, баъзан макромолекуланинг бўлиниши ёки бирикиши натижасидир. Шунинг учун полимер турли молекуляр массаларга эга бўлган макромолекулаларнинг қоришмасидан ташкил топган.

Полимер молекуляр массасининг сочилишини тавсифлаш учун молекуляр масса тақсимоти (ММТ) тушунчаси киритилган. Одатда ММТнинг кенглиги полидисперслик даражаси билан аниқланади:

$$K_d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (1.3)$$

бу ерда \overline{M}_w ва \overline{M}_n - мос равишда ўртача массали ва ўртача соний молекуляр массалари.

Ўртача соний молекуляр масса \overline{M}_n қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^N n_i m_i \quad (1.4)$$

бу ерда n_i - молекуляр массаси M_i бўлган i турдаги макромолекула фракциясининг соний улуши; N - фракциялар сони.

Ўртача массали молекуляр масса \overline{M}_w қуйидаги формуладан ҳисобланади:

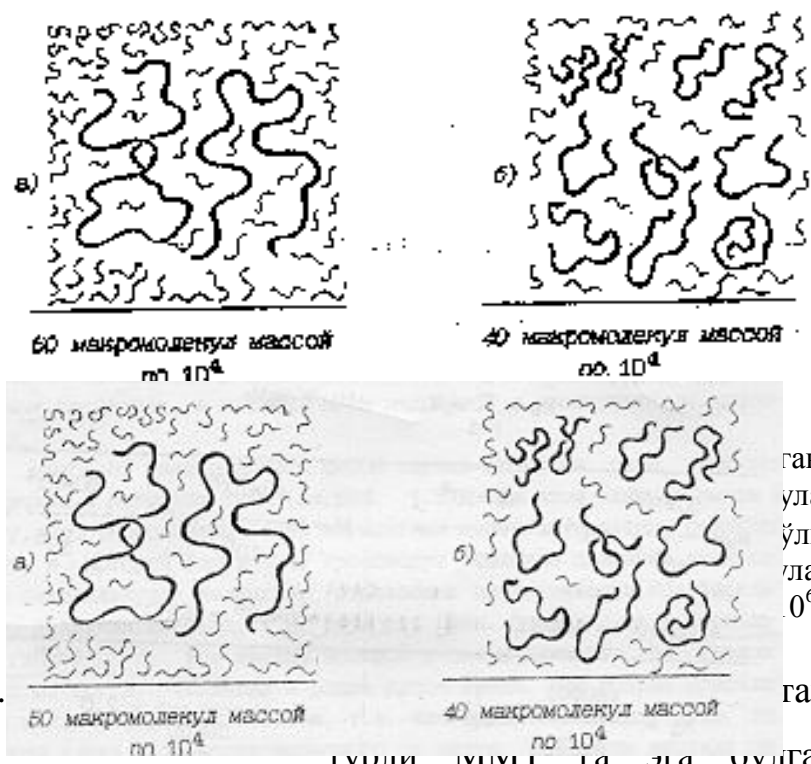
$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^N \omega_i M_i \quad (1.5)$$

бу ерда ω_i - молекуляр массаси M_i бўлган i турдаги макромолекула фракциясининг масса улуши.

Агар $K_0 = 1$ бўлса, унда полимер узунлиги бир хил ва бир хил массали молекулалардан ташкил топган ва бундай полимерлар монодисперс ҳисобланади. Агар биополимерларни инобатга олмасак, бу барча полимерлар учун ниҳоятда кам учрайдиган ҳолатдир. Кўпгина табиий ва хусуан синтетик полимерлар учун $K_0 > 1$. Агар $5 \leq K_0 > 1$ бўлса, ММТ тор дейилади, $20 \geq K_0 > 5$ бўлса, унда ММТ ўртача ва агар $K_0 > 20$ бўлса, унда ММТ кенг дейилади.

\bar{M}_w ва \bar{M}_n моҳиятларини тушунтириш мақсадда, 1.4- расмда ММТ турлича

бўлган иккита намуна кўрсатилган.



1.4.

ган
ула
ўлган
ула
 10^6

гашкил топган ва
полимерлар
тасвири.

Расмдаги а ва б полимер намуналари учун юқорида келтирилган формулалар асосида \bar{M}_w , \bar{M}_n ва K_0 қийматларини ҳисоблаймиз. Натижалар 1.2 - жадвалига келтирилган.

Жадвал-1.2

А намунаси учун	Б намунаси учун
$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^N n_i M_i = n_1 M_1 + n_2 M_2$	
$\overline{M}_n = \frac{50}{52} * 10^4 + \frac{2}{52} * 25 * 10^4 = 19230$	$\overline{M}_n = \frac{40}{50} * 10^4 + \frac{10}{50} * 6 * 10^4 = 20000$
$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^N \omega_i M_i = \omega_1 M_1 + \omega_2 M_2$	
$\overline{M}_w = \frac{50 * 10^4}{10^6} * 10^4 + \frac{50 * 10^4}{10^6} * 25 * 10^4 = 13000$	$\overline{M}_w = \frac{40 * 10^4}{10^6} * 10^4 + \frac{60 * 10^4}{10^6} * 6 * 10^4 = 40000$
$K_\rho = \frac{13000}{19230} = 6,76$	$K_\rho = \frac{40000}{20000} = 2,0$
ММТ ўртача	ММТ топ

Юқоридаги мисолдан кўринадики, полидисперс полимерлар учун ҳамма вақт $\overline{M}_w > \overline{M}_n >$ Бунда \overline{M}_w юқори молекуляр массали макромолекулаларга сезгир бўлиб, \overline{M}_n куйи молекуляр массали молекулаларга сезгирдир.

