

Е. Е. Ерғожин, М. Қ. Құрманәлиев

ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ФИЗИКАСЫ МЕН ХИМИЯСЫ

Оқулық

Алматы, 2012

ББК
Е

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің «Оқулық»
республикалық ғылыми-практикалық орталығы бекіткен

Пікір жазғандар:

химия ғылымдарының докторы, профессор **Н. А. Бектенов**;
химия ғылымдарының докторы, профессор **С. М. Тәжібаева**;
химия ғылымдарының докторы, профессор **О. Ә. Алмабеков**.

Е. Е. Ерғожин, М. Қ. Құрманәлиев
Е Полимерлердің физикасы мен химиясы: Жоғары оқу орындары
студенттеріне арналған. Оқулық. Алматы, 2012, 392 бет.

ISBN

Оқулықта жоғары молекулалық қосылыстардың құрылысы, алыну жолдары, физикалық және физика-химиялық қасиеттері қарастырылған. Полимерлерді өңдеу, пайдалану және бұзылу кезінде жүретін физикалық-химиялық үдерістердің рөлі көрсетілген. Арнайы қасиеттерге ие полимерлер мен жоғары молекулалық қосылыстар ғылымындағы соңғы жетістіктер мен жаңа бағыттарға ерекше назар аударылған.

Оқулық жоғары оқу орындарының студенттеріне, магистранттарына және ғылыми қызметкерлерге арналған.

ӘОЖ
ББК

© Е. Е. Ерғожин, М. Қ. Құрманәлиев,
2012

© ҚР Жоғары оқу орындарының
қауымдастығы, 2012

ISBN

Алғы сөз

Халық шаруашылығының жетекші салаларындағы ғылыми-техникалық прогресс қазіргі полимерлік материалдарсыз мүмкін емес. Полимер пайдаланылмайтын жер кемде-кем. Бұл жерде алдымен конструкциялық пластмассалар, композиттер, нанокompозиттер, синтездік шайырлар мен талшықтар, лактар мен бояулар, каучук пен резеңкелік бұйымдар сияқты полимерді атауға болады. Полимерлерді қолданудың арқасында жаңа мәшинелер мен жабдықтар жасап, жетілдіруге, оларды өндіру мен пайдалануға кететін шығынды азайтуға, бағалы табиғи материалдарды, әсіресе қара және түсті металдар мен олардың қорытпаларын үнемдеуге мүмкіндік туды.

Полимерлерге ерекше назар аудару, соларға арналған көптеген ғылыми еңбектер, синтездік полимерді өнеркәсіпте өндірудің ауқымды көлемдері олардың таңғажайып физикалық-химиялық қасиеттеріне негізделген. Демек, полимер туралы ғылым химияның, физиканың және механиканың заңдылықтарымен тығыз байланысты.

Сондықтан «Полимерлердің физикасы мен химиясы» осы салада жоғары білім беретін мамандықтар үшін негізгі оқу пәндерінің бірі болып саналды. Оқулық «Органикалық заттардың химиялық технологиясы», «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы», «Жеңіл өнеркәсіп бұйымдарының технологиясы және құрастырылуы», «Текстиль материалдарының технологиясы мен жобалануы» т.б. химиялық-технологиялық мамандықтар студенттеріне арналған.

Оқулықта жоғарғы молекулалық қосылыстарды синтездеудің негізгі екі әдісі: полимерлену және поликонденсациялану жан-жақты қарастырылған. Полимерлерді синтездеу механизмі мен реакциялардың кинетикасына баса назар аударылған. Полимерлердің химиялық реакциялары, олардың жіктелуі мен химиялық түрлену мүмкіндіктері, реакциялардың жүру заңдылықтары мен ерекшеліктері келтірілген.

Полимерлердің құрылымы, фазалық және физикалық күйлері, механикалық, жылу физикалық және электрлік қасиеттеріне, адгезиялық құбылыстарға айрықша көңіл бөлінген. Полимерлер ерітінділерінің ерекшеліктері, термодинамикалық сипаты баяндалған. Полимерлерге алуан түрлі қасиет беруде қолданылатын әдістер,

атап айтсақ толтыру, пластификациялау, газбен толтыру мәселесі талқыланған.

Соңғы кезде қолданысқа енген аса маңызды полимерлік қоспалар, гельдер мен ионалмастырғыштар туралы мәліметтер берілген.

Оқулықты талқылау кезінде құнды пікір айтқан рецензенттер химия ғылымдарының докторлары, профессорлар Н. Ә. Бектеновке, С. М. Тәжібаеваға және О. Ә. Алмабековке алғыс айтуды өзімізге борыш санаймыз. Оқулықты баспаға дайындауда үлкен көмек берген химия ғылымдарының кандидаты Б. Қ. Діністановға алғысымызды айтамыз. Кітап туралы ой-пікірлерді айтқан оқырмандарға алдын ала ризашылығымызды білдіреміз.

1 - т а р а у

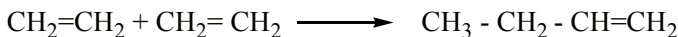
ПОЛИМЕРЛЕР ТУРАЛЫ НЕГІЗГІ ҰҒЫМДАР

1.1 Негізгі ұғымдар және полимерлер туралы ҒЫЛЫМ

Жоғары молекулалық қосылыстар табиғи немесе синтетикалық болуы мүмкін. Табиғи түрлеріне ақуыздар, полисахаридтер, табиғи шайырлар, каучук және т.б. жатса, синтетикалық полимерлерге полиэтилен, полистирол, полиамидтер, фенолды шайырлар және сол сияқты қосылыстар кіреді.

Үлкен молекулалық массасы және өзіне тән бірқатар қасиеттері бар қосылыстарды *жоғары молекулалық қосылыстар* немесе *полимерлер* деп атайды.

Ең қарапайым органикалық полимер – полиэтилен, ол этиленнің полимерленуінен түзіледі. Этиленнің екі молекуласы қосылып, бутилен молекуласын құрайды:



Алғашқы зат этилен *мономер* деп, ал түзілген бутилен димер деп аталады. Этиленнің үш молекуласы қосылса - тример, төртеуі қосылса – тетрамер және т.б. болады. Ал егер мономердің n молекуласы қосылса, онда *полимер* түзіледі («поли» - көп деген сөз).



Көп рет қайталанатын мономерлерден немесе мономерлердің негізгі бөлігінен тұратын топтар *буындар* деп, ал буындардан құралған үлкен молекула *макромолекула* деп аталады. Полимерлік тізбектің соңында тұратын топтар *соңғы топтар* деп аталады. Макромолекуланың құрамына кіретін буындар саны жоғары молекулалық қосылыстардың *полимерлену дәрежесін* көрсетеді. Ол P әрпімен өрнектеледі. Полимерлену дәрежесі полимердің молекулалық массасымен M_n төмендегідей байланыста:

$$P = \frac{M_n}{m},$$

мұндағы m - буынның молекулалық массасы.

Молекулалық массасы 500-5000 аралығындағы қосылыстарды *олигомерлер* деп атайды.

Бірдей мономерлерден құралған полимерлер *гомополимерлер* деп, ал тізбегінде бірнеше түрлі мономерлік буындар бар полимерлік қосылыстар – *сополимерлер* деп аталады.

Табиғи полимерлер ежелгі заманнан белгілі. Жер бетінде тіршіліктің пайда болуы полимер ақуызға тікелей байланысты. Бүкіл адам ағзасы ақуыздан тұратындықтан табиғат пен полимерлердің арасындағы байланыс миллиард жылға созылады.

Алғаш рет «полимер» деген терминді 1833 жылы швед ғалымы Берцелиус енгізген. Бірінші полимер поливинилхлоридті 1833 жылы Реньо, ал полистиролды 1839 жылы Симон алды. Әйгілі фенол-формальдегид шайырын неміс ғалымы Байер 1872 жылы синтездеді. Өнеркәсіпте алғаш рет фенол-формальдегид шайырын 1909 жылы бельгиялық ғалым Л. Бакеланд, ал целлофанды 1912 жылы Ж. Брандбургер алды.

Жоғары молекулалық қосылыстар туралы жүйелі түрдегі түсініктерді алғаш рет неміс ғалымы Г. Штаудингер (1920) ұсынды. Ол «полимер», «полимерлену» терминдерінің түсінігін қазіргі заманғы мағынасында тұжырымдады.

Осыдан бастап полимер ғылымында көптеген жаңалықтар ашылды және полимерлерді синтездеу, қасиеттерін зерттеу күрт өсті.

Лебедевтің синтетикалық каучукты (1933), Карозерстің полиамидті алу жолындағы еңбектері өте құнды болды. 1955 жылы К. Циглер мен Д. Натта ашқан стереоретті полимердің алынуы полимерлер химиясы саласындағы елеулі жаңалықтар болып саналынады.

Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы ғылымының өркендеуіне үлес қосқан көрнекті ғалымдар: Г. Штаудингер, У. Карозерс, Г. Марк, П. Флори, В. Кун, С. Лебедев, В. Каргин, В. Коршак, С.Р. Рафиков және т.б.

Қазіргі кезде жоғары молекулалық қосылыстар дамудың ең жоғары шебінде. Көптеген жаңа қасиеттері бар сан алуан полимерлер синтезделіп, өндіріске енгізіліп, нақты қолданыс табуда.

1.2 Полимерлердің төмен молекулалық қосылыстардан ерекшеліктері

Полимерлердің төмен молекулалық қосылыстармен салыстырғанда бірқатар ерекше қасиеттері бар:

1. Полимерлердің молекулалық массасы үлкен және макромолекула тізбекті құрылымды, яғни макромолекуланың ұзындығы оның көлденең мөлшерімен салыстырғанда бірнеше есе үлкен.

2. Полимерлер полидисперсті немесе полимолекулалы, яғни бір полимер ұзындықтары әртүрлі макромолекулалардан тұрады немесе буындар саны әртүрлі болады. Макромолекуланың ұзындықтары әртүрлі болса, олардың молекулалық массасы да әртүрлі. Сондықтан молекулалық масса полимерлер үшін тұрақты шама емес.

3. Полимерлер тек қатты және сұйық күйде болады, оларды газ күйіне көшіру мүмкін емес.

4. Полимерлер еру алдында ісінеді. Төмен молекулалық заттардан өзгеше қасиеті ерудің алғашқы сатысында біржақты диффузия болады, яғни еріткіш молекулалары полимер молекуласына енеді. Соның салдарынан полимер молекулалары бірнеше есе үлкейеді, тек содан кейін ғана ол ериді. Ал кейбір полимерлер мүлдем ерімейді, тек ісінеді.

5. Ерітіндіден еріткішті айдап шыққанда, полимер кристалл түрінде бөлінбейді, қабыршақ (пленка) түзеді.

6. Полимерлер ерітінділерінің тұтқырлығы өте жоғары.

7. Қайтымды деформациялық қасиет тек полимерлерге тән, оны жоғары эластикалық қасиет дейді. Мұндай қасиеттер каучук пен резеңкеде анық байқалады.

8. Полимерлердің химиялық реакцияларының төмен молекулалық қосылыстардың химиялық реакцияларынан өзгеше ерекшеліктері бар. Ол ерекшеліктер полимердің тізбекті құрылысына тікелей байланысты. Соның әсерінен реакция жылдамдықтарының кемуі немесе артуы, қосалқы реакциялардың жүруі ықтимал.

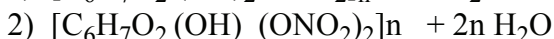
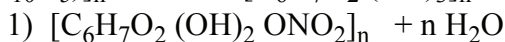
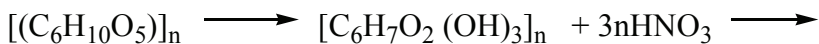
Жоғарыда келтірілген ерекшеліктер жоғары және төмен молекулалық қосылыстардың қасиеттерінде елеулі айырмашылықтар барын көрсетеді және полимерлердің ерекше күйдегі заттар екенін дәлелдейді.

1.3 Полимерлердің жіктелуі

Заттардың қасиеттерін, зерттеулерді оңайлату үшін қосылыстарды әртүрлі топтарға бөледі.

Шығу тегіне байланысты полимерлер табиғи, синтетикалық және жасанды болып бөлінеді.

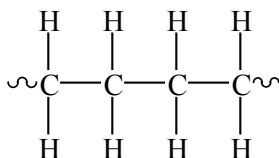
Синтетикалық полимерлерді төмен молекулалық заттарды, мономерлерді синтездеу арқылы алады. *Жасанды* полимерлерді *табиғи* полимерлерді химиялық өңдеу арқылы алады. Мысалы, целлюлозаның азот қышқылды эфирлері былай алынады:



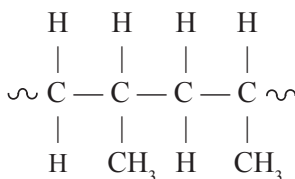
Негізгі тізбектің құрамына қарай полимерлік молекулалар екіге бөлінеді: гомотізбекті және гетеротізбекті.

Гомотізбекті деп макромолекуласының негізгі тізбегі бірдей атомдардан құралған полимерлерді атайды. Егер ол көміртек атомдарынан тұрса, онда мұндай полимерлер *карботізбекті* деп аталады. Мысалы:

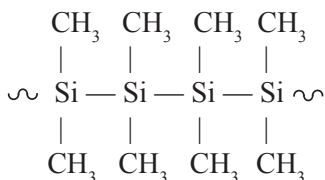
полиэтилен



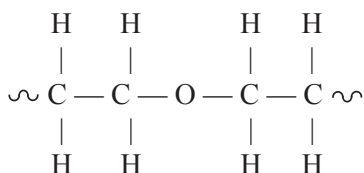
полипропилен

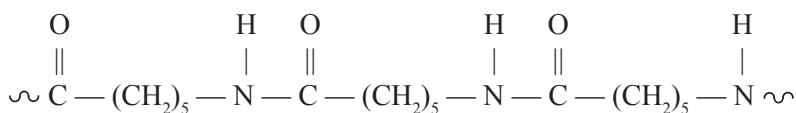


Егер молекуланың негізгі тізбегі кремний атомдарынан тұрса, онда полимер *кремнийтізбекті* болады:



Негізгі тізбегі әртүрлі атомдардан құралған полимерлер *гетеротізбекті* деп аталады. Гетеротізбекті полимерлерге жай полиэфирлер, мысалы, полиэтиленгликоль және полиамидтер жатады:





Макромолекула тізбектерінің құрылымына байланысты полимерлер үш топқа бөлінеді: *сызықты*, *тармақталған* және *торланған* (үш өлшемді) (1.1-сурет).