Полидисперслик полимерларнинг асосий хоссаларига кучли таъсир кўрсатади: куйи молекуляр фракциялар полимерларнинг механик хоссаларини ёмонлашишига, аммо уларнинг технологик хоссаларини яхшиланишига олиб келади.[21]. Юқори молекуляр фракциялар эса, тескари таъсир қилади - полимерларни мустаҳкамлайди, аммо уларга қайта ишлов бериш қийинлашади.

1.3.3. Макромолекулаларнинг қайишқоқлиги.

Конформацион параметрлари орқали фақат полимерларнинг муҳим хоссаси бўлган қайишқоқлигини тавсифлаш мумкин.

Қайишқоқлик - бу ички молекуляр иссиқлик ҳаракати ёки ташқи кучлар таъсирида макромолекуланинг конформациясини ўзгартириш қобилиятидир.

Кайишқоқликнинг иккита тушунчасини фарқ қиладилар:
термодинамик кайишқоқлик ва **кинетик кайишқоқлик**.

Термодинамик кайишқоқлик - бу иссиқлик ҳаракати таъсирида занжирнинг эгилиш қобилиятидир. Занжирнинг термодинамик кайишқоқлиги ҳақида макромолекулани мувозанат ҳолатидаги конформациясини ўрганишдан сўнг хулоса чиқарилади. Шунинг учун термодинамик кайишқоқликни мувозанат кайишқоқлик дейилади. Бу кайишқоқлик ҳаддан ташқари суюлтирилган эритмаларда амалга ошади, чунки уларда занжирлар бир-биридан ажратилган (яккаланган) ҳолатда бўлади.[21,22].

Занжир кайишқоқлигини энг универсал ўлчови Куна сегменти A ҳисобланади (1.2.- расмга қаранг). Шунинг ҳам инобатга олиш керакки, термодинамик сегмент реал занжирнинг бир қисми эмас, балки унда бўғинларнинг иссиқлик ҳаракати вужудга келади. Бу эквивалент катталиқ бўлиб, бўғинларнинг тебраниш ҳаракатини, яъни занжир кайишқоқлигини тасвирлайди. Маълумки, худудий эгилган занжирлардаги барча бўғинлар ҳаракат давомида бир-бирларига боғлиқ эмас, A нинг қиймати бўғин узунлигига тенг бўлади. Занжирнинг бикрлиги қандай юқори бўлса, термодинамик сегмент узунлиги A шунча катта бўлади. Ҳаддан ташқари бикр занжирлар учун A занжирнинг узунлиги L га тенг бўлиши мумкин.

Макромолекуланинг кимёвий тузилишига қараб мувозанат кайишқоқлик кенг ҳудудга ўзгариши мумкин. Молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кайишқоқликка катта таъсир кўрсатади. Шунинг учун блокдаги макромолекулаларнинг кайишқоқлиги яккаланган макромолекулаларникидан фарқ қилади.

Термодинамик кайишқоқлиги бўйича полимерларни уч гуруҳга бўлиш мумкин: кайишқоқ (эгилувчан), яримбикр ва бикр.

Кинетик кайишқоқлик занжирнинг ташқи кучлари таъсирида бир энергетик ҳолатдан иккинчисига ўтиш тезлигини ифодалайди. Термодинамик кайишқоқлик термодинамик сегмент қиймати билан аниқланганидек,

яккаланган макромолекуланинг кинетик қайишқоқлигини аниқлаш учун **кинетик сегмент** катталиги, яъни макромолекулага ташқи кучлар таъсирида тўла бирлик сифатида баҳо берилади. Кинетик сегмент термодинамик сегментдан фарқли ўлароқ ҳароратга ва ташқи таъсир тезлигига боғлиқ.

Полимерларнинг шишаланиш ҳарорати уларнинг қайишқоқлигига боғлиқ бўлади. Полимер занжирлари юқори кинетик қайишқоқликка эга бўлса, шишаланиш ҳарорати кичик бўлади. Бундай полимерлар хона ҳароратида каучуксимон бўладилар. Полимерларнинг кинетик қайишқоқлиги ўртача қийматга эга бўлса, унда уларнинг шишаланиш ҳарорати 80-100⁰С атрофида бўлади. Бикрзанжирли полимерларнинг шишаланиш ҳарорати 200⁰С дан юқори бўлади.

Шундай қилиб, кинетик сегмент занжирнинг кинетик қайишқоқлигини ўлчови ҳисобланади: агар сегмент кичик бўлса, унда занжир эгилувчан ва агар сегмент катта бўлса, унда занжир бикрдир. Занжирнинг қайишқоқлиги ниҳоятда кичик бўлганда, сегмент андазаси макромолекуланинг андазасидан катта бўлади. Бундай реал кесмалар у ёки бу амплитуда билан тебранадиган бўғинлар ҳисобланади.

1.3.4. Молекула узра тузилиш (тизим).

Полимерлар хоссалари нафақат уларнинг таркиби ва тузилиши билан, яъни молекуляр сатҳида тизими (макромолекуланинг конфигурацияси ва конформацияси) билан, балки улардаги элементларнинг ўзаро жойлашиши билан - молекула узра тузилмалари билан аниқланади. Полимерларнинг молекула узра тизими-бу фазода ажратилган элементлар (агрегатлар)да макромолекулаларнинг жойланиш усули бўлиб, уларнинг андаза ва ҳажмлари бўғин андазаси ва ҳажмидан бир неча мартаба каттароқдир. [19,21]

Макромолекулаларнинг тартибли жойлашиши даражасига қараб полимерлар икки фазовий ҳолатларда: кристаллик ва аморф ҳолатларида бўладилар. Кристалл тизимлар морфологияси кристалланиш шароитлари

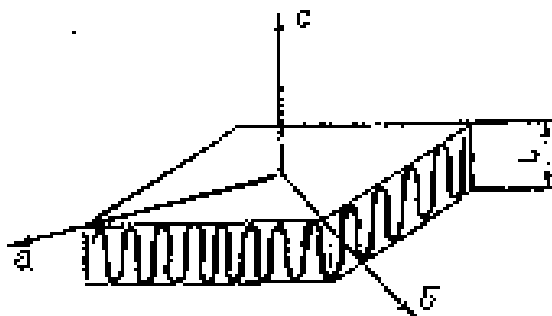
(кристалланиш ҳарорати, намунадаги бегона кўшимчалар, унинг олиниш шароитлари ва б.) га боғлиқ бўлади.

Кристалл полимери морфологиясининг бирламчи элементи **кристаллографик уя** (ячейка) (монокристалл) ҳисобланади. Бу уя аниқ ва муайян андазалар - атомлар орасидаги масофалар ва текисликлар орасидаги бурчаклар билан ифодаланади.

Кристаллографик уя полимерларнинг мукамал, аммо камроқ тарқалган молекула узра тузилмаларининг бир туридир. Бу тузилмалар куйи молекуляр моддалари кристалларига ўхшаган ягона кристалл панжарага эга бўлсалар ҳам, кўпгина тизим нуқсонларига ҳам эгалар. Суюлтирилган полимер эритмаларидан алоҳида монокристалллар ҳосил қилиш мумкин.

Уя (ячейка) ларни ўзаро турлича жойлашиши юқори тизим формаларини ҳосил бўлишига олиб келиши мумкин ва улар кристалл полимерларининг морфологиясини аниқлайди. Шунинг учун молекуляр сатҳида бир хил тизимга эга бўлган кристалл полимерларни турли шакллари молекула узра тузилмалардан фарқ қилади.

Полимер кристалларининг хусусияти шундаки, улар асосан бурмача конформацияда бўлган занжирлардан тузилган. Бурмачан механизми бўйича кристалланиш пайтида оддий тизим бирлиги-ламелла пайдо бўлиб у паралел жойлашган кўп мартаба 180° С га эгилган макромолекула қисмларидан тузилган, бундай макромолекула ўқи пластинага перпендикуляр йўналган (1.5-расм).



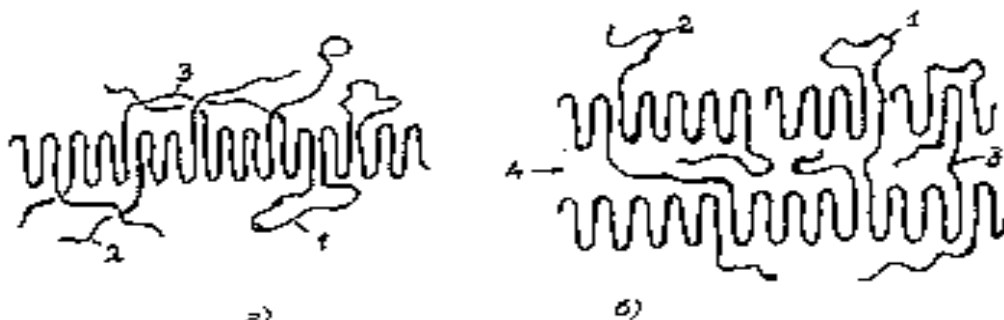
1.5-расм. Полиэтилен монокристаллининг пластинасимон тузилиш схемаси.

а, б, с - кристаллографик ўқлар; L - бурмалаш даври.

Бундай монокристалларнинг пайдо бўлиши шундан иборатки, кристалланиш жараёнида эгилувчан макромолекулалар ростланишга улгурмай "гармошка" шаклида бурмалашади.

Ламеллаларнинг қалинлиги 10 - 15 нм бўлиб, бурмалар узунлиги билан аниқланади.

Уларнинг узинлиги ва кенглиги кенг хуудга ёйилиши мумкин. Ламелани сатҳида турли узунлик ва конфигурацияларга эга бўлган ҳалқалар ҳосил бўлиши мумкин ва улар кўпгина кўшни ламеллаларнинг тузилишига қатнашадилар. (1.6 расм). Улар кристалл тизими нуксонларини ташкил этади.



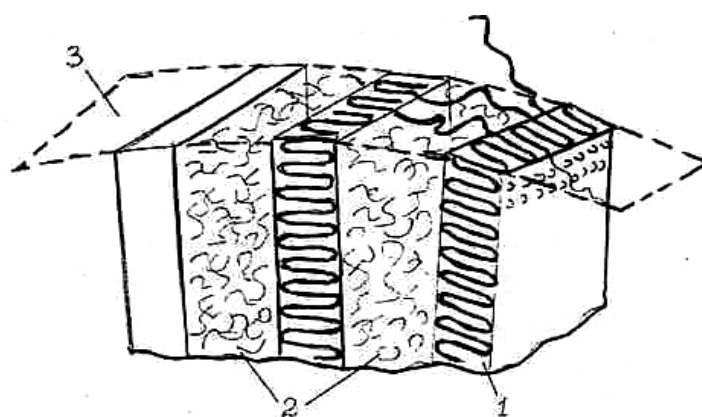
1.6-расм. Бир қатламли (а) ва икки қатламли (б) кристалларда утиш макромолукулалар билан ламелларни бириктириш схемаси: 1-ҳалка; 2-киприкча; 3-ўтиш макромолукулалари; 4-ламелалар орасидаги аморф ҳудудлар.

Ламелаларнинг ҳар - хил жойлашиши кристал полимерларнинг кўпгина турли шакл тузилмаларига олиб келади.

Палахсасимон кристаллар шакли бузилган нинасимон **фибриляр** кристаллар бўлиб, узунлигининг қалинлигига катта нисбати билан тафсифланади. Одатда **фибриляр** кристалларнинг қалинлиги 10 - 20 нм ни ташкил этиб, уларнинг узунлиги бир неча микрондан ошиши мумкин. Палахсасимон ҳамда фибриляр кристал тизимларда микро молекула сигментлари палахсасимон юзада ёки фибриляр кристал тузулманинг узунлигига перпендикуляр жойлашган.