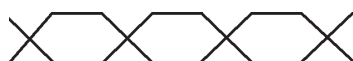
Сызықты полимерлер (а)



сызықты

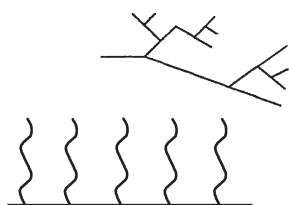


сатылы



спирополимерлер

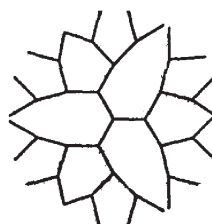
Тармақталған полимерлер (б)



тарақ тәрізді

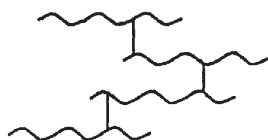


жұлдыз тәрізді

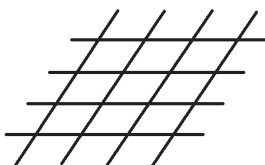


аса тармақталған

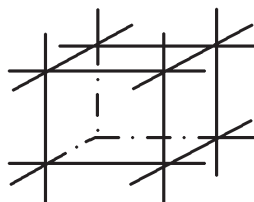
Торланған полимерлер (в)



сирек торланған



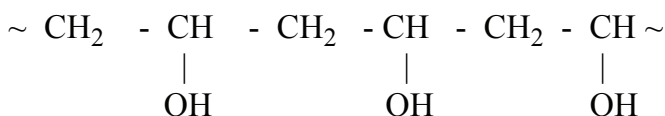
жазықтықта



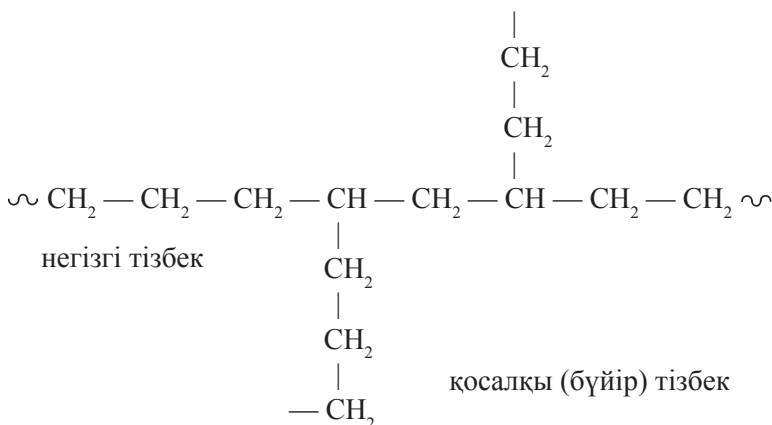
кеңістікте

1.1-сурет. Өртүрлі макромолекулалардың сызбанұсқасы: а - сызықтық; б – тармақталған; в - торланған

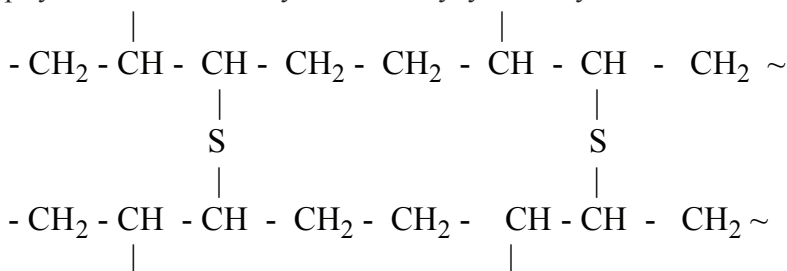
Асимметрия дәрежесі өте жоғары ұзын тізбекті макромолекулалар *сызықты* полимерлер деп аталды. Мысал ретінде поливинил спиртін келтіруге болады



Негізгі тізбектен жан-жағына таралған тармақтары бар макромолекулалар *тармақталған* полимерлер деп аталады. Олардың тармақтарының саны мен ұзындығы өте кең аралықта өзгеруі мүмкін. Тармақталған бөлікті қосалқы тізбек деп те атайды. Мысалы, жоғары қысымдық полиэтилен молекуласын мына сызбанұсқа түрінде көрсетуге болады:



Ұзын тізбекті макромолекулалар бір-бірімен көлденең байланыстармен қосылса, *торланған* немесе *кеңістіктік* полимерлер түзіледі. Мұндай полимерлік материалдарға, мысал ретінде алмазды, фенолформальдегид шайырын, резенкені, төменде көрсетілген формулаға сәйкес Na – бутадиенді каучукты атауға болады:



Қыздырғанда байқалатын өзгерістеріне байланысты полимерлік материалдар термопластар және термореактивті немесе реактопласты болып бөлінеді.

Термопласты полимерлердің қасиеттері қыздырған кезде ақырындап өзгеріп, белгілі бір температураға жеткенде тұтқыраққыш күйге ауысады. Олардың балкуы негізінен молекулааралық күштер әрекетінің азаюынан және молекуланың кинетикалық энергиясының артуынан болады. Сұйық термопласты полимерлерді суытқанда, кері өзгеріс байқалады, полимер сұйық қалпынан қатты зат күйіне ауысады. Осындай өзгерістер кезінде полимерлердің химиялық табиғаты өзгермейтін болғандықтан, балқыту және салқындату үдерістерін бірнеше рет қайталауға болады.

Термопласты полимерлерге полиэтилен, полистирол, поликапролактама және т.б. жатады.

Фенолальдегидті, карбамидальдегидті және басқа шайырлар өзгеше қасиет көрсетеді. Функционалды топтары немесе қанықпаған байланыстары болғандықтан оларды қыздырғанда сызықты макромолекулалар арасында химиялық байланыстар пайда болып, торланған құрылымды полимерлер түзіледі. Мұндай полимерлер қыздырғанда да, артынша суытқанда да өздерінің қасиеттерін бастапқы қалпына келтіре алмайды. Сондықтан оларды *термореактивті* полимерлер деп атайды.

Химиялық табиғатына байланысты полимерлер органикалық, бейорганикалық және элементарорганикалық болып бөлінеді.

Органикалық полимерлерге көміртектен, сутектен, оттектен және азоттан тұратын көптеген қосылыстар кіреді.

Бейорганикалық полимерлердің молекуласы кремний, алюминий, стронций және басқа элементтердің атомдарынан құрылған.

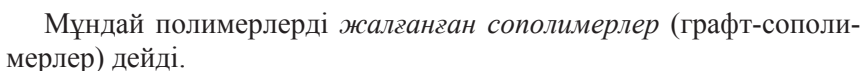
Элементарорганикалық полимерлер екі түрлі бола алады: негізгі полимерлік тізбектің табиғаты бейорганикалық болады да, ал қосалқы тармақтары органикалық болады немесе керісінше.

Полимер тізбектері *блок* деп аталатын әртүрлі полимерлердің қысқа тізбектерінен құралуы мүмкін. Мысалы, (егер мономер молекуласының біреуін А әрпімен, ал екіншісін В әрпімен белгілесек):



Мұндай полимерлерді *блок-сополимерлер* деп атайды.

Негізгі тізбек тек қана А мономерден, ал қапталынан тараған бүйір тізбектер В мономерінен тұратын макромолекулалық құрылымдар болуы мүмкін:



Номенклатура полимерлердің аталу ережесін және түзілу принциптерін қамтамасыз етеді. Оған мынадай екі міндет жүктеледі: полимерлердің атауы бойынша химиялық құрылымын анықтауға және көбірек таралған полимерлерді оңай танып білуге мүмкіндік жасайды. Бірақ, жалғыз номенклатураның бұл талаптардың барлығына мүмкіндігі жетпейді, сол себептен қазіргі кезде бірнеше номенклатураның түрі бар.

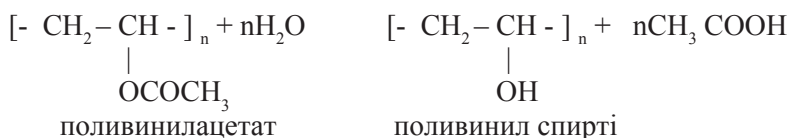
Тривиалды номенклатура. Тривиалды номенклатура көптеген мамандардың арасында кеңінен қолданылады. Мысал ретінде көпшілікке белгілі тефлонды келтірейік, бұлай деп политетрафторэтиленді атайды. Фенопласт, аминопласт, поликарбонат сияқты белгілі атаулар полимерлердің химиялық құрылымы туралы мағлұмат бермейді.

Рационалды номенклатура. Рационалды номенклатура полимерлену әдісімен алынған полимерлерде жиі қолданылады. Мономер алдына «поли» деген сөз қосылады. Егер мономер бірнеше сөзден тұрса, ол жақшаға алынады:

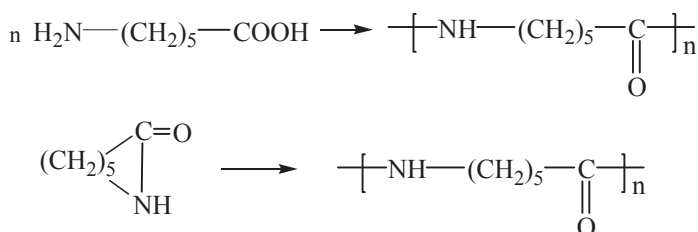




Полимерлердің атауы гипотетикалық мономерлерден пайда болуы мүмкін. Мысалы, поливинил спирті винил спирті бойынша аталады. Винил спирті тұрақсыз, сондықтан ол ацетальдегид түрінде болады. Поливинил спиртін поливинилацетатты гидролиздеу арқылы алады:

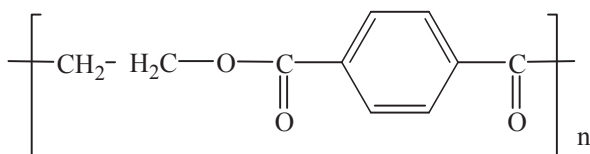


Егер бір полимер әртүрлі мономерлерден алынса, олардың атауларында екіжақтылық болады. Бұл, әсіресе, полиэфирлер мен полиамидтерге тән. Мысалы, ε-аминкапрон қышқылынан алынған полимер поли(ε-аминкапрон қышқылы) деп аталса, ал ε-капролактаннан алынған полимерлер поли(ε-капролактан) деп аталады:

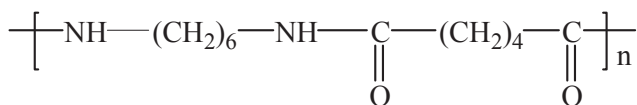


Бұл аталған номенклатураны белгілі полимерлер үшін қолданған жөн.

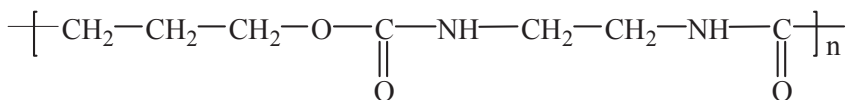
Егер полимер поликонденсация әдісімен екі мономерден алынса, «поли» сөзінен кейін жақша ішінде мономер аттары көрсетіледі. Белгілі топқа жататын сол полимерге тән атау соңына жазылады. Мысалы:



Поли(этилентерефталат)



Поли(гексаметиленадипамид)



Поли(триметиленэтиленуретан)

ИЮПАК ұсынған жүйелі номенклатура. XX ғасырдың 70-жылдары ИЮПАК (International Union Pure and Applied Chemistry) полимерлерді атау үшін жүйелі номенклатура ұсынды. Бұл жүйе полимер тізбегіндегі қайталанып келетін бөлікті құрайтын құрылымға негізделген. Қайталанатын буын құрылымы (ҚБҚ) дегеніміз ең кіші атом топтарының қайталанып келуінен полимер тізбегінің түзілуі. Көпшілік жағдайда ҚБҚ мономер буынымен сәйкес келеді. Мысалы, полиэтилен осы номенклатура бойынша полиметилен деп аталады, ал қайталанып келетін топ – CH_2 – болып табылады.

Полимер атауы «поли» сөзінен басталады, жақша ішіне ҚБҚ жазылады. Полимерге атау беру үшін:

1. ҚБҚ-ды анықтау керек.
2. ҚБҚ-ды бағыттау керек.
3. ҚБҚ-ға атау беру керек.

ҚБҚ қарапайым немесе буыншалардан тұруы мүмкін. Атомдар немесе буыншалар ҚБҚ орналасу реті бойынша солдан оңға қарай үлкендігі төмендейді.

Үлкендік ережесі мына сатымен жүзеге асады:

1. Барлық гетероатомдар көміртегіне қарағанда үлкен болады. Олардың арасында қайсысының үлкен екені периодтық жүйеде орналасуы бойынша анықталады. Ол периодтық жүйенің оң жақтағы жоғары бұрышынан бастап, топ бойынша сол жақтағы төменгі бұрышына дейін төмендеп отырады. Үлкендік қатары фтордан бастап мынадай қатар бойынша төмендейді: F, Cl, Br,..., O, S, Se,..., N, P, As,..., Sb, Fr.

2. Буыншалардың үлкендік қатары былай анықталады:

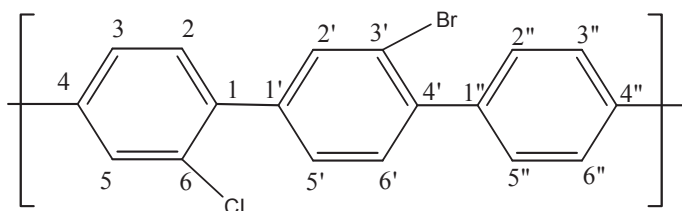
гетероциклдер > гетероатомдар > карбоциклдер > ациклдер.

3. Гетероциклдің үлкендік қатары: Азоты бар қосылыстар - > азотпен қоса басқа гетероатомдар бар гетероциклдер. Соңғы

қосылыстардың үлкендік қатары 1 ережеге сай былай өзгереді: бензол сақиналары ең көп жүйелер > циклдері ең көп жүйелер > циклде ең көп гетероатом бар жүйелер > гетероатомдары ең көп жүйелер > гетероатомдар ассортименті ең көп жүйелер. Бірдей жағдайда қанықпаған циклдердің рөлі басымырақ.

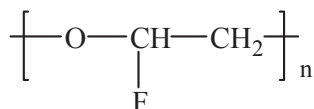
4. Карбоциклді топтар арасында көп мөлшерде циклі барлар басымырақ болады, содан кейін жеке циклдері көп жүйелер > барлық циклдерге ортақ көп атомдары барлар > циклдерді бір-бірімен қосатын сандары неғұрлым аздары > қанықпаған жүйелер.