Полимерларнинг куюкланган эритмаларида ёки совутилган эритмаларнинг кристалланиш жараёнида молекула узра тузулманинг кенг тарқалган тури-**сферолитлар** пайдо бўлади, **сферолит** бу айланма шаклидаги кристал тузилма бўлиб марказига нисбатан сферик симметрияга эга. Сферолитларнинг ўлчами (андозаси) микрондан mm хисасигача ва баъзан 1см гача бўлиши мумкин. Сферолитлар кўпинча ламелалардан ёки фибриллардан ташкил топган бўлиб, улар ягона кристалланиш марказидан ўсиб боради. Бунда ламелалар ёки фибриллар аморф полимер қатламлари билан ажратилган ва ўтиш макромолекулалари билан бириктирилган (1.7.-расмга қаранг).

Баъзан ламелалар спирал шаклида буралади. Ясси ламеллар радиал сферолитларни ва спирал ламелалар ғалқасимон сферолитларни вужудга келтирадилар.



1.7-расм. Сферолитда ламелаларнинг жойлашиш схемаси: 1 – Ламелалар; 2 - Аморф ҳудуди қатламлари; 3 - Сферолит юзаси.

Кристалланиш ҳолатларига қараб мураккаб молекула узра тузулмалар пайдо бўлиши мумкин: сферик шаклдаги молекулалардан глобуляр тузулмалар ташкил топиши мумкин; макро молекуляр пачкасидан ташкил топган йўл-йўл тизимлар синиқ (зигзаг) шаклида интилувчан жойлашиб, ажратиш чегарасига эга эмас: ўзаро бирлаштирилган сферолитлардан ташкил топган лента туридаги тузилмалар, "шиш-кебаб" турида йўналтирилган (ориентацияланган) фибрилляр тузилмалар марказий ўзак (стержен) устида пластина ёки диск шаклидаги тузилмалар пайдо бўлади.

Кристалл полимерлардаги кўп турли барча молекула узра тузилмаларини таҳлил қилиб, шуни қайд қилиш керакки, уларнинг барчаси эгилувчан ламеллардан ёки фибриллардан яъни ягона тизим элементларидан ташкил топган. Бу элементларнинг ўлчамлари, ўзаро жойланишиши ва улар орасидаги ҳудудларнинг чегара тизимлари кристалл полимерларини физик ва биринчи навбатда физик ва кимёвий хоссаларини аниқлайди.[19, 23]

Полимерлар кристалланишининг хусусияти шундан иборатки, уларда тартибсиз ҳудудлар, аморф тизилмалар сақланади. Шунинг учун бу полимерларни қисман кристалланувчи дейилади.

Бундай полимерларни тавсифлаш учун **кристалланиш даражаси** тушунчаси қабул қилинган. **Кристалланиш даражаси** кўпгина полимерларда 20- 80 % атрофида бўлиши мумкин.

Кўпгина полимерлар кристаллографик панжарага эга эмас. Бу турли сабаблар туфайли кристалланиш қобилиятига эга бўлмаган полимерларга хосдир. Кристаллик тартиби, полимер эритмаларида бўлмайди, чунки уларда иссиқлик ҳаракати туфайли бу тартиб бузилади. Бундан ташқари, кўпгина кристалланувчан полимерларни тез совитиш билан номувозанат тизимни "музлатиб" қуйиш мумкинки, шунинг учун улар эритма ҳолатига хосдир. Бундай ҳолатларда аморф полимерлар ҳақида мулоҳазалар юритилади.

Нокристалл (аморф) полимерларнинг асосий белгиси макромолекула қисмлари жойлашишида яқин тартиб ва узок тартиблар бўлмаганлигидир. Аммо полимерларни **нокристалл** ҳолатида тўла тартибсизлик мавжуд деб, қарамаслик керак. Замонавий электрон микроскоплар ёрдамида кристалл полимерларида эгилувчан занжир макромолекулалар кристалл пластиналарни ташкил қилганидек, аморф полимерларда унинг узун ўхшашлиги (аналоги) мавжудлиги, яъни ўлчами 3 - 10 мм га тенг бўлган **доменлар** мавжудлиги аниқланди. **Домен** ҳудудида эгилувчан конформацияни қабул қиладиган параллел жойлашган занжирларни ифодаловчи яқин тартиб борлиги аниқланди. Шунинг учун доменда палахсасимон кристаллга ўхшаган

занжирларнинг эгилувчанлиги туфайли макромолекула қисмлари бир - бирига параллел жойлашади.

Доменлар ўтиш занжирлари билан ўзаро боғланган ва мунчоқларга ўхшаган шодага бириктирилган. Бундай доменлар аморф ҳолатидан кристалл ҳолатига ўтишда тизимнинг ўтиш тури ҳисобланади. Бундан ташқари, нокристалл полимерларда ҳақиқий тартибсиз ҳудудлар (занжир учлари, макромолекула қисмлари, ўтиш занжирлари ва б.) мавжуд.

Кристалл полимерларда сферолитлар ламелалардан ва фибриллардан ўсганидек, доменлар каттароқ тизимларга агрегация бўлиш имконияти мавжуд. Бу натижалар аморф полимерларининг янги модели "домен узра тизим" ни ишлаб чиқишга олиб келди.

Аморф ҳолатидаги полимерларда юқори тартибли тузилмаларни ҳосил қилиш блоксополимерларда ўзига хос супердомен тузилмаларини вужудга келишидир.

Бу ҳодиса **а-в-а** блоксополимерларга хос бўлиб, бу ерда **а** - полистрол, **в**- полиизопрен ёки полибутадиен блокларидир. Бундай блоксополимерларда блокларнинг узунлиги ўзгармас (доимий) бўлиб, бир турли блоклар доменларга сегрегация бўлади. "в" туридаги блокларнинг узунлиги ва "а" блоклари орасидаги масофа ўзгармас бўлгани учун, сегрегация бўлган **а** - блокларидан ташкил топган доменлар квазикристалл суперпанжаралар ҳосил қилади.

Шундай қилиб, кристалл ва муайян даражада аморф полимерларида турли шаклдаги молекула узра тузилмалар мавжудки, улар полимер буюмларини механик ва технологик хоссаларини тавсифлайди.

Назорат саволлари:

1. Полимер тузулмаси деганда нимани тушунасиз?
2. Конфигурация нима маънони англатади?
3. Макромолекуланинг конфермацияси қандай маънога эга?

4. Куна сегменти ёки термодинамик сегмент тушунчасини изоҳлаб беринг?
5. Молекуляр масса ва молекуляр масса тақсимотини тавсиблаб беринг?
6. Қайишқоқлик нима маънони англатади?
7. Термодинамик қайишқоқлик деганда нимани тушунасиз?
8. Кинетик қайишқоқлик нима ?
9. Полимер макромолекулаларининг тартибли жойлашиш дароматига қараб қандай фазовий ҳолатларда бўладилар?
10. Полимер кристалларинг хусусияти нимадан иборат?
11. Полимерларнинг кристалланиш даражаси қандай маънони англатади?

1.4. Полимерлар мустаҳкамлиги.

Материалнинг механик кучлар таъсирда парчаланишга қаршилик кўрсата олиш қобилиятига унинг **мустаҳкамлиги** дейилади. **Мустаҳкамлик** маҳсулотни ишлатиш хоссасини ифодаловчи асосий кўрсаткич ҳисобланади. **Маҳсулот мустаҳкамлиги** нафақат **материал мустаҳкамлигига** балки маҳсулотнинг конструкциясига ва бошқа бир қатор омилларга боғлиқ бўлади. Аммо материал мустаҳкамлиги маҳсулот мустаҳкамлигини асосий омилларидан ҳисобланади. Шунинг учун полимерларга ишлов берувчилар маҳсулот ёки яримфабрикатлар ишлаб чиқариш учун **материал мустаҳкамлигини бошқариш** усуллари билишлари лозим.

Полимерларни парчаланишгача чидай оладиган ҳудудий кучланишини аниқлаш учун уларнинг **назарий мустаҳкамлигини** ҳисоблайдилар. Бу ишни кристалл панжаранинг параметрлари ва панжарадаги алоқаларнинг энергиялари аниқ бўлган кристалл жисмлар мисолида амалга ошириш мумкин. Аммо тажрибалар шуни кўрсатадики, тажрибада аниқланган мустаҳкамлик назарий мустаҳкамликка нисбатан анча паст. Бунинг асосий

сабаби шундаки, ҳисоблаш пайтида реал тизимлардаги нуқсонлар (тирқишлар, ёришмалар ва б.) инобатга олинмайди. Бундай нуқсонлар полимер материалани ҳосил қилишда, шунингдек тажриба учун ундан намуна тайёрлаш пайтида пайдо бўлади.

Одатда, тайёрланган намуналар сиртида сиртий микронуқсонлар пайдо бўлади ва улар ниҳоятда хавфли ҳисобланади. Нуқсонларнинг чўкисида қўшимча ички кучланишлар тўпланиб, намуна мустаҳкамлигини пасайишига олиб келади.[20,21]

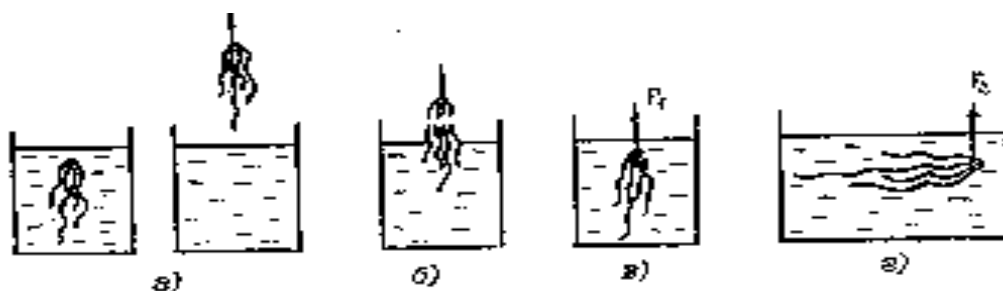
Натижада ёрик чўкисидаги ўша кучланиш намунада таъсир этаётган ўртача кучланишга нисбатан ўнлаб мартаба ошиб кетади. Бундай кучланишлар ёрик ёки нуқсонларни кўпайтиради ва натижада намуна парчланади.

Қуйидаги омиллар полимер материалнинг мустаҳкамлигига катта таъсир кўрсатади; полимернинг молекуляр массаси ва молекуляр масса тақсимооти; микромолекулаларнинг тармоқланиши ёки тикиш даражаси; микромолекула-лардаги кимёвий алоқалар ва уларнинг турлари; молекула узра тузилмаларнинг турлари; полимернинг кристалик даражаси.

Полимерларнинг тизим параметрларини унинг мустаҳкамлигидаги таъсирини кўриб чиқамиз.

1.4.1. Полимерланиш ва йуналтириш даражаси.

Полимер молекуляр массасининг мустаҳкамликка таъсирини тушунтириш учун унинг парчланиш оддий моделини кўриб чиқамиз (1.8-

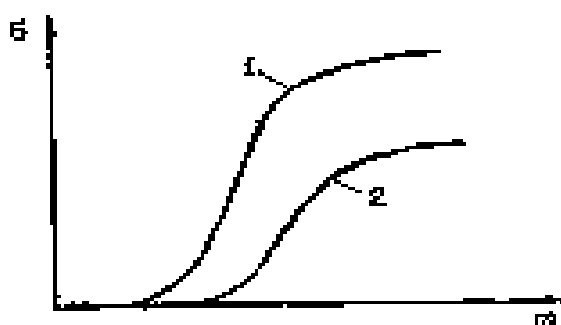


расм).