Егер негізгі тізбекте атомдар мен циклдер бір типті болса, олардың орналасуы орынбасарлардың аты бойынша алфавиттік тәртіппен жүзеге асады, мысалы:

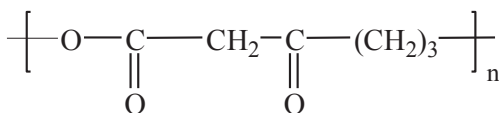


Поли-3'-бром-6-хлор-п-терфенил-4,4''-илен

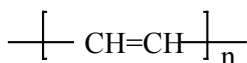
Бұл мысал тағы бір ережені білдіреді: циклдегі атомдардың реттеу бағыты орынбасардың орналасуын сипаттайтын ең кіші санға алып келеді. Бірнеше мысал келтіріп, атауын жазайық:



поли[окси(1-фторэтилен)]



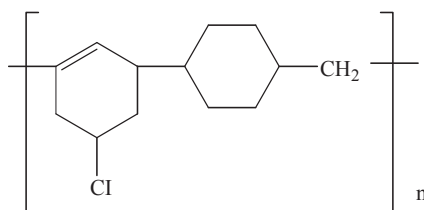
поли-1,3-диоксигексаметилен



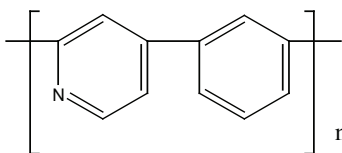
поливинилен



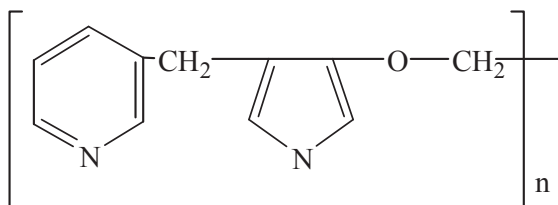
полиэтанндиилиден



поли[5-хлор-циклогексен-1,3-илен-1,4-циклогексиленметилен]



поли[2,4-пиридиндиил-4,4-фенилен]



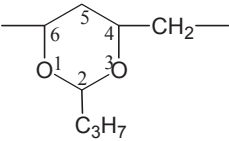
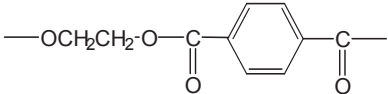
поли[3,5-пиридиндиилметилен n-иррол- 3,4-диилоксиметилен]

1.1-кестеде көп таралған полимердің рационалды және жүйелік номенклатурасы келтірілген:

1.1-кесте. Кейбір сызықты полимерлердің атаулары

ҚБҚ формуласы	Номенклатура бойынша аталуы	
	рационалды	тривиалды
1	2	3
$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$	Полиэтилен	Полиметилен

1	2	3
$\begin{array}{c} \text{— CH — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полипропилен	Полипропилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{— C — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полиизобутилен	Поли-1,1-диметилэтилен
$\text{— C = CH — CH}_2 \text{— CH}_2 \text{—}$	Полибутадиен	Поли-1-бутилен
$\begin{array}{c} \text{— CH = C — CH}_2 \text{— CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полиизопрен	Поли-1-метил-1-бутилен
$\begin{array}{c} \text{— HC — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Полистирол	Поли-1-фенилэтилен
$\begin{array}{c} \text{— CH — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Полиакрилонитрил	Поли-1-цианоэтилен
$\begin{array}{c} \text{— CH — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Поливинилспирт	Поли-1-гидроксиэтилен
$\begin{array}{c} \text{— CH — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	Поливинилацетат	Поли-1-ацетоксиэтилен
$\text{— CF}_2 \text{— CF}_2 \text{—}$	Политетрафторэтилен	Полидифторметилэтилен

1	2	3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	Поли- метилакрилат	Поли-1- (метоксикар- бонил) этилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	Полиметил- метакрилат	Поли-(1- метоксикар- бонил)-1- метилэтилен
	Поливинил- бутираль	Поли-(2-пропил- 1,3-диоксан-4,6- диил)-метилен
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Поли- этиленоксид, полиэтиленгли- коль	Полиоксиэтилен
	Полиэтилен- терефталат	Полиокси- этиленокси- терефталойл (полиок- сиэтиленокси- 1,4-диокси- фенилен)
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O}$	Поли-ε- капроамид	Полиимино-(1,6- диоксогекса- метилен)-имино- гексаметилен
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-$	Полигекса- метилен- адипамид	Полиимино-(1,6- диоксогекса- метилен)-имино- гексаметилен
$-\text{O}-\text{CH}_2-$	Полиформ- альдегид	Полиокси- метилен

Бейорганикалық және элементарорганикалық полимерлердің номенклатурасы. Бұл полимердің номенклатурасы рационалдық және жүйелік болады. Екі жағдайда да элементтердің үлкендігі органикалық қосылыстар үшін алынған қатарға қарама-қарсы келеді. Бейорганикалық және элементарорганикалық полимерлер үшін үлкені периодтық жүйеде Fr, кішкенесі – F.

ИЮПАК номенклатурасы бойынша органикалық полимерлерге тән ережелер сақталады. Сызықтық полимерлерді атауының алдына «катена» (латын тілінен аударғанда «catena» - «тізбек») деген қосымша жазылады.

Егер ҚБҚ бірнеше атом болса, орталық атомды атағаннан соң, қосымша μ , одан әрі дәнекер лиганд жазылады. 1.2-кестеде кейбір бейорганикалық және элементарорганикалық полимерлердің атаулары келтірілген.

1.2- кесте. Кейбір бейорганикалық және элементарорганикалық полимерлердің атаулары

ҚБҚ формуласы	Номенклатура бойынша аталуы	
	рационалды	жүйелі
1	2	3
— S —	Полимерлі күкірт	Катена-поли[күкірт]
$\begin{array}{c} \text{H-C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{— Si —} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полиметил-н-гексилсилан	Катена-поли[метил-н-гексил-кремний]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{— Sn —} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полидиметилстаннан	Катена-поли [диметилқалайы]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{— Si — O —} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array}$	Полиметилфенилсилоксан, полиокси [метилфенил-силилен]	Катена-поли [метилфенил-кремний- μ -оксо]

1	2	3
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{— N} = \text{P} \text{—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Полидихлорфосфазен, поли[нитрилодихлорфосфоранилиден]	Катена-поли[дихлорфосфор-μ-нитрил]
$\begin{array}{cc} \text{F} & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{— Si} & \text{— Si —} \\ & \\ \text{F} & \text{CH}_3 \end{array}$	Поли-1,1-дифтор-2,2-диметилдисилан-1,2-диил	Катена-поли[дифторо-кремнийдиметил кремний]
$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{B} & \text{— N —} \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$	Поли-бор-диметилазан	Катена-поли[(дигидробор)-μ-(диметиламидо)]

Сополимер номенклатурасы. Сополимер макромолекуласының құрылысы гомополимерлерге қарағанда күрделі болып келеді. Макромолекула құрамындағы барлық буындардың құрылысын және олардың тізбекте орналасуын білу қиын. 1985 жылғы ИЮПАК-тың ұсынысы бойынша, сополимер атауы оның құрылым ұстанымына емес, шығу тегіне негізделген. Сополимерлердің құрамы және буындардың тізбекте орналасуы сан алуан болады, дегенмен барлық сополимерлерді мынадай жеті түрге бөлуге болады:

1. Құрылысы белгісіз сополимерлер. Егер сополимер А және В мономерлерінен тұрса, жүйелік номенклатура бойынша поли (А-со-В) деп аталады. Мысалы, стирол мен метилметакрилат сополимерлерінің атауы поли (стирол-со-метилметакрилат) болады.

2. Статистикалық сополимерлер. Мономерлік буындар тізбекте статистика заңдарына сүйене орналасады. Мысалы, Бернулли статистикасына. Сополимер атауы поли (А-стат-В).

3. Кездейсоқ сополимерлер. Бұл статистикалық сополимерлердің ерекшеленген түрі. Мономерлердің тізбекке қосылуы олардың реакциялық қабілетіне байланысты емес кездейсоқтық заңымен анықталады. А және В мономерінен тұратын кездейсоқ сополимер поли (А-кез-В) деп аталады.

4. Алмасушы сополимерлер. Бұл сополимерлердің құрылымы ретті болып келеді, сондықтан А және В мономерлерінен тұратын осындай сополимерлер поли(А-ал-В) деп аталады.

5. Периодтық сополимерлер. Мұнда буын тізбекте ретті орналасады. А, В, және С мономерлерінен түзілген сополимерлердің құрамы төмендегідей болуы мүмкін:

-ABVABVABV- немесе -ABV-

-ABCABCABC- немесе -ABC- және т.б. Осы екі сополимерлер былай аталады:

поли(А-период-В-период-В),

поли(А-период-В-период-С).

6. Блок сополимерлер. Олардың құрылымы бізге белгілі.

Сондықтан А және В мономерлерінен түзілген мұндай сополимерлер -AAAAAA-BBBBBB- поли А-блок-поли В деп аталады.

7. Жалғанған сополимерлердің ең қарапайым түрін:

-AAAAAAAAAAAAAAAA-

В	В	В

Поли А-жалғ-поли В деп атаймыз.

2 - т а р а у

МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРДЫҢ НЕГІЗГІ СИПАТТАМАЛАРЫ

2.1 Молекулалық масса және молекулалық массалық таралу

Көптеген полимерлердің қызықты да ерекше қасиеттері олардың өте жоғары молекулалық массасына байланысты. Мысалы, полимерлерге тән маңызды механикалық беріктік қасиет, оның молекулалық массасы белгілі бір шамадан артқанда ғана байқалады. Әдетте полимердің қажетті қасиеттері молекулалық массаның белгілі бір аралығында сақталады. Ол аралық полимердің табиғатына, құрылымына, алу жолдарына тікелей байланысты. Практикалық маңызы бар полимерлер дайындағанда мұның бәрін ескеріп, синтезді алдын ала қажетті жолмен өткізе білген жөн.

2.1.1 Полимерлердің молекулалық массасы жөнінде түсінік

Полимер мен төмен молекулалық қосылыс үшін молекулалық масса деген ұғым бірдей емес. Кез келген таза төмен молекулалық қосылыстың құрамына сәйкес нақты молекулалық массасы болады, ол алу жолына байланысты емес. Ал полимер ұзындығы әртүрлі макромолекулалардан тұрады. Алу жағдайына қарай макромолекула тізбегіндегі буындар саны, яғни оның молекулалық массасы әртүрлі болады. Сондықтан полимер полидисперсті келеді, оның молекулалық массасы біркелкі болмайды.

Ұзындықтары әртүрлі, бірақ бірдей химиялық буындардан тұратын макромолекулалар *полимергомологтар* деп аталады. Молекулалық массалары өскен сайын полимергомологтар қасиеттерінің айырмашылығы жоғала бастайды. Жоғары молекулалық полимергомологтардың қоспаларын бір-бірінен бөліп, белгілі бір молекулалық массасы бар дербес зат алу мүмкін емес. Мұндай полимерлер *орташа молекулалық массамен* өрнектеледі. Орташалау әдісіне байланысты молекулалық масса *орташасандық*, *орташамассалық* және *орташатұтқырлық* болып бөлінеді.

Орташа молекулалық массаны M табу үшін полимердегі молекулалар санын N және әр молекуланың молекулалық массасын M білу қажет. Мысалы, молекулалық массасы M_1 , N_1 молекула, молекулалық массасы M_2 , N_2 молекула, молекулалық массасы M_3 , N_3 молекула және т.б. деп қарастырылады.

Орташасандық молекулалық масса $\overline{M}_n$ – барлық молекулалардың молекулалық массаларының қосындысының, яғни полимердің жалпы массасының, барлық молекула санына қатынасы. Сонда $\overline{M}_n$ есептеу үшін әрбір молекулалық массаның мәнін осындай молекулалық массасы бар молекула санына көбейтіп, алынған көбейтінділерді қосады да, барлық молекулалардың санына бөледі:

$$\overline{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots N_n M_n}{N_1 + N_2 + \dots N_n} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

Орташамассалық молекулалық массаны $\overline{M}_w$ әр молекуланың молекулалық массасын M_i осындай молекулалық массаның барлық молекулалық массадағы үлесіне $\overline{X}_i$ көбейтіп, нәтижелерін бір-біріне қосу арқылы табады:

$$\overline{M}_w = M_1 X_1 + M_2 X_2 + M_3 X_3 + \dots M_n X_n$$

Жалпы молекулалық массаны $\sum N_i M_i$ десек, әр молекулалық массаның үлесі:

$$X_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

Сонда

$$\overline{M}_w = \frac{N_1 M_1}{\sum N_i M_i} M_1 + \frac{N_2 M_2}{\sum N_i M_i} M_2 + \dots + \frac{N_n M_n}{\sum N_i M_i} M_n \quad (2.2)$$

немесе

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.3)$$

Полимерлердің молекулалық массасын *орташатұтқырлық молекулалық массамен* де сипаттауға болады.

$$\overline{M}_\eta = \left[\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} = \left[\sum X_i M_i^a \right]^{1/a}, \quad (2.4)$$

мұндағы a – эксперимент арқылы анықталатын константа.

Әдетте орташасандық молекулалық масса орташамассалық молекулалық массаға тең бола бермейді. Көпшілік тура тізбекті полимерлер үшін $\overline{M}_\eta$ мәні $\overline{M}_\omega$ -ға жақын. Молекулалық массасы біркелкі монодисперсті полимерлер үшін $\overline{M}_\omega = \overline{M}_\eta = \overline{M}_n$; ал полидисперсті полимерлер үшін $\overline{M}_\omega > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$.

Орташасандық молекулалық масса $\overline{M}_n$ полимер ерітіндісінің кату температурасының төмендеуі (криоскопия), қайнау температурасының өсуі (эбулиоскопия), осмос қысымы мен бу қысымының төмендеуі сияқты концентрацияға не молекула санына тәуелді қасиеттерді өлшеу арқылы анықталады.

Орташамассалық молекулалық масса $\overline{M}_\omega$ жарық шашырауының таралуын өлшеу арқылы, ультрацентрифуга және диффузия әдістерімен анықталады.

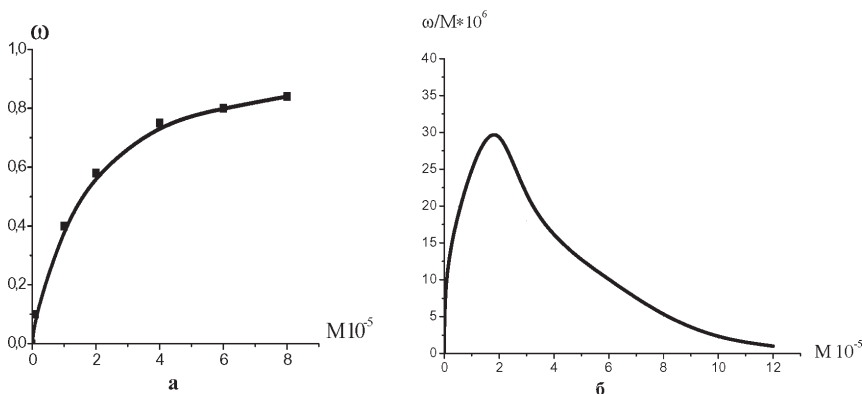
Орташатұтқырлық молекулалық массаны $\overline{M}_\eta$ анықтауға вискозиметриялық әдіс қолданылады.

2.1.2 Полимерлердің молекулалық массалық таралуы

Полимерлерге толық молекулалық сипаттама беру үшін олардың молекулалық массаларымен қатар, макромолекулаларының каншалықты біртекті екендігін, яғни *полидисперстігін* білу қажет. Полимердің полидисперстігі *интегралдық және дифференциалдық молекулалық массалық таралу* (ММТ) қисықтарымен сипатталады. ММТ қисықтарын алу үшін полимерді белгілі бір әдіспен бірнеше фракцияларға бөліп, әр фракцияның молекулалық массасын анықтайды. Интегралдық таралу қисығын тұрғызғанда, абсцисса осіне фракцияның молекулалық массасының M_x мәндерін, ал ордината осіне фракцияның интегралдық массалық үлесін (W_x) салады (2.1-сурет).

Молекулалық массалық таралудың интегралдық функциясы алынған фракциялардың массалық үлестерінің W_i қосындысымен өрнектеледі:

$$W_x = \sum_{i=1}^X \omega_i$$



2.1-сурет. Полимердің интегралдық (а) және дифференциалдық (б) молекулалық массалық таралу қисықтары.

Ал ω_i әр фракцияның массасының P_i барлық фракциялардың массаларының қосындысының қатынасына тең:

$$\omega_i = \frac{P_i}{\sum_x P_i} \quad (2.5)$$

Молекулалық массаның дифференциалдық функциясы y_x интегралдық функцияны дифференциалдау арқылы алынады:

$$y_x = dW_x / dM_x \quad (2.6)$$

Дифференциалдық қисық интегралдық қисықты дифференциалдау арқылы графиктік жолмен алынады (2.1-сурет). Ол үшін интегралдық қисықтың бойынан молекулалық массаның белгілі бір аралығында нүктелер таңдап алады, яғни үлгіні шартты түрде бірнеше фракцияларға бөледі, қатар жатқан нүктенің ординаталарының айырымын ΔW_x табады. Әрбір алынған ΔW_x шамасын абсцисса осінен алынатын сол екі нүктеге сәйкес ΔM шамасына бөледі. Табылған $\Delta W_x / \Delta M$ қатынасының мәні молекулалық массаға тәуелділігінің графигі дифференциалдық таралу қисығын береді. Дифференциалдық қисықтың максимумы неғұрлым енді болса, полимер соғұрлым полидисперсті келеді. Әдетте интегралдық және дифференциалдық қисықтар екі ординатамен келтірілетін бір графикке сызылады. Бұл кезде интегралдық қисықтың майысу нүктесі дифференциалдық қисықтың максимумына сәйкес келеді.