1.8 -расм. Полимерларнинг парчаланиш модели: а - молекулалар орасида алоқалар бузилганда; б - асосий кимёвий бирикиш алоқалари парчаланганда; в-куч таъсири бўйлаб йўналтирилганда; г-куч таъсири бўйлаб йўналтирилмаганда.

Ушбу моделда макромолекулалар қовушқоқ муҳитда ботирилган толалар дастаси сифатида моделлаштирилган. Муҳит ҳарорати юқори бўлганда ёки чўзиш тезлиги паст бўлганда толалар дастаси бузилмасдан қовушқоқ муҳитдан чиқариб олиш мумкин (1.8 а-расм). Бу ҳолат парчаланиш механизмини моделлаштиради, унда фақат молекулалар орасидаги алоқалар бузилади. Муҳит ҳарорати паст ёки чўзиш тезлиги кичик бўлганда, толалар дастаси парчаланиши мумкин (1.8 б-расм), чунки қовушқоқлиги юқори бўлган муҳитда толаларни тез сирпаниши мураккаброқдир. Бу парчаланиш механизмини моделлаштиради, агар молекулалар орасидаги алоқаларнинг парчаланиш имконияти камайиб, уларнинг кўпчилиги парчаланмай қолса, ёки макромолекуланинг узунлиги катта бўлса, унда унинг узунлиги бўйлаб умумий молекулалар орасидаги алоқалар энергиялари (молекула узра тузилма (даста) га қирадиган), занжирдаги кимёвий алоқаларнинг энергиясидан катта бўлади ва улар кимёвий алоқалар бўйлаб узиладилар. Бу ҳолатда парчаланиш механизми алоқалар узилишига мос келади ва асосий кимёвий бирикиш кучлари билан аниқланади.[23]

Моделни таҳлил қилиб, кўриш мумкинки, толанинг узунлиги катта бўлганда (яъни полимернинг молекулр массаси юқори бўлганда), толаларни чўзиб парчаланиши учун керакли бўлган молекулалар орасидаги ўзаро таъсир алоқаларининг умумий энергияси шунча катта бўлади. Шунинг учун маълум ҳудудгача молекуляр масса ошган сари полимернинг мустаҳкамлиги



ошади.(1.9 расм)

1.9 расм. Полимерлар мустаҳкамлиги δ ва уларнинг полимерланиш даражаси m орасидаги боғлиқлик графиги: 1- полиамидлар учун; 2 - полиолефинлар учун.

Полимерланиш даражаси бирон қийматга етганда молекулалар орасидаги кучсиз алоқаларнинг мустаҳкамлиги кимёвий алоқаларининг мустаҳкамлигидан ошиб кетади. Молекуляр массани янада ўсиши мустаҳкамлик ўсишига келтирмайди, чунки у молекулалар орасидаги ўзаро таъсир энергияси билан эмас, балки занжирдаги **кимёвий алоқалар энергияси**, яъни полимернинг кимёвий тузилиши билан аниқланади.

Полиамидларда молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари катта бўлгани учун уларнинг мустаҳкамлиги **полиолефинларнинг** мустаҳкамлигидан юқорироқдир (1.9 - расм)

Молекуляр массанинг ўртача қийматидан ташқари макромалекуланинг тармоқланиши ва молекуляр масса таксимоти (ММТ) мустаҳкамликка катта таъсир кўрсатади.

ММТ кенг бўлса, полимер макромолекулалари шунча кўп тармоқланган ва полимерда шунча кўп тизим нуқсонлари бўлади.

Бундай нуқсонлар макромолекула охирида пайдо бўлиб, чўзилиш деформацияси пайтида йўналтирилмайди (ориентация бўлмайди).

Макромолекула бўғинлари ва унинг ориентацияланиши мустаҳкамликни оширади. Буни юқорида кўриб чиқилган полимерлар парчаланиши модели (1.8.расм) ёрдамида тушунтириш мумкин.

Ориентацияланган ва ориентацияланмаган полимерларнинг парчаланишини ташқи кучлар йўналиши бўйлаб жойлашган толалар дастасини тортилиши (1.8.в расм) ва бу кучларга кўндаланг тарзда тортилиш деб тасаввур қилиш мумкин. Охирги ҳолатда парчаланиш механизми даста бўйлаб молекулалар орасидаги ўзаро таъсир алоқаларининг узилишини жоиз деб билади.

Бундай парчаланиш механизмида молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари аниқланадиган алоқалар узилиб, буларнинг энергияси асосий кимёвий алоқалар энергиясидан бир тартибда кичикдир, натижада $F_1 \gg F_2$ (1.8.в, г-расмга қаранг).

Кўпгина тадқиқотчилар йўналтирилмаган полимерлар мустаҳкамлигининг ошишини уч омилга алоқаманд деб биладилар: 1) занжирларда молекулалар орасидаги Ван-дерваальс алоқаларидан кимёвий алоқаларни узилишига ўтиши; 2) йўналтириш жараёнида материални чўзиш пайтида тизим нуқсонларнинг текисланиши ва уларнинг "битиши"; 3) полимерда анизотроп эластик хоссаларнинг пайдо бўлиши ва ориентация йўналишига нисбатан кўндаланг ёриқларнинг ўсиши қийинлашиши.

Мустаҳкамликнинг молекулар массага боғлиқлиги йўналтирилган ва йўналтирилмаган полимерлар учун турли характерга эга. Йўналтирилмаган полимерларнинг мустаҳкамлиги юқори молекулар массалар ҳудудида ўзгармайди, аммо йўналтирилган полимерларнинг мустаҳкамлиги молекуляр массани ўсиши билан ортади.