2.1.3 Фракциялау әдістері

Полимергомологтар қоспасын молекулалық массасына қарай іріктеп, бөлуді *фракциялау* дейді. Фракциялауды *препаративтік* және *аналитикалық* әдістермен жүргізеді. Препаративтік әдісте полимерді алдымен молекулалық массасының өзгеруіне қарай әртүрлі фракцияларға бөліп алып, қажетті қасиеттерін қарастырады. Аналитикалық әдісте молекулалық массалық таралу - полимерді жеке фракцияларға бөліп жатпай, оның белгілі бір қасиеттерінің молекулалық массасына тәуелділігіне сүйене отырып алады.

Препаративтік әдістер негізінен полимергомологтардың ерігіштігіне әсер етуші жағдайға тәуелділігіне негізделген. Молекулалық масса артқан сайын ерігіштік төмендейді және макромолекулалардың мөлшеріне қарай еріткіштің табиғаты, ерітіндінің концентрациясы, температура әртүрлі әсер етеді. Соған орай, препаративтік әдістің үш тәсілін ажыратады: еріту, тұндыру және температураны өзгерту арқылы фракциялау.

Фракциялап еріту әдісінде полимерді еріту қасиеті біртіндеп өсіп тұратын сұйықтармен өңдейді. Ол үшін жақсы еріткіш пен нашар еріткіш (не мүлде ерітпейтін сұйықтың) қоспасының құрамындағы жақсы ерітетін еріткіштің үлесін өсіріп тұру қажет. Сонда бастапқы алынған фракциялардың молекулалық массасы төмен болады да, әрбір келесі фракцияның молекулалық массасы біртіндеп арта береді.

Бөлшектеп немесе жүйелеп тұндыру әдісінде полимерді алдымен қолайлы еріткішке ерітеді, содан кейін белгілі бір әдіспен тұндырады. Сонда алдымен молекулалық массасы жоғары макромолекулалар тұнбаға түседі. Тұнған полимерді біртіндеп бөліп алып тұрса, молекулалық массасы төмендей беретін полимер фракцияларын алуға болады. Полимерді ерітіндіден әртүрлі жолмен тұндыруға болады:

а) ерітіндіге сәйкес тұндырғыш қосу арқылы,

ә) егер полимер алдын ала еріткіш пен тұндырғыштың қоспасында ерітілген болса, еріткішті ұшыру арқылы (еріткіштің қайнау температурасы тұндырғыштан төмен болу керек),

б) температураны өзгертіп, еріткіштің сапасын төмендету арқылы.

Полимердің молекулалық массалық таралуын сипаттайтын, соңғы кезде жақсы жетіліп, кең қолданыс тауып жүрген әдіс — гельге енгізіп хроматографиялау әдісі. Ол көпшілік жағдайда препаративтік және аналитикалық мақсаттарға қолданыла береді. Хроматография еріген зат компоненттерінің бір-бірімен араласпайтын фазалар арасында

әртүрлі таралуына негізделген. Мұнда бір фаза жылжымалы келеді, екіншісі қозғалмайды. Қозғалмайтын фаза ретінде ісінгенде гель түзетін, саңылауларының мөлшері алдын ала белгілі инертті адсорбент қолданылады. Әдетте адсорбент ретінде арнайы жолмен алынатын стирол мен дивинилбензолдың сополимерлері, әртүрлі силикагельдер және т.б. алынады. Жылжымалы фазаның рөлін полимер ерітіндісі атқарады.

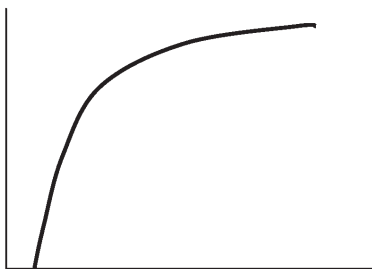
Гельге енгізіп хроматографиялау әдісімен фракциялау мөлшері әртүрлі макромолекулалардың гель түйіршіктерінің саңылауларына ену қасиетінің айырмашылығына негізделген.

Гель-хроматографтың бағанасына кеуекті полимер гелінің еріткіштегі түйіршіктерін толтырып, үстінен полимер ерітіндісін өткізеді. Гельдің бойында мөлшері әртүрлі саңылаулар болады. Олардың мөлшері гель бөлшектерінің ара қашықтығынан едәуір аз. Полимер ерітіндісі бағанадан өткенде, мөлшері саңылау мөлшеріне шамалас (не одан аз) кішірек макромолекулалар саңылау арқылы гель бөлшектерінің ішіне оңай еніп кетеді, ал ірілеу бөлшектер арасынан өтіп кетеді. Сондықтан ірі макромолекулалар бағана бойымен тезірек қозғалады. Сонымен, алдымен полимердің жоғары молекулалық фракциясы, содан кейін молекулалық массасын өсуіне қарай басқа фракциялар элюацияланады.

Аналитикалық фракциялау әдісіне ультрацентрифуга, турбидиметриялық титрлеу әдістері жатады. Ультрацентрифуга әдісі (жылдамдық седиментациясы) молекулалық массалық таралудың сандық сипаттамасын дәл бере алады. Ортадан тепкіш өрісте макромолекулалардың шөгу жылдамдығы олардың молекулалық массасына байланысты. Ортадан тепкіш күштің әсерінен полимер бөлшектері ұяшық түбіне шөге бастайды да, ерітінді мен еріткіштің арасында айқын шекара пайда болады. Тұнба шөккен сайын бұл шекара түбіне қарай ығысады. Шекараның жылжу жылдамдығы макромолекулалардың шөгу жылдамдығына тең. Белгілі бір уақыт аралығындағы бағана биіктігінің өзгерісін фотопластинкаға түсіріп алып тұрып, алынған седиментациялық диаграмманы әр түрлі жолдармен өңдеп, полимердің молекулалық массалық таралу қисығын тұрғызады. Бұл әдіс таралудың сандық көрінісін дәл көрсеткенімен біршама күрделі және қымбат құрылғыны талап етеді.

Турбидиметриялық әдіс полимер ерітіндісін тұндырғышпен титрлеп, оптикалық тығыздықты өлшейтін аспап-турбидиметр арқылы сұйытылған ерітіндінің лайлылығын өлшеуге негізделген. Ерітіндінің лайлығы мен қосылған тұндырғыштың мөлшерінің

Лайлық, %



Тұндырғыштың мөлшері, %

2.2-сурет. Турбидиметрлік титрлеу қисығының қарапайым түрі.

арасындағы байланысты көрсететін турбидиметрлік қисық (2.2-сурет) полимердің молекулалық массалық таралуының сапалық сипаттамасын береді. Қисықтың тіктеу жағы молекулалық массасы біркелкі полимерлерге, өте жатық қисық полидисперсті фракцияларға тән. Теңдеуге қажетті константалар белгілі болса, тұнбаға түскен полимердің салмағы мен оның молекулалық массасын есептеп шығарып, нақтылы молекулалық массалық таралу қисығын тұрғызуға болады.

Онша дәл болмағанымен бұл әдіс тездігі мен оңайлығына орай полимердің молекулалық — массалық таралуына жалпы сапалық сипаттама беруге өте қолайлы.

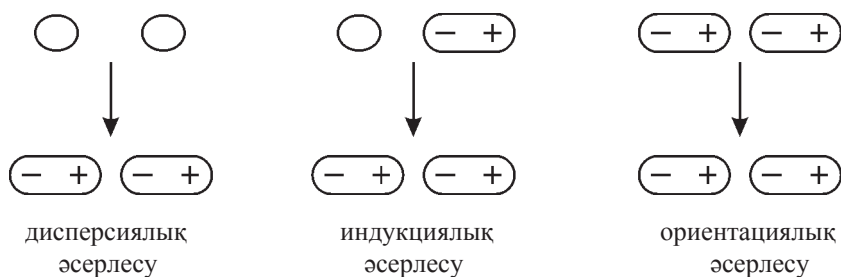
2.2 Полимерлердегі молекулааралық әсерлесу

Молекулалар арасындағы күштер полимерлердің көптеген физикалық қасиеттеріне әсер етеді. Мысалы, иондану температурасына, жұмсаруы мен балкуына, ерігіштігіне, ұшқыштығына, беттік қасиеттеріне, сыйысушылығына, балқыманың тұтқырлығына, кристалдығына, электрлік және механикалық қасиеттеріне.

Молекулалық күштер химиялық күштерге қарағанда 1-2 есе әлсіз және молекулалар бір-бірінен алшақтаған сайын әлсірей береді, бірақ олардың полимердегі жиынтық эффектiсi химиялық байланыс энергиясынан артуы да мүмкін.

Молекулааралық күштерді екі топқа бөлуге болады: алыс қашықтықта байқалатын Ван-дер-ваальс және жақын қашықтықта әсер ететін валенттілік немесе химиялық күштер. Ван-дер-ваальс күштерінің үш түрі бар: *ориентациялық* E_o , *индукциялық* E_{ii} және *дисперсиялық* E_d күштер (2.3-сурет).

Полюсті молекулалар бір-біріне жақындасқанда бір молекуланың теріс полюсі, екінші молекуланың оң полюсіне тартылыса алатындай болып бағдарласады, яғни бағдарласқан дипольдер бірін-бірі тартып байланысады. Мұны диполь-дипольдік әсерлесулер деп те атайды.



2.3-сурет. Молекулааралық әсерлесудің түрлері.

Әсерлесудің бұл түріне сутектік байланыс едәуір үлес қосады, өйткені сутектік байланысты диполь-дипольдік тартылыс күшінің ең жоғарғы шегі деп қарастыруға болады.

Индукциялық күштер көпшілік жағдайда, полюсті молекулалар полюссіз молекулалармен әсерлескенде туады. Полюсті молекуланың электр өрісінің әсерінен полюссіз молекулада диполь индукцияланады. Тұрақты диполь мен индукцияланған диполь біріне-бірі әр аттас полюстері арқылы тартылысады.

Полюссіз молекулалар да өзара байланыса алады. Бұған H_2 , N_2 және Ag сияқты полюссіз молекулалардан тұратын заттардың сұйық және қатты күйде болуының өзі дәлел. Молекуладағы электрондар мен ядролар үздіксіз қозғалыста болады, осыған орай электрон тығыздығының таралуы да үздіксіз өзгеріп отырады. Мысалы, хлор полюссіз молекула, оның тұрақты диполь моменті нөлге тең. Бірақ, электрондар мен ядролар үздіксіз қозғалыста болатындықтан, кейбір уақыттың белгілі бір мезетінде хлор атомының бірінде электрон тығыздығы артып, лездік диполь түзіледі: $Cl^{\sigma+}-Cl^{\sigma-}$. Лездік дипольдер үздіксіз түзіліп, үздіксіз жойылып тұрады, сондықтан да хлордың тәжірибе жүзінде анықталған диполь моменті нөлге тең. Лездік дипольдер де тұрақты дипольдер сияқты бағдарласып тартылысады. Лездік дипольдердің әсерлесуі нәтижесінде туатын күштер дисперсиялық күштер деп аталады. Дисперсиялық күштер – барлық молекулалар арасында атомдар мен электрондардың поляризациялануы нәтижесінде болатын күштер болып саналады.

Ориентациялық күштер тұрақты диполь моменттері бар молекулалар арасында туады. Диполь моменті μ_0 (Кл·м) заряд шамасын q сол зарядтардың ара қашықтығына r көбейткенге тең $\mu_0 = q \cdot r$. Егер полимердің диполь моменті нөлге тең болса, олар полюссіз деп, ал нөлден жоғары болса полюсті деп аталады. Полюссіз полимерлерге полиэтилен, полипропилен, полиизопрен, полибута-

диен, полиизобутилен жатады. Полюсті полимерлерде полярлы топтар болуы қажет. Оларға жататындар: поливинил спирті (ОН), целлюлоза, крахмал, полиакрилонитрил (CN), поливинилхлорид (Cl) және т.б. Ориентациялық күштің шамасы мына өрнекпен анықталады:

$$E_0 = -\frac{2(\mu_1\mu_2)TN_A}{3r^6RT}$$

мұндағы μ – диполь моменті; r – бөлшектердің ара қашықтығы.

Органикалық заттарда дисперсиялық әсерлер барлық молекулалар арасындағы әсерлердің 80-100% үлесін алады. Өте полярлы молекулаларда (H_2O , NH_3) ғана дипольдік әсерлер дисперсиялық күштерге қарағанда басым болып келеді.

Дисперсиялық күштердің пайда болуы және оның шамасы негізінен молекуланың поляризациялануына тікелей байланысты.

Дисперсиялық күштерге аддитивтілік (лат. additives-қысылу) сипат тән. Мысалы, үш бөлшек үшін:

$$E_{d1,2,3} = E_{d1,2} + E_{d2,3} + E_{d1,3}$$

Полимерлердің қасиеттеріне дисперсиялық күштер едәуір әсер етеді, әсіресе олардың молекулалық массасы мен кристалдану дәрежесі артқан сайын.

Дисперсиялық күштер кристалды көміртек полимерлердің (полиэтилен, полипропилен, поли- α -бутилен, поли-4-метилпентен-1 және т.б.) беріктігі мен балку температурасының жоғарылауына елеулі ықпал етеді. Ал полистиролдағы дисперсиялық күштерге негізгі тізбек және бензол циклы қатар әсер етеді, соның салдарынан олардың шамасы артады, полимердің қаттылығы мен жұмсару температурасы өседі. Дисперсиялық күш мына өрнекпен анықталады:

$$E_d = -\frac{3\alpha_1\alpha_2I_1I_2}{2r_6(I_1 + I_2)}$$

мұндағы $\alpha_1\alpha_2$ – поляризацияланушылық, I – бөлшектердің ионизациялану энергиясы.

Индукциялық күштер температураға тәуелсіз және мына теңдеумен сипатталады:

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6},$$

мұндағы E_n – потенциалдық энергия; μ – диполь моменті, кейбір ковалентті байланыстар үшін диполь моментінің мәндері 2-кестеде келтірілген.

2.1-кесте. Кейбір ковалентті байланыстардың диполь моменті μ шамалары

Байланыс	μ, D	Байланыс	μ, D	Байланыс	μ, D
C-H	0.4	C-Cl	1.5	H-N	1.0
C-O	0.7	C=O	2.3	H-O	1.6

Өртүрлі мономерлердің дипольдік моменттері 2.2-кестеде келтірілген.

2.2-кесте. Кейбір мономерлердің дипольдік моменттері

Заттар	Құрылымдық формуласы	μ, D
Акрилонитрил	$CH_2=CHCN$	3,88
Бутадиен	$CH_2=CHCH=CH_2$	0,00
Бутен-1	$CH_2=CHCH_2CH_3$	0,37
Винилацетат	$CH_2=CHOC(=O)CH_3$	1,75
Винилбутил эфирі	$CH_2=CHOC_4H_9$	1,25
Винилизобутил эфирі	$CH_2=CHOC_4H_9$	1,20
Винилметилкетон	$CH_2=CHCOCH=CH_2$	2,98
Дивинил эфирі	$CH_2=CH(OC(=O)CH=CH_2)$	1.06
Изобутилен	$CH_2=C(CH_3)_2$	0.00
Малеин қышқылы	$HOOCCH=CHCOOH$	2.38
Метакрил қышқылы	$CH_2=C(CH_3)COOH$	1.79
Метакрилонитрил	$CH_2=C(CH_3)CN$	3,17
Метилакрилат	$CH_2=CHCOOCH_3$	1.55
Пропилен	$CH_2=CHCH_3$	0.35
Стирол	$CH_2=CHC_6H_5$	0.37
Фумар қышқылы	$HOOCCH=CHCOOH$	2.46

Молекулааралық күштердің жиынтығын сипаттау үшін когезия энергиясы қолданылады. Когезия энергиясы 1 моль затқа есептелінеді.