Шундай қилиб, молекуляр тизимни тартибга келтириш ва ташқи чўзилувчи куч таъсири йўналишида, макромолекулани йўналтириш полимерларнинг мустаҳкамлигини оширишнинг асосий омиллари бўлиб ҳисобланади.

1.4.2. Молекуляр ва молекула узра тузилишлар.

Полимерларнинг механик хоссалари билан уларнинг тизимини муқоиса қилиниши шуни кўрсатдики, тизим мунтазамлиги ва молекула узра тизимлар турлари, уларнинг мустаҳкамлигига катта таъсир кўрсатади.

Мустаҳкамлик ва полимерда тизим элементларининг жойлашиш зичлиги орасида боғлиқлик мавжуд. Бундан фақат ПП мустасно: ПП зичлиги ПЭ зичлигидан кичик, аммо ПП мустаҳкамлиги юқорироқдир. Бу қонуният

Ўудудий йўналтирилган, ПЭ плёнкарига даћли йўк, зеро улар оддий саноатда олинган ПП намуналаридан кўра мустаћкамрокдир. [2,16,23,21]

Полимерда кристалл ва аморф кiсmlарнинг нисбати бир хил бўлганда, молекула узра тузилишларнинг характери унинг мустаћкамлигига катта таъсир кўрсатади. Кристаллик даражаси бир хил бўлган ўша бир полимернинг мустаћкамлиги ћар хил бўлиши мумкин, чунки мустаћкамлик намуналарни тайёрлаш усулига ва молекула узра тузилмаларнинг турига боғлиќ бўлади. Масалан, агар полимерда катта сферолитлар мавжуд бўлса, унда кристаллик даражаси кичик бўлган полимерларга нисбатан мўрт бўлади. Намунада бўлган сферолитлар унинг радиал "толалари" бўйлаб ўзига хос парчаланиш хусусиятини таъминлайди. Полиамидларнинг мућим хоссаларидан бири - ейилишга юкори чидамлиликлари бўлиб, чамаси уларнинг сферолит тизимларини хусусиятларига боғлиќдир.

ПП мустаћкамлигига унинг молекула узра тизим характерининг таъсири ћар томонлама ўрганиб чиќилган. Бунинг учун молекула узра тизимлари уч хил бўлган намуналар тайёрланди: кичик доналар шаклида, кичик сферолитлар шаклида ва катта сферолитлар шаклида. Олинган намуналар турли кристалл фазалар билан изоћланади ћамда мустаћкамлик ва деформацияланиш кобилиятлари бўйича бир-биридан фарќланиши аниќланади.

Деформация тезлиги кичик бўлганда, парчаланиш кучланиши ва чўзилиш пайтидаги нисбий деформация кийматлари кичик кристаллик тизимли намуналарда юкори бўлиб, деформация тезлиги катта бўлганда катта сферолитли намуналар юкори мустаћкамликка эга бўладилар. Бунинг асосий сабаби шундаки, деформация тезлиги унча катта бўлмаган ћолатда кичик кристаллик тизимлар осон йўналтириладилар, аммо катта тезликка улар йўналтиришга улгурмай кичик юкламалар таъсирида осон парчаланадилар.

Шундай қилиб, молекула узра тизимларнинг турлари полимернинг мустақамлигига катта таъсир кўрсатади. Шу билан бирга, у ёки бу тизим маъсулотнинг ишлатиш шароитига қараб маъқулланади. Замонавий технологиялар керакли молекулалар узра тизимларни ҳосил қилиш усулларини қамраб олган ва улар туфайли белгиланган хоссаларга эга бўлган материалларни ҳосил қилиш имконияти мавжуд.

1.4.3. Кўндаланг тикиш даражаси ва кўндаланг алоқалар тури.

Кўндаланг тикиш даражаси ва кўндаланг алоқалар тури полимерларнинг мустақамлигига катта таъсир кўрсатади. Суюлмани совитилганда молекулалар орасидаги ўзаро таъсир натижасида тармоқланмаган занжирлар бир-бирларига нисбатан параллел жойлашиб, занжирнинг етарли мунтазамлигида полимернинг кристалланиши осон кечади.

Агар макромолекула тармоқланган бўлса, унда занжирнинг шохобчалари, жойларида макромолекулани зич жойлашиши қийинроқ бўлади. Масалан, юқори босим остида ҳосил қилинган ПЭ (ПЭ зичлиги паст!) макромолекулалари кўпроқ тармоқланган, шунинг учун унинг мустақамлиги паст босим остида ҳосил қилинган ПЭ (ПЭ зичлиги юқори!) ларга нисбатан кичик бўлади, чунки паст босимда ҳосил қилинган ПЭ макромолекулалари тармоқланмаган. Эҳтимол, тармоқланиш макромолекулаларни зич жойланишига халақит беради ва натижада полимернинг мустақамлиги пасаяди.

Полимер материаллари ва хусусан каучуклар учун ягона қонуният мавжуд: уларнинг мустақамлиги ва парчаланиш пайтидаги максимал деформациялари кўндаланг тикиш даражасига экстремал боғлиқ бўлади.[19,20,23]

Кўндаланг тикиш даражасининг дастлабки ўсишида полимернинг мустаҳкамлиги ошади, чунки бунда юкламани кўтарувчи занжирлар миқдори кўпроқдир. Мустаҳкамлик максимал кийматига эришгандан сўнг кўндаланг тикиш даражасининг ўсиши, аксинча, мустаҳкамликни пасайишига олиб келади. Бунинг асосий сабаби шундан иборатки, кўндаланг тикиш даражаси юқори бўлганда макромолекулалар қайишқоқлиги пасаяди, натижада полимер тизимларини йўналтириш жараёнлари ҳатто хавфли нуқсонларни ўсиш жойларида ҳам кийинлашади. Масалан, вулканизатларнинг мустаҳкамлиги улардаги кўндаланг алоқалар миқдори N га боғлиқ бўлиб, $N = 2 \cdot 10^{19} - 6 \cdot 10^{19} \text{ 1 см}^{-3}$ атрофида мустаҳкамлик максимал кийматига эга бўлади.