Бірлік көлемдегі затқа тиісті когезия энергиясын меншікті когезия энергиясы немесе когезия энергиясының тығыздығы (КЭТ) дейді. Ол мына өрнекпен анықталады:

$$KЭТ = \frac{\Delta H - RT}{\mu / D} = \frac{\Delta E_{\text{ког}}}{V},$$

мұндағы $\Delta E_{\text{ког}}$ – когезия энергиясы; ΔH – мольдік булану жылуы.

Полимердің молекулалық массасы артқанда макромолекуланың когезия энергиясының шамасы химиялық байланыстардың диссоциалану энергиясынан басым болады. Мұның нәтижесінде полимерді қыздырғанда ол алдымен жұмсарады, содан соң температураны жоғарылата берсе, макромолекула біртіндеп үзіле бастайды (деструкция). Кіші молекулалық заттар сияқты бұл жағдайда булану болмайды.

Эксперимент арқылы булану жылуын анықтау мүмкін емес. Сондықтан КЭТ мәнін бір қатар эмпирикалық әдістерді қолданып анықтайды.

КЭТ шамасын бағалау әдістерінің бірі – тізбек буындарының химиялық құрылымына негізделген. Бұл әдісте КЭТ мәні тізбекті құрайтын әртүрлі функционал топтардың үлестерінің жиынтығы деп есептелінеді. Функционал топтардың мәнін табу үшін эксперимент арқылы әртүрлі химиялық құрылымды төмен молекулалық заттарды пайдаланады.

2.3-кестеде атомдық топтардың когезия энергиясы, ал 2.4-кестеде кейбір сызықты полимерлердің КЭТ мәндері келтірілген.

2.3-кесте. Кейбір атомдық топтардың когезия энергиясы

Топ	Когезия энергиясы, кДж/моль	Топ	Когезия энергиясы, кДж/моль
1	2	3	4
>CH-	1,6	-COOH	23,4
>CH ₂ -	2,8	-NH-	6,3
>CH ₃ -	7,1	-NH ₂ -	13,4

1	2	3	4
-CH(CH ₃)-	5,7	-OCONH -	36,6
-C(CH ₃)-	7,9	- CONH-	35,6
-CH=	3,8	-CONH ₂	35,6
=CH ₂	7,5	-CH(OH)-	21,4
-CH=CH-	7,1	-CH(COOCH ₃)	14,7
-CH=CH ₂	11,3	-CH(OCOCH ₃)	21,4
-C≡CH	11,5	-F	5,0
-C(CH ₃)=CH-	10,0	-CF ₂ -	3,2
-C ₆ H ₄ -	16,3	-CF ₃	7,5
-C ₆ H ₅	22,6	-Cl	11,7
-CH(C ₆ H ₅)-	18,0	-CHCl-	9,9
-O-	6,7	-CHCl-	9,9
-OH	24,3	-Br	13,0
-CO-	11,7	-I	17,6
-COO-	12,1	-S-	6,3

2.4-кесте. Сызықты полимерлердің КЭТ мәндері

Полимер	Буын	КЭТ , кДж/моль
1	2	3
Полиэтилен	-CH ₂ CH ₂ -	260
Полибутадиен	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ -	272
Полигексаметиленоксид	(-CH ₂) ₆ O-	275
Полиизопрен	-CH ₂ (CH ₃)=CH-CH ₂ -	280
Полистирол	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	390
Поли(метил)метакрилат	-CH ₂ C(CH ₃)(COOCH ₃)-	348
Поливинилацетат	-CH ₂ CH(OCOCH ₃)-	368

1	2	3
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$	381
Полиэтилентерефталат	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COO}-$	477
Полигексаметиленадипамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	775
Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2\text{CHCN}-$	995

Тізбекті полимерлердің когезия энергиясы полярлық топтың концентрациясы артқан сайын едәуір жоғарылайды (2.5-кесте).

2.5- кесте. Кейбір сызықты полимерлердің когезия энергиясы

Полимер	Буын	Когезия энергиясы, кДж/моль
Полиэтилен	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	4,2
Полибутадиен	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	4,6
Полиизобутилен	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	5,0
Табиғи каучук	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$	5,5
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$	11,7
Поливинилацетат	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$	14,0
Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	16,8
Поливинил спиртi	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$	17,6
Полиамидтер	$-\text{OC}(\text{CH}_2)_x\text{CONH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-$	24,4
Табиғи жібек	$-\text{CH}(\text{R})-\text{CO}-\text{NH}$	14,2

Когезия энергиясына әсер ететін факторлар:

1. Полимерлік тізбекке кіретін атомдық топтардың түрлері мен саны.

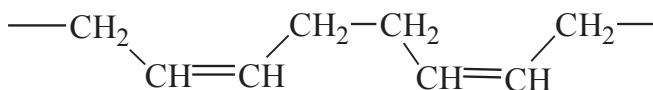
2. Макромолекуланың геометриялық пішіні және ұзындығы.

Молекулааралық күштер шамасына молекуланың полярлығы, макромолекуланың текшеленуі әсер етеді.

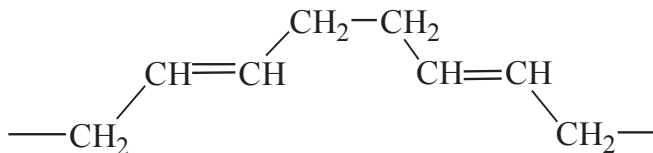
2.3 Макромолекуланың конфигурациясы

Конфигурация деп молекула құрайтын атомдардың немесе атомдық топтардың кеңістікте нақты орналасуын және жылулық қозғалыстың әсерінен өзгермеуін айтады. Бір конфигурациядан екінші конфигурацияға химиялық байланыстарды үзбей өтуге болмайды. Полимерлер бірнеше конфигурация деңгейлерін түзеді: буындар конфигурациясы, буындардың тізбекке қосылу конфигурациясы, үлкен блоктардың тіркелу конфигурациясы және тізбек конфигурациясы.

Буындар конфигурациясы. Бұл конфигурация негізгі тізбегінде қос байланыс бар полимерлерге (полидиендерге, полиацетилендерге) тән және орынбасарлардың қос байланысқа салыстырмалы түрде орналасуымен анықталады:



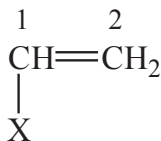
цис-1,4- полибутадиен



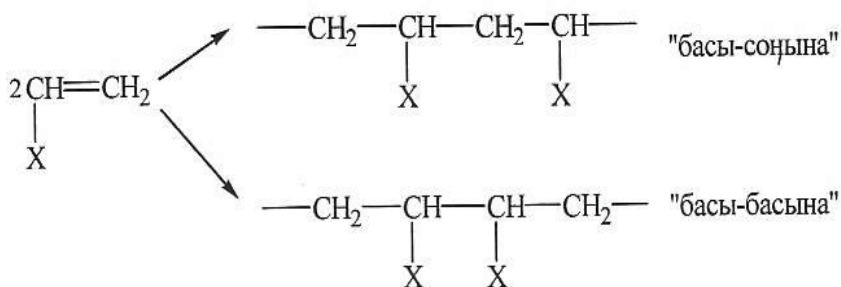
транс-1,4- полибутадиен

Орынбасарлар цис-изомерде қос байланыс кеңістігінің бір жағында, ал транс-изомерде – кеңістіктің екі жағында орналасқан.

Локальді (жергілікті) изомерия. Изомерленудің бұл түрі винил, винилиден және диен полимерлеріне тән. Винил мономерінің молекуласын алайық:

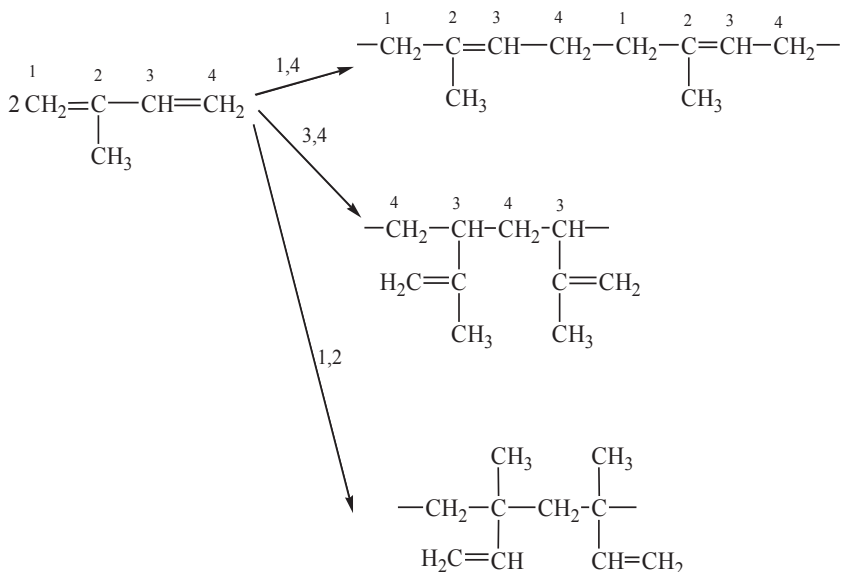


C (1) (басы) және (2) (соңы) атомдарындағы орынбасарлар әртүрлі болғандықтан, екі типті қосылу болуы мүмкін:



«Басы-соңына» қарағанда «басы-басына» типімен қосылу кедергі әсерінен өте сирек болады. Мысалы, поливинилиденфторид ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) синтездеуде «басы-басына» типімен қосылған буындардың үлесі небәрі 5-6%.

Полиизопрен түзілгенде мономер молекулалары 1,4; 1,2; 3,4 орнымен қосылуы мүмкін. Соның салдарынан конфигурацияларында айырмашылықтары бар изомерлер түзіледі:



Бутадиен молекуласының құрылымы симметрия түрінде болғандықтан, қосылу тек 1,4 - және 1,2 - орны арқылы жүреді. Катализатор табиғатына және полимерлену шартына байланысты түзілетін полимерлердің конфигурациялық үлестері әртүрлі болады. Полиизопренде қос байланыс арқылы қосылу нәтижесіндегі изомерлерден басқа «басы-басына» және «басы-соңына» қосылу изомерлері болады.

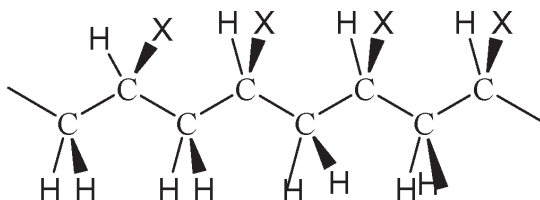
Стереоизомерлер. Бұл изомерлер мынадай синтетикалық винил полимерлеріне



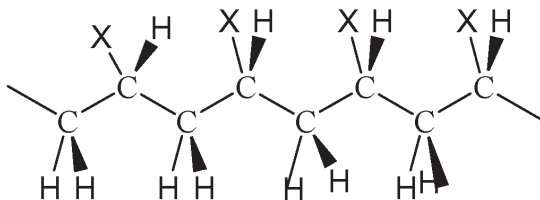
және кейбір табиғи полимерлерге (белоктар, полисахаридтер, нуклеин қышқылдары) тән.

Стереоизомерлердің болуы X орынбасарлары бар көміртегі атомының тетраэдрлік конфигурациясының әртүрлі болатынынан.

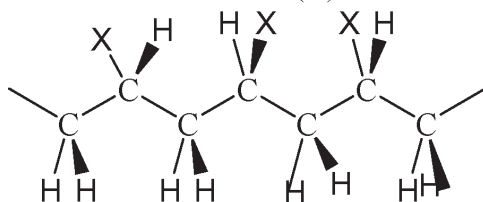
— (CH₂ - CHX)_n— буынының қаңқасын кеңістікке орналастырайық. Көміртегі атомында орынбасар жалпақ сызықпен өрнектелсе, онда ол оқырманға бағытталған, ал жіңішке сызықпен белгіленсе, онда ол оқырманнан кері бағытталған (2.4-сурет).



(1)



(II)

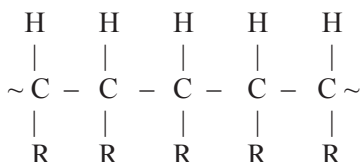


(III)

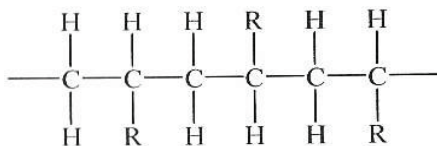
2.4-сурет. Винил мономерінің стереоконфигурация түрлері

Буындардың немесе орынбасарларының кеңістікте ретті орналасуы полимерлердің конфигурациялық изомерлерін береді, оларға *d* және *l* (оптикалық) изомерлер жатады. Буындары мен орынбасарлары кеңістікте белгілі бір ретпен орналасқан полимерлер *стереоретті* немесе *стереорнаулы* деп аталады.

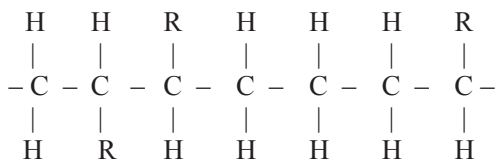
Изотактикалық полимерлерде макромолекуланың негізгі тізбегіне кіретін әрбір қарапайым буындарда кем дегенде бір асимметриялы атом болуы тиіс. Молекулалық тізбектің жеткілікті ұзын бөлігінде қайталанатын бір типті асимметриялы атомдар бірдей кеңістіктік конфигурацияда болуы керек (бәрі *d* немесе *l*). Изотактикалық полимерлердің жазық ирек конформациясындағы бір типті орынбасарлар (R) негізгі тізбек жататын жазықтықтың бір жағында, ал екінші типті орынбасарлар (H) екінші жағында болады:



Синдиотактикалық полимерлердің макромолекуласының негізгі тізбегіне кіретін әрбір қарапайым буындарда кем дегенде бір стереоизомерлік орталығы немесе псевдоасимметриялы атомы болуға тиіс, ол өте ұзын молекулалық тізбекте болады, ал бір типті псевдоасимметриялы атомдар жүйелі конфигурацияда орналасады. Синдиотактикалық полимерлердің жазық ирек конформациясындағы бір типті орынбасарлар (R) негізгі тізбек жататын жазықтықтың жан-жағына кезек-кезек орналасады:



Егер полимер тізбегіндегі орынбасарлардың орналасуында ешқандай заңдылық болмаса, онда *атактикалық* құрылым болады:



2.4 Макромолекулалардың конформациясы

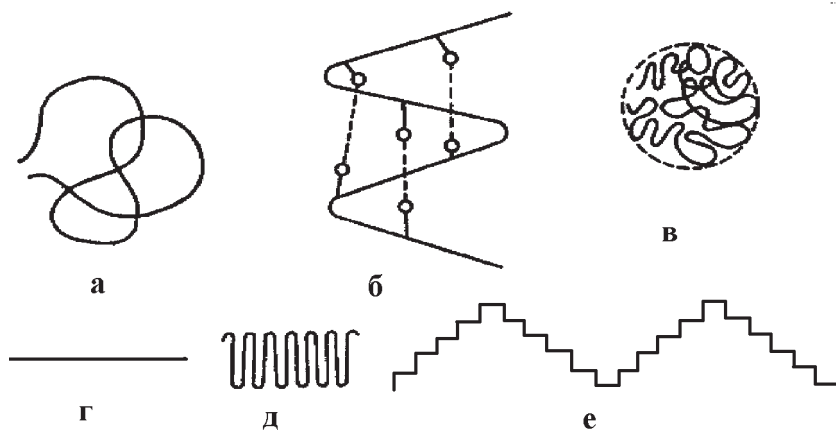
Ішкі жылулық қозғалыс кезінде және көрші атомдардың әрекеттесуінен тізбекті макромолекула немесе оның бөліктері, байланыс ұзындығы мен валенттілік бұрышын өзгертпей, әртүрлі жағдайда орналасуы мүмкін. Тізбекті молекуланың бөліктерінің (атомдарының немесе атомдар топтарының) жылулық қозғалыстың әсерінен кеңістікте әртүрлі болып орналасуын конформация деп атайды. Конформацияның бір түрінен екінші түріне өтуі дара байланыс бойымен айналу, бұрылу немесе тербелмелі түрде жылулық қозғалыстың немесе сыртқы күштің әсерінен жүреді. Конформацияның бір түрінен екіншісіне өткенде химиялық байланыстар үзілмейді.

Сыртқы күштердің және жылулық қозғалыстардың жиілігінің бір-біріне қатынасына байланысты конформация әртүрлі болуы мүмкін (2.5-сурет):

1. Статистикалық шумақ, яғни әртүрлі дәрежеде бүктелген конформация, сызықты полимерге тән.

2. Спиральды конформация, белоктарға және нуклеин қышқылдарына тән.

3. Глобулалық конформация – қатты бүктеліп, пішіні тығыз шарға айналған конформация. Мұндай конформация молекулаішілік әрекеттестігі күшті макромолекулаларда болады, мысалы, фтор атомдары бар полимерлер (политетрафторэтилен).



2.5-сурет. Макромолекула конформациялары: а – статистикалық шумақ; б – спираль; в – глобула; г – таяқша; д – қатпарлы; е – бүгілмелі

4. Таяқша конформация.
5. Қатпарлы конформация, кристалды полимерлерге тән.
6. Бүгілмелі конформация, мысалы, поли-п-бензамидке тән.

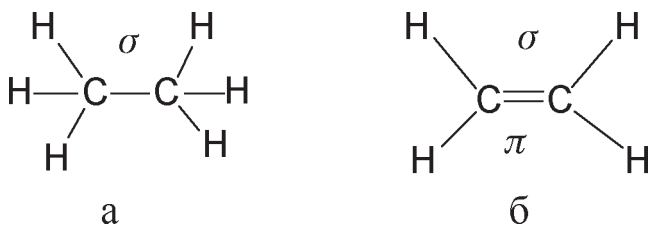
2.5 Макромолекуланың иілгіштігі

Макромолекуланың өте маңызды қасиеттерінің бірі – *иілгіштік*. Тізбектің иілгіштігі деп жылулық қозғалыстың немесе сыртқы күштердің әсерінен буындардың негізгі тізбектің бойымен айналуын айтады. Макромолекуланың бұл қасиеті молекуланың жеке бөліктерінің бір-бірімен салыстырмалы ішкі айналмалы қозғалуымен байланысты.

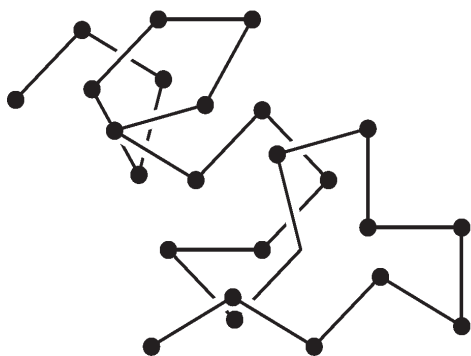
Кез-келген заттың молекуласы, атомдардың кеңістіктің белгілі бір бөлігінде орналасуымен және олардың арасындағы байланыстармен сипатталады. Мысал ретінде этанның қарапайым молекуласын қарастырайық. Бұл молекулада көміртек атомдары бір-бірімен және сутек атомдарымен ковалентті байланыс арқылы қосылған. Екі көміртектің арасында жалғыз σ – байланыс болғандықтан (2.6а-сурет) мұндай молекуланың бөліктері мысалы, CH_3 тобы, осы байланыстың бойымен айналады. Бұл айналмалы қозғалыстың шамасы көміртек атомымен байланысқан басқа атомдардың (H, Cl, CH_3 т.б.) бір-біріне әсер етуімен анықталады. Температура өскен сайын мұндай қозғалыстар күшейе түседі. Ал арасындағы қос байланысы бар (мысалы, этилен, 2.6 б-сурет) атомдар байланыс бойымен айнала алмайды, өйткені айналмалы қозғалыс болу үшін химиялық байланыстың біреуін үзу керек.

Макромолекуланың негізгі тізбегінде орналасқан атомдар арасында жалғыз байланыс бар. Сондықтан полимердің әр буыны көрші буынмен салыстырғанда байланыс бойымен айналып, қозғалып отырады. Бұл қозғалыс температураға байланысты өзгереді.

Полимерлер молекуласының ішкі айналмалы қозғалысы жөніндегі ұғымды алғаш рет Кун, Марк және Гут деген ғалымдар енгізген. Олар



2.6-сурет. Этан (а) мен этиленнің (б) молекулалары



2.7-сурет. Еркін мүшеленген тізбектің конформациясы



2.8-сурет. Валенттілік бұрыштары шектелген тізбектің конформациясы

тізбектің буындарының бір-бірімен салыстырғанда ішкі айнаlmалы қозғалысы еркін болуы мүмкін деп жорамалдады.

Көміртеc атомдары бір-бірімен тек қана σ – байланыспен жалғасқан полимердің бір тізбегін жеке қарастырайық. Мұндай тізбектің буындары жылулық қозғалыста болады, яғни бір буын көрші буынға салыстырмалы түрде айнаlmалы қозғалысқа түсуі мүмкін. Мұндай тізбектегі валенттілік бұрыштар шектелмеген және σ – байланыстың бойымен еркін айналады деп есептейік. Тізбектің мұндай түрі *еркін мүшеленген тізбек* деп аталады. Мұндай еркін мүшеленген тізбектің буындары кеңістікте, көрші буындардың орнына тәуелсіз өз бетімен орналасуы ықтимал. Осындай тізбек кез келген конформацияда болуы мүмкін, яғни барынша иілгіш күйде болады (2.7-сурет).

Нақты полимерлердің тізбекті молекулаларында валенттік бұрыштардың белгілі шамасы бар және буындардың ішкі айнаlmалы қозғалысы валенттілік бұрыштың шамасымен шектелген (2.8-сурет). Сондықтан нақты тізбектің буындары өз бетімен еркін орналаспаған, ал әрбір кейінгі буынның орны алдыңғы буынның орнына тәуелді.

Тіпті валенттілік байланыс бойындағы айнаlmалы қозғалыс мүлдем еркін деп ұйғарсақ, мұндай тізбектің конформация шамасы еркін мүшеленген тізбектен аз болады. Дегенмен, мұндай тізбектің де иілуге қабілеті бар.

Алайда С. Е. Бреслер және Я. И. Френкель полимер молекуласының ішкі айнаlmалы қозғалысы бір-бірімен химиялық байланыспаған атомдардың әрекеттесуі арқасында тежелгенін көрсетті. Бұл тежелу бір тізбекте орналасқан (молекулалық ішкі әрекеттесу) немесе көрші

тізбектерде орналасқан атомдардың арасындағы өзара әрекеттесудің (молекулааралық әрекеттесу) нәтижесі.

Нақты жүйеде полимерлік молекулалар өздеріне ұқсас молекулалармен қоршалған және бұлардың арасында барлық уақытта молекулааралық әрекеттесу болады. Бұл әрекеттесу айналмалы қозғалыстың тежелу дәрежесіне әсер етеді. Оны есепке алу өте қиын болғандықтан, математикалық есептеулерде тек бір-бірімен химиялық байланыспен бірікпеген полимердің атомдар немесе атомдар тобының арасындағы молекулаішілік әрекеттесуді ескерумен ғана шектеледі. Молекулаішілік әрекеттесу екі түрге бөлінген:

1. Бергі реттілік әрекеттесу, яғни ара қашықтығы жақын атомдар немесе атомдар тобының әрекеттесуі. Мысалы, көрші буындардағы атомдардың әрекеттесуі.

2. Арғы реттілік әрекеттесу, яғни тізбек бойында бір-бірімен қашықта орналасқан атомдар мен атомдар тобының әрекеттесуі.

Әрекеттесудің бұл түрі тізбек ұзын және жұмсақ, иілгіш болса ғана кездеседі. Сол кезде тізбектің үлкен қиықтарымен бөлінген буындары кездейсоқ жақындап, араларында тартылыс немесе тебу күштері пайда болады.

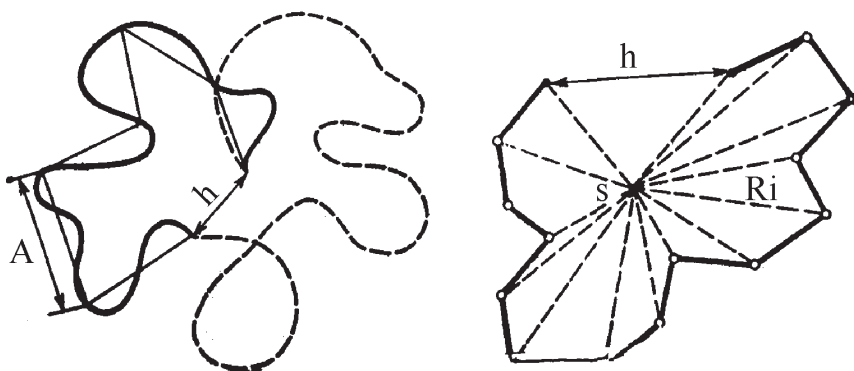
Тізбек бөліктері жақсы қозғалатын полимерлер - иілгіш тізбекті полимерлер, ал бір бөлігі екінші бөлігімен салыстырғанда қозғалуы қиын полимерлер – қатаң тізбекті полимерлер деп аталады.

Еркін айналмалы қозғалыстың тежелуі бергі реттілік әрекеттесудің әсерінен болады және бір буын екіншісіне қатысты айналатын болса, макромолекуланың энергиясы өзгереді.

Буындардың ішкі айналмалы қозғалысы бір минимум энергетикалық деңгейге сәйкес орынға ауысу макромолекуланың қажетті энергия қоры болса ғана жетеді. Егер макромолекуланың қажетті энергиясы болмаса, буындардың ішкі айналмалы қозғалысы болмайды, тек буындарға тән жылулық қозғалыс байқалады. Ол - энергиясы минимум деңгейге сәйкес айналмалы тербеліс. Бұл тербеліс неғұрлым күшті болса, молекуланың иілгіштігі соғұрлым өсе береді. Сонымен, нақты полимердің тізбегі қабылдайтын конформациясының саны молекулаішілік әрекеттесудің әсерінен еркін мүшеленген тізбекке қарағанда аз болады.

2.5.1 Макромолекуланың пішіні мен мөлшері

Әрбір макромолекуланың пішінінің белгілі бір өлшемі бар. Макромолекула өлшемдерін теориялық есептеулер алғаш жылулық қозғалыстың әсерінен шумаққа орала алатын еркін мүшеленген



2.9-сурет. Иілгіш макромолекуланың сызбанұсқасы

тізбектер үшін жасалған. Мұндай макромолекулалық шумақтың шеттерінің аралығын h немесе g деп белгілейік. Мүмкін, ол 0-ден $h = L$ (L -толық жазылған тізбектің ұзындығы) дейін ғана өзгере алады. h -тың аралық мәндерін табу үшін статистикалық физиканың аппараты қолданылады, өйткені бір тізбектегі буындардың сан мөлшері көп. Осындай есептеулерді валенттілік бұрыштары бекітілген нақты макромолекулаларға да қолдануға болады. Мұндай жағдайда нақты молекуланың ерекшеліктерін ескеру керек. Еркін мүшеленген тізбекте әр буынның орны алдыңғы орналасқан буыннан тәуелсіз, яғни буындардың орналасуында байланыс жоқ. Нақты тізбекте кеңістіктегі буындардың орны бір-бірімен тығыз байланысты. Алайда тізбектің ұзындығы өскен сайын, бір-бірінен қашық орналасқан буындардың бағыттарының арасында тәуелділік жойылады. Егер осындай буындарды түзулермен қоссақ, бұл түзулердің бағыттары байланыссыз болып шығады (2.9-сурет). Яғни n -мономерлік буыннан тұратын (әр буынның ұзындығы) нақты тізбекті бір-біріне тәуелсіз ұзындығы A статистикалық элементтерге (кесінділер немесе сегменттер) бөлуге болады.

Орны көрші кесінділерден тәуелсіз, ұзындығы A статистикалық элементі немесе тізбектің кесіндісі термодинамикалық сегмент немесе Кун сегменті деп аталады.

Әр сегмент S мономерлік буындардан тұрады, яғни сегменттердің саны – N , полимерлену дәрежесі – P -мен мынадай қатынаспен сипатталады:

$$N = P / S$$

Валенттілік бұрыштары бұзылмай, барынша толық созылған тізбектің ұзындығы контурлық немесе тізбектің гидродинамикалық

ұзындығы L деп аталады. Ол сегмент ұзындығымен A төмендегідей қатынаста болады:

$$L = AN$$

Шумақ мөлшерін сипаттайтын негізгі шамалар $\bar{h}_l^2$ – тізбектің шеттерінің орташа квадрат қашықтығы және $\bar{R}^2$ – макромолекуланың орташа инерция радиусы.

Орташа квадрат қашықтығын мына формуламен анықтауға болады:

$$(\bar{h}_l^2)^{1/2} = N^{1/2} A \text{ немесе } (\bar{h}_l^2) = AL$$

Орташа инерция радиусы деп шумақталған тізбектің барлық элементтерінің оның ауырлық центрінен орташа квадрат қашықтығын айтады:

$$(\bar{R}^2)^{1/2} = \frac{1}{6}(\bar{h}_l^2)^{1/2} \quad (2.7)$$

Теория жүзінде:

$$\bar{h}_l^2 = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \quad (2.8)$$

екендігі дәлелденген. Мұндағы l – байланыс ұзындығы, n – макромолекуланың негізгі тізбегіндегі байланыстар саны, θ – валенттілік бұрышты 180° -қа толтыратын бұрыш.

$\bar{h}_l^2$ мен L мәндерін эксперимент түрінде анықтап, A және N мәндерін төмендегі теңдеулерден анықтауға болады:

$$A = \frac{\bar{h}_l^2}{L} \quad \text{және} \quad N = \frac{L^2}{\bar{h}_l^2}$$

Инерция радиусы $\bar{R}^2$ үшін $N \gg 1$ болғанда, оны мына өрнекпен анықтаймыз:

$$\bar{R}^2 = \frac{\bar{h}_l^2}{6} = \frac{LA}{6} \quad (2.9)$$

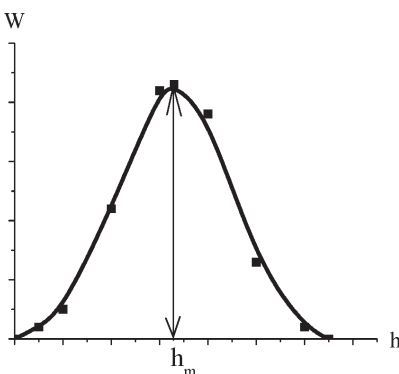
Жоғарыда қарастырылған тізбек үшін сегменттердің таралу функциясы $W \gg 1$ болғанда, гаустік болады, мұндай тізбектер *Гаусс тізбектері* деп аталады. Тізбек қабылдай алатын конформация саны термодинамикалық ықтималдықпен W белгіленіп, Гаусс функциясымен анықталады.

$$W(h) = \left(\frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{\frac{2}{3}} 4\pi e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}} h^2 \quad (2.10)$$

Бұл тәуелділік 2.10- суретте көрсетілген:

Макромолекуланьң жазық ($h=L$) немесе өте бүктелген ($h=0$) конформация болуы мүмкін емес, тізбектің негізгі бөлігі h_m мәніне жақын болады. Егер dW/dh туындысын нөлге теңесек, оны Гаусс теңдеуімен есептеуге болады, сегменттері еркін айналатын тізбек үшін $\bar{h}_m^2 = \frac{2}{3} NA^2$. Кун сегментінің

мөлшері, яғни $\bar{h}^2$ және $\bar{R}^2$ мәндері тізбекті молекулалардың иілгіштігін көрсететін өлшем болып табылады.



2.10-сурет. Макромолекуланьң тізбек шеттерінің ара қашықтығының шамасы бойынша таралу қисығы

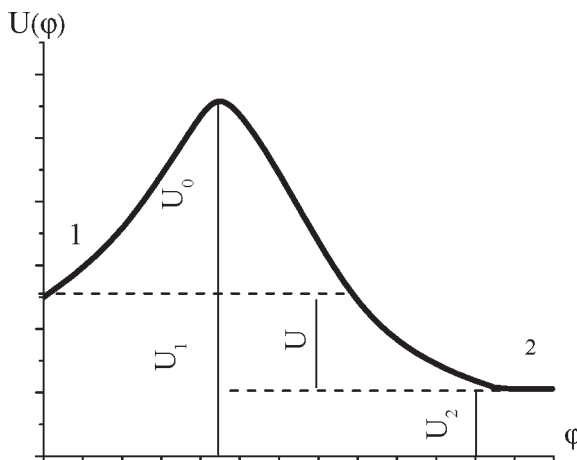
2.5.2 Термодинамикалық иілгіштік

Полимер тізбегінің иілгіштігі *термодинамикалық* және *кинетикалық* деп екіге бөлінеді.

Термодинамикалық иілгіштік деп тізбектің жылулық қозғалыстан иілу қабілетін айтады. Ол тепе-теңдік қалыптағы конформацияның энергия айналымымен ΔU анықталады.

Потенциалдық энергияның бұрылу бұрышына тәуелділігін $U=f(\varphi)$ графигі арқылы көрсетейік (2.11-сурет).

Кез келген полимер молекуласының буыны 1 тепе-теңдік жағдайдан 2 тепе-теңдік жағдайға γ бұрыш жасаса, энергия U_1 ден U_2 дейін өзгереді. Бірақ буын осы өткелден өту үшін, молекуланың орташа энергиясына қосымша энергиясы болуы қажет. Бұл ішкі айнарудың потенциалдық тосқауыл энергиясы U_0 деп аталады. U_0 мәні көптеген органикалық қосылыстар үшін үлкен шама емес және қосылыстардың орынбасарларының табиғатына байланысты болады ($\sim 8-25$ кДж/моль). Молекула мұндай энергияны жылу қозғалысы



2.11-сурет. Буынның потенциалдық айналу энергиясының $U(\varphi)$ бұрылу бұрышына φ қатынасы

кезінде тез сіңіре алады. Сондықтан бір конформациядан екінші конформацияға өту жылдамдығы жоғары (10^{10} c^{-1}).

Еркін айналатын тізбектер үшін термодинамикалық иілгіштік пен макромолекуланың мөлшері арасындағы қатынас (2.8) теңдеуімен анықталады. Нақты полимер тізбегі үшін тежелген айналу бұрышының үлесі де есепке алынады:

$$\overline{h_n^{-2}} = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos\varphi}}{1 - \overline{\cos\varphi}}, \quad (2.11)$$

мұндағы $\overline{\cos\varphi}$ – тежелген айналу бұрышының орташа косинусы.

Нақты тізбек пен еркін мүшеленген тізбектің орташа квадрат қашықтықтарының қатынасы (σ) полимер тізбегінің тепе-теңдік иілгіштігінің өлшемі ретінде алынады:

$$\sigma = \frac{\overline{h_n^2}}{\overline{h_e^2}} = \left(\frac{1 + \overline{\cos\varphi}}{1 - \overline{\cos\varphi}} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

Бұл теңдеуден σ мәні айналу бұрышына байланысты екені көрініп тұр. Ішкі айналым неғұрлым тежелген болса, соғұрлым иілгіштік аз болады. σ қаттылық параметрі деп аталады. σ мәні үлкен болса, онда полимердің иілгіштігі нашар.

Иілгіштік көбіне Кун сегментінің (A) шамасымен бағаланады. Тізбектің тербелу қозғалысын сипаттайтын A иілгіштікке эквивалент-

ті. Барынша иілгіш тізбектердің Кун сегменті буынның ұзындығына тең болады. Өте қатаң тізбектер үшін Кун сегментінің шамасы гидродинамикалық ұзындыққа теңелуі мүмкін. Кейбір полимерлердің термодинамикалық иілгіштігін сипаттайтын көрсеткіштер 2.6-кестеде келтірілген.

Иілгіштікті Флори енгізген иілгіштік параметрі f бағалайды. Ол макромолекуладағы иілгіш байланыстардың үлесін көрсетеді. Егер $f > 0,63$ болса, тізбек иілгіш деп, ал $f < 0,63$ болса, онда қатаң болып есептеледі, $f = 0,63$ иілгіш және иілгіш емес полимерлі денелер шегі.

Иілгіштікке әсер ететін факторлар: буындардың химиялық құрылымы, макромолекуланың конформациясы, орынбасарлардың табиғаты мен мөлшері.

2.6- кесте. Полимерлердің термодинамикалық иілгіштігін сипаттайтын көрсеткіштер

Полимер	Полимер буындары сегментінің формуласы	σ	Кун сегменті, нм	Сегменттегі мономер буынының саны
1	2	3	4	5
Полиди-метилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,4-1,6	1-1,4	4-5
Полиэтилен	- CH ₂ CH ₂ -	2,2-2,4	2	8,3
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2	1,8	7,3
Полистирол	$\begin{array}{c} -\text{HC}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2,2-2,4	2	7,9

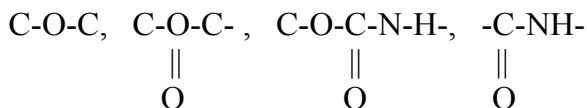
1	2	3	4	5
Полиакрило- нитрил	$\begin{array}{c} \text{— CH — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	2,6-3,2	3	-
Полиметил- метакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{— C — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	1,8-2,2	1,5	6,0
Полигексил- метакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{— C — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{OCOC}_6\text{H}_{15} \end{array}$	2,3	2,2	9,0
Целлюлоза	$-(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5)_2-$	4	12-14	-
Поливинил- хлорид	$\begin{array}{c} \text{— CH — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	2,8	3	12
Поливинил спирті	$\begin{array}{c} \text{— CH — CH}_2 \text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-	1,7	-
Полиоксиэтилен	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1,5	5,0
Полиамид	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CO}-$	1,65- 1,85	1,66	6,6
Полиэфир	$-\text{COO}-$	1,3-1,8	1	-

2.5.3 Кинетикалық иілгіштік

Кинетикалық иілгіштік – тізбектің бір энергетикалық жағдайдан екіншісіне көшу жылдамдығын көрсетеді. Кинетикалық иілгіштік потенциалдық кедергінің шамасына, температураға, молекулалық масса мен полимердің торлану дәрежесіне байланысты.

Потенциалдық айналу кедергісі көрші буындардың атомдар мен атомдардың топтарының бір-біріне әсерінің салдары, сондықтан

орынбасарлардың полярлығына байланысты. Потенциалдық айналу кедергісінің шамасы төмен болса, полимердің кинетикалық иілгіштігі жоғары. Ондай полимерлерге орынбасарлары жоқ не сирек орналасқан карботізбекті полимерлер (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, полихлорпрен, нитрилді каучуктер) және функционал топтары бір-бірімен ұзын көмірсутек атомдарымен бөлінген гетеротізбекті полимерлер жатады:



Полярлы топтары және аумақты орынбасарлары жиі орналасқан полимерлер қатандық көрсетеді. Мысалы: поливинилхлорид, полиакрилонитрил, полистирол және поливинил спиртi.

Кинетикалық иілгіштік, кинетикалық сегменттің шамасымен, яғни кинетикалық иілгіштік көрсете алатын тізбектің ең кішкене бөлігімен бағаланады.

Полимердің молекулалық массасы потенциалдық кедергіге әсер етпейді, бірақ молекулалық масса өскен сайын тізбектің оралу дәрежесі артады. Сондықтан ұзын макромолекулалардың кинетикалық иілгіштігі жоғары келеді де, молекулалық масса артқан сайын макромолекуланың конформация саны көбейеді.

Химиялық кеңістік торы әр уақытта да қозғалысты тежейді. Бірақ тор сирек болса, олардың арасындағы біршама ұзын макромолекулаларда кинетикалық иілгіштік сақталады. Ал егер керісінше, тор түйінділерінің арасындағы кесіндінің молекулалық массасы кинетикалық сегменттің молекулалық массасынан кем болса, тізбек иілгіштік қасиет көрсете алмайды. Мұндай торлар қатаң болады.

Температура әдетте, потенциалдық бұрылу кедергісінің шамасына U_0 да, потенциал айырымына ΔU да әсер етпейді. Бірақ температура артқан сайын молекуланың кинетикалық энергиясы көбейіп, потенциалдық кедергіні жеңуге мүмкіндік туады. Буындардың бұрылу және олардың тербелмелі қозғалысының жылдамдығы артады да, кинетикалық иілгіштігі өседі.

3 - т а р а у

ПОЛИМЕРЛЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ӘДІСТЕРІ

Полимерлерді алудың негізгі екі әдісі бар: полимерлену және поликонденсациялану. Сонымен қатар белгілі полимерлердің қасиеттерін химиялық реакциялар арқылы түрлендіруге болады.

3.1 Полимерлену

Полимерлену – мономерлердің активтік орталыққа тізбектеліп қосылуының нәтижесінде макромолекулалардың түзілу үдерісі.

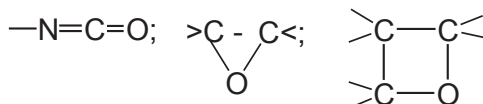
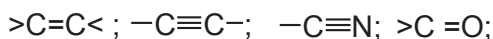
Полимерлену реакциясын жалпы түрде былай көрсетуге болады:



Реакция нәтижесінде қосалқы заттар бөлінбейді, ал алынған полимерлердің құрамы мономерге сай келеді.

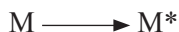
Полимерленуге қатысқан мономерлердің түрлеріне байланысты гомополимерлену (егер бір түрлі мономер) және сополимерлену (егер екі және одан да көп әртүрлі мономер қатысса) болып екіге бөлінеді.

Полимерленуге негізінен қос немесе үш байланысты және циклді тобы бар мономерлер қатысады. Төменде полимерленетін мономерлердің құрамына кіретін топтар көрсетілген.

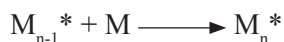
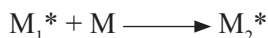


Активтік орталықтың табиғатына байланысты *радикалдық* және *иондық* полимерлену деп ажыратады. Полимерлену тізбекті реакцияларға жатады. Сондықтан кез келген полимерлену реакциясы үш негізгі сатыдан тұрады:

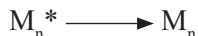
1. Активті орталықтың түзілуі, яғни мономер молекуласын қоздыру арқылы активті күйге ауыстыру:



2. Тізбектің өсуі:



3. Тізбектің үзілуі:



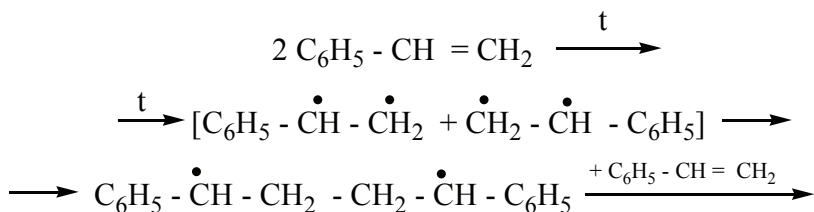
мұндағы M – мономер, M^* — орталық, M_n – полимер.

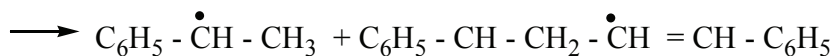
3.1.1 Радикалдық полимерлену

Радикалдық полимерлену әрқашан тізбекті реакциялар механизмімен жүреді. Сондықтан радикалдық полимерленудің активті орталығы еркін радикал болып табылады. Еркін радикал дегеніміз - жалқы электроны бар активті бөлшек. Радикалдар жүйеде физикалық әсерден немесе химиялық жолмен түзіледі. Радикалдық полимерленуге түсетін көп тараған мономерлер 3.1-кестеде келтірілген. Радикалдық полимерлену бірнеше химиялық сатылардан тұрады: иницирлеу, тізбектің өсуі, тізбектің үзілуі және берілуі.

Иницирлеу. Радикалдық полимерленуде иницирлеу деген - тізбекті бастап кетуге қажет еркін радикалдар алу. Оның бірнеше әдістері бар.

Термиялық иницирлеу. Термиялық иницирлеу кезінде еркін радикал жоғары температураның әсерінен қос байланыстың ашылуынан пайда болады. Полимерлену процесі 100°C -тан жоғары температурада жүреді де, оның жылдамдығы өте аз. Көпшілік мономерлер термиялық полимерленбейді десе де болады. Бұл процесс - негізінен стирол мен метилметакрилатқа тән. Стиролдың термиялық иницирлену арқылы полимерленуінің мүмкін деген сызбанұсқасын былай келтіруге болады:





Мономерді қыздырғанда, алдымен бирадикал түзіледі, ол бирадикал мономермен тез әрекеттесіп, полимерлену үдерісін әрі қарай алып кете алатын монорадикал пайда болады.

3.1-кесте. Тізбекті полимерленуге бейім мономерлер

Атауы	Құрылым формуласы
1	2
I. Винилді қосылыстар	
Акриламид	$\text{CH}_2 = \text{CHCONH}_2$
Акрил қышқылы	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$
Акрилонитрил	$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$
Бромтрифторэтилен	$\text{CF}_2 = \text{CFBr}$
Бутилакрилат	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_4\text{H}_9$
α – цианометилакрилат	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})\text{COOCH}_3$
Метакрил қышқылы	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$
Метакрилонитрил	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$
Метилметакрилат	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
α – метилстирол	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$
Стирол	$\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$
Нитроэтилен	$\text{CH}_2 = \text{CHNO}_2$
Тетрафторэтилен	$\text{CH}_2 = \text{CF}_2$
Винилацетат	$\text{CH}_2 = \text{CHOCOC}_2\text{H}_5$
Винилкарбозол	$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})$
Винилхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$
Винилэтил эфири	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_2\text{H}_5$
Винилэтилкетон	$\text{CH}_2 = \text{CHCOC}_2\text{H}_5$
2-Винилпиридин	$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$
Винилиденхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$
II. Аллилді қосылыстар	
Аллилацетат	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OCOC}_2\text{H}_5$
Аллил спирті	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$
Аллилхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$

1	2
III. Олефиндер	
Этилен Пропилен Изобутилен	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$
IV. Диендер	
1,3 – Бутадиен Хлоропрен Изопрен	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CCl} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$

Фотохимиялық иницирлеу. Бұл әдіс лабораториялық тәжірибеде кең қолданылады. Мұнда мономер жарық сәулесінің квант энергиясын бойына жұтып, мономер молекуласы қозған күйге көшеді, содан соң гомолитикалық ыдырап, еркін радикалдар түзеді:

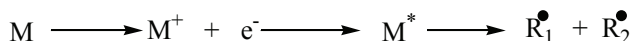


мұндағы M^* – қозған мономер молекуласы.

Активті орталықтар квант энергиясының тікелей жұтылуынан пайда болатындықтан, фотополимерлену басқа әдістермен салыстырғанда төмен температурада жүреді. Мысалы, винилацетат ультракүлгін сәуленің әсерінен – 35°С -та полимерлене алады, ал жай қыздырғанда сәйкес инициатор болмаса, ол өздігінен полимерленбейді.

Егер мономер УФ-сәулелерінің әсерінен қозған күйге көшпесе фотосенсибилизаторлар қолданылады. Квант сәулесінің әсерінен фотосенсибилизаторлар оңай ыдырап, радикалдар түзеді. Бұл мақсатта бензофенон және кейбір бояулар (эозин, флуоресцеин) жиі қолданылады.

Радияциялық иницирлеу. Мұнда еркін радикалдар иондаушы радиоактивтік сәулелердің (γ- және рентген сәулелері) әсерінен пайда болады:



Химиялық иницирлеу. Ең көп тараған иницирлеу әдісінде, арнаулы химиялық қосылыстар, инициаторлар (ұйытқылар) қолданылады. Инициаторлар мономер ортасында аздап қыздырғанда радикалдар түзеді. Инициатор ретінде әр түрлі пероксидтер және азоқосылыстар пайдаланылады. Мысалы, бензоил пероксиді қыздырғанда мына сызбанұсқамен ыдырайды:

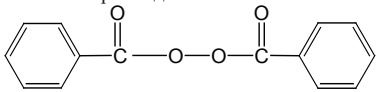
Тотықсыздандырғыш ретінде сульфидтер, тиосульфаттар және оксикышқылдар да қолданылады.

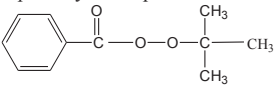
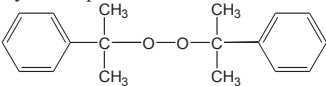
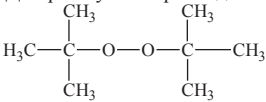
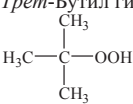
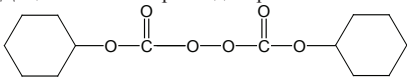
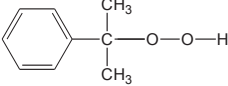
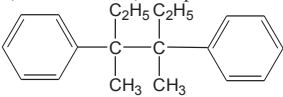
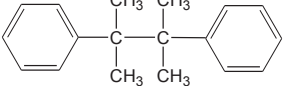
Радикалдық полимерленудің кинетикасы мен механизмі

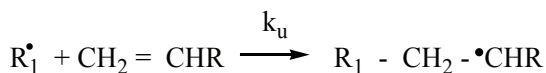
Радикалдық полимерлену химиялық тізбекті реакциялар сияқты үш қарапайым реакциядан тұрады, яғни иницирлеу, тізбектің өсуі және тізбектің үзілуі.

Иницирлеу. Инициатор ыдырағанда пайда болған біріншілік радикал мономермен әрекеттесіп, өсу радикалына айналады. Бұл реакцияның жылдамдығы біріншілік радикал түзілетін реакцияның жылдамдығынан жоғары. Сондықтан соңғы реакция иницирлеу реакциясының жылдамдығын анықтайды.

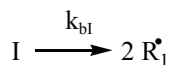
3.2-кесте. Радикалдық полимерленудегі маңызды инициаторлар

Инициатор	$E_{\text{ыдырау}}$ КДж/ моль	$A_{\text{ыдырау}}$ $с^{-1}$	Температура, $^{\circ}C, \tau_{1/2}$ үшін		
			0,1 сағ.	1 сағ.	10 сағ.
1	2	3	4	5	6
Бис (2-этилгексил)пероксидикарбонат $\text{ZnC}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	122,45	$1,83 \cdot 10^{15}$	83	64	47
Лаурил пероксиді $\text{ZnC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	123,37	$3,92 \cdot 10^{14}$	99	79	61
2,2'-Азобис(изобутиронитрил) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \end{array}$	130,23	$2,89 \cdot 10^{15}$	101	82	64
Бензоил пероксиді 	122,35	$6,94 \cdot 10^{13}$	113	91	71

Трет-Бутил пероксибензоат 	151,59	$2,23 \cdot 10^{16}$	142	122	103
Кумол пероксиді 	152,67	$9,24 \cdot 10^{15}$	153	132	112
Ди-трет-бутил пероксид 	153,46	$4,20 \cdot 10^{15}$	164	141	121
Трет-Бутил гидропероксид 	-	-	231	199	171
Дициклогексилпероксидикарбонат 	123,88	$9,14 \cdot 10^{15}$	73	56	40
Кумил гидропероксиді 	-	-	253	193	159
3,4-диметил -3,4-дифенилгексан 	180,32	$1,45 \cdot 10^{15}$	254	226	201
2,3-диметил -2,3-дифенилбутан 	230,19	$7,34 \cdot 10^{18}$	284	259	237



Инициатор [I] арқылы жүретін полимерлену реакцияларында иницирлеу жылдамдығы сол инициатордың ыдырау жылдамдығымен анықталады:



Сонда иницирлеу реакциясының жылдамдығы былай жазылады:

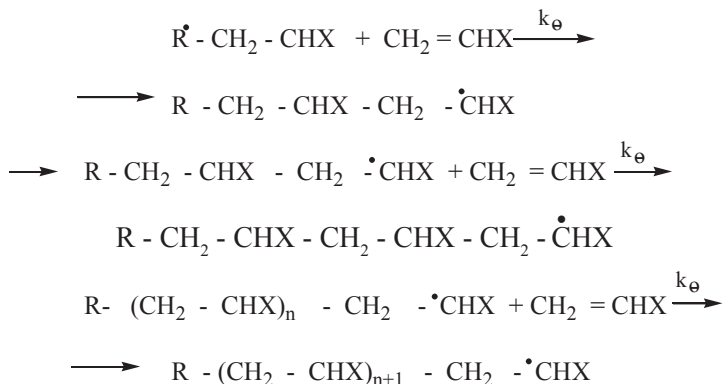
$$V_u = 2k_{bl}f \quad (3.1)$$

мұндағы $[I]$ – инициатор концентрациясы, k_{bl} – инициатордың ыдырау жылдамдық константасы, f – иницирлеу нәтижелігі, k_u – иницирлеу реакциясының жылдамдық константасы. Бұл жерде $k_u = 2 k_{bl} f$ сондықтан:

$$V_u = 2k_u [I] \quad (3.2)$$

Иницирлеу нәтижелігі (f) полимерленуге ұйытқы болған радикалдар санының жалпы түзілген радикалдар санына қатынасымен анықталады, көпшілік жүйелер үшін $0,5 < f < 1,0$ сақталады.

Тізбектің өсуі. Тізбектің өсуі иницирленудің нәтижесінде түзілген радикалдарға мономерлердің біртіндеп қосылуынан жүреді. Реакция кезінде мономердегі π және σ -байланыстарының энергиялары әртүрлі болғандықтан бұл реакция әрқашанда жылу бөлу арқылы жүреді.



мұндағы k_{θ} – тізбектің өсу реакциясының жылдамдық константасы. Активтендіру энергиясының мөлшері 10-40 кДж/моль шамасында.

Тізбектің өсу жылдамдығының теңдеуін шығару үшін мынадай екі жорамал қабылданады, біріншіден, макрорадикалдардың концентрациясы $[M^{\bullet}]$ полимерлену басталғаннан кейін тез арада тұрақты шамаға жетеді де, онан соң өзгермейді, яғни стационар жағдайда болады, екіншіден, макрорадикалдардың реакциялық қабілеттігі олардың полимерлену дәрежесіне байланысты емес.

Әрекеттесуші массалар заңының тендеуіне сүйене отырып, тізбектің өсу жылдамдығын мына түрде жазамыз:

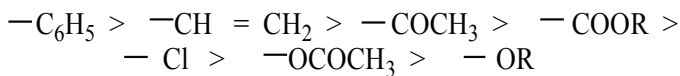
$$V_{\theta} = k_{\theta} [M^{\bullet}] [M] \quad (3.3)$$

мұндағы $[M^{\bullet}]$ – өсіп келе жатқан барлық радикалдардың концентрациясы, $[M]$ – мономердің концентрациясы.

Тізбектің өсу реакцияларының активтену энергиясы 12-40 кДж/моль шамасында. Реакция жылдамдығының константасы мен активтену энергиясы негізінен мономердің табиғатына байланысты. Еріткіштер мономер молекуласымен және өсіп келе жатқан радикалдармен ерекше байланысқа бейім болса олар тізбектің өсу реакциясына әсер етеді.

Радикалдардың қос байланысты мономерлерге қосылу активтену энергиясын дәл кванттық-химиялық тәсілмен есептеу көп жағдайда қиын. Бірақ Эванс-Поляни-Семеновтың жартылай эмпирикалық ережесі арқылы көп жағдайларда олардың активтену энергиясын E_a бағалауға және оның бір типтік мономерлер қатарында өзгеруін болжауға болады. Ереже бойынша E_a қарапайым реакцияның жылу эффектісімен Q былай байланысқан: $E_a = A - \alpha Q$, мұндағы A және α – ұқсас қатарлар үшін тұрақты шама.

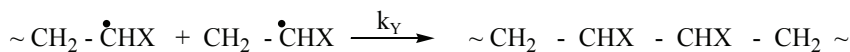
Мономерлердің радикалға қосылу реакциясының активтену энергиясы неғұрлым төмен болса, яғни мономер неғұрлым активтілеу болса, осы мономерден түзілген радикалдың қосарлану энергиясы соғұрлым жоғары болады. Керісінше, радикалдың қос байланысты мономерге қосылғандағы активтену энергиясы неғұрлым жоғары болса, яғни радикалдың реакцияласу қабілеті неғұрлым жоғарырақ болса, соғұрлым оның қосарлану энергиясы төмен болады. Демек, бір мономерлер қатарында мономерлердің және оларға сәйкес радикалдардың реакцияласу қабілеті антибатты өзгереді. Мысалы, төмендегідей орынбасарлары бар бірқатар винилді мономерлердің реакцияласу қабілеті солдан оңға қарай кемиді:



Ал осы мономерлерге сәйкес радикалдардың реакцияласу қабілеті оңнан солға қарай төмендейді. Сондықтан неғұрлым мономердің реакцияласу қабілеті жоғары болса, тізбектің өсуінің активтену энергиясы соғұрлым жоғары, яғни соғұрлым оның радикалдық полимерлену реакциясының жылдамдығы төмен.

Тізбектің үзілуі. Үзілу реакциясы деп кинетикалық және материалдық тізбектің шектелу реакцияларын айтады. Тізбектің үзілуі

жүйедегі активті радикалдардың жойылып, олардың орнына активтігі төмен, мономер молекуласын өзіне қоса алмайтын радикалдардың пайда болуына әкеледі. Радикалдық полимерленуде тізбектің үзілуі негізінен өсіп келе жатқан екі радикалдың бір-бірімен әрекеттесуінен болады. Үзілу рекомбинациялану



немесе диспропорциялану жолымен жүреді.



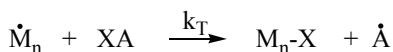
мұндағы k_y – үзілу реакциясы жылдамдығының константасы. Диспропорциялану кезінде бір радикалдың β – көміртегіндегі сутек атомы екінші радикалға ауысады. Соның нәтижесінде екі полимер молекуласы түзіледі, оның біреуі қаныққан, екіншісі қанықпаған тізбектен тұрады. Үзілу процесінде макрорадикалдың рекомбинациялану мен диспропорциялану реакциялары қатар жүруі де мүмкін.

Үзілу реакциясының активтену энергиясы негізінен радикалдың бір-біріне диффузиялануының активтену энергиясымен анықталады да 6 кДж/мольден аспайды. Тізбек өзінің кез келген өсу сатысында үзілуі мүмкін. Сондықтан полимерлену кезінде ұзындығы әртүрлі макромолекулалар түзіледі. Сол себептен синтетикалық полимерлер полимолекулалы келеді.

Үзілу реакциясы бимолекулалы болғандықтан, оның жылдамдығы радикалдар концентрациясының квадратына тура пропорционал:

$$V_y = k_y [M^\bullet]^2 \quad (3.4)$$

Радикалдық полимерленуде келтірілген негізгі үш қарапайым реакциядан басқа тізбек беру реакциялары да жүреді. Бұл реакциялар кезінде жүйедегі радикал кез келген молекуладан атом немесе атомдар тобын үзіп алады. Ол инициатордың, мономердің немесе еріткіштің молекулалары болуы мүмкін. Тізбек беру реакциясы полимерлену жылдамдығынан аз болғанымен, ол полимерлену дәрежесіне елеулі әсер етеді. Тізбек беру үдерісін жалпы түрде былай өрнектеуге болады:

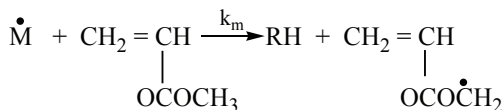


мұндағы XA – мономер, инициатор, еріткіш немесе басқа заттар, X – полимерге ауысатын атом, k_T – тізбек беру реакциясының

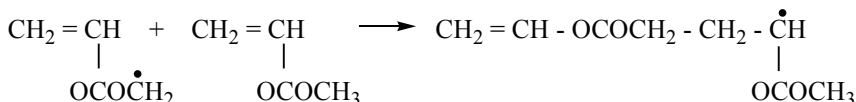
жылдамдық константасы. Сонда тізбек беру реакциясының жылдамдығы мынаған тең:

$$V_T = k_T [M^\bullet] [XA] \quad (3.5)$$

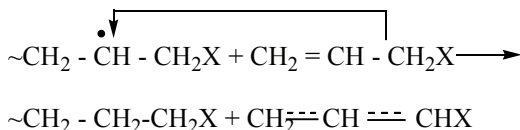
Мысал келтірейік. Тізбек беру мономер арқылы жүрсін:



мұндағы k_m - мономерге тізбек беру реакциясының жылдамдық константасы. Активті радикал $M^\bullet$ винилацетат молекуласындағы қос байланысқа қосылудың орнына, ацетил тобынан бір сутек атомын үзіп алып, өзінің бос валенттілігін толтырады да, мономер молекуласын радикалға айналдырады. Ол радикал мономердің басқа молекуласымен қосылып, жаңа тізбек бастауы мүмкін:



Аллил мономерлері полимерленгенде тізбектің мономерге берілуі қос байланыстағы жылжымалы сутек атомын бөліп алу арқылы резонансты тұрақталған, активті емес, аллил радикалы пайда болады:



Аллил радикалдары полимерленуді иницирлеуге қабілеті нашар, рекомбинациялауға ұшырап димер түзеді. Сондықтан кинетикалық тізбек үзіледі. Тізбектің осылай берілуі деградациялық тізбектің берілуі деп аталады. Деградациялық берілу өсу реакциясымен қабаттаса отырып, аллил мономерінің полимерлену жылдамдығын азайтады және алынған өнімнің молекулалық массасы төмен болады.

Мономер молекулаларының тізбек беру реакциясына қатысу қабілеті тізбек берудің салыстырмалы константасымен (C_M), яғни мономерге тізбек беру реакциясының жылдамдық константасының тізбектің өсу жылдамдық константасына қатынасымен сипатталады.

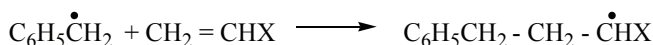