Шунинг учун, ўша бир полимердан мустаҳкамлиги юқори бўлган материал ёки ишлатишга яроқсиз вулканизат олиш мумкин.

Полимерларнинг мустаҳкамлигига деформация жараёнида уларнинг тизимларини кристалланиши ва йўналтирилган ҳолатга ўтиш қобилиятлари катта таъсир этади. Шунинг учун, чўзилиш пайтида кристалланиш ва йўналтирилиш жараёнларига тўқис бўладиган омиллар мустаҳкамликка манфий таъсир кўрсатади. Кристалланувчи полимерларни тез деформациялаганда, кристалланиш керакли даражада пайдо бўлишга улгурмайди ва натижада мустаҳкамлик пасаяди. Деформациялаш жараёнида кристалланиш қобилиятига эга бўлмаган полимерларнинг мустаҳкамлигига уларнинг тизими йўналтирилишига таъсир этувчи омиллар катта таъсир кўрсатади.

Назорат саволлари:

1. Полимерлар мустаҳкамлиги изоҳлаб беринг?
2. Полимер мустаҳкамлигига қандай омиллар таъсир кўрсатади?
3. Полимерланиш ва йўналтириш даражаси деганда нимани тушунаси?

4. Йўналтирилмаган полимерлар мустаҳкамлигининг ошиши қайси омилларга боғлиқ?
5. Молекуляр ва молекула узра тузилишлар, улар турлари ва мустаҳкамлигига таъсирини изоҳлаб беринг?
6. Кўндаланг тикиш даражаси ва кўндаланг алоқалар тури полимерларнинг мустаҳкамлигига қандай таъсир кўрсатади?

Хулосалар

Замонавий чарм буюмларида ўнлаб турли полимерлар қўлланиб келинмоқда. Уларнинг кўпчилигига нафақат табиий чармни алмаштирувчи, балки юқори ишлатиш ва эстетик хоссаларга эга бўлган материаллар сифатида қаралади. Бу полимер материалларни бир қисми ишлов берилди ёки қўлланиш учун чарм буюмлари ишлаб чиқарувчи корхоналарда бевосита тайёр маҳсулот сифатида қўлланилади.

Қўлланиладиган полимер материалларининг кенг турларига қарамасдан, ишлов беришда уларнинг барчаси полимерлар синфига мансуб бўлган умумий хоссалар ва ўзларига хос хусусиятларга эга.

Полимерларнинг тизим элементлари макромолекулалар ҳисобланади. Улар аниқ кимёвий тузилишга ва конформацияларга эга бўлиб, ўлчам ва шакллари, яъни конформациялари билан изоҳланади. Уларнинг қайишқоқлиги конформациясини ўзгартиришга имкон беради. Қуйи молекуляр моддалардан фарқли ўлароқ полимерлар полидисперслар, яъни улар турли узунликлар ва турли молекуляр массали макромолекулалар қоришмаларидан ташкил топган. Полимерларнинг полидисперслиги кўпинча уларнинг физик хоссаларини аниқлайди ва уларга ишлов бериш қобилиятини белгилайди.

Полимерлар макромолекулалари хаотик равишда жойлашмайдилар. Улар турли мураккаб агрегация даражасидаги молекула узра тузилмаларни вужудга келтирадилар. Полимерлар тизими уларнинг кўпгина ўзларига хос

хусусиятларини белгилайди. Бир томондан, полимерлар тизими макромолекулаларнинг қайишқоқлигини ва иссиқлик ҳаракати тартибсизлигини ва иккинчи томондан, тузилишларнинг микро биржинслилигини мураккаблигига тегишли бўлган барча тушунмовчилик натижаларини тушунтиради.

Полимерларнинг мустаҳкамлиги уларнинг молекуляр ва молекула узра тузилмалар даражасига кўп боғлиқ бўлади. Полимерларнинг парчаланиш жараёнини кўриб чиқишда молекулалар орасидаги алоқалар ва кимёвий алоқларнинг парчаланишга тескари таъсир қилишларини назарга тутиш керак. Бу ҳолатда полимерлар тизимини хусусиятлари, уларнинг деформация пайтида йуналтирилиш хусусиятлари, юкланиш ҳолатлари (юкланиш тезлиги, ҳарорат) га қараб, уларнинг турли парчаланиш механизмилари амалга ошиши мумкин ва мустаҳкамлик турли қийматларга эга бўлиши мумкин.

Мустаҳкамликка полимерларнинг полимерланиш даражаси ва макромолекулаларнинг тартибли (мустаҳкамлигини оширади), шунингдек макромолекулаларнинг тармоқланиши (мустаҳкамликни пасайтиради) катта таъсир кўрсатади. Мустаҳкамликнинг кўндаланг тикиш даражасига боғлиқлиги экстремал характерга эга, чунки тикиш даражаси ҳаддан ташқари ошганда деформация пайтида полимер тизимларини йуналтирилиши қийинлашиб, натижада полимерларнинг мустаҳкамлиги пасаяди.

Полимерлар "тоза" ҳолатда кам ишлатилади ва кўпгина ҳолатларда улар композицияларнинг асоси (таянчи) ҳисобланадилар. Ҳозирги пайтда полимер материаллари ва уларнинг ингредиентлари ишлаб чиқилган, композицияларни модификация қилиш усуллари ўзлаштирилган, полимерларни турли тизимларининг шакллантириш технологик усуллари ишлаб чиқилган. Улар керакли хоссаларга эга бўлган маҳсулотлар яратиш имкониятини беради.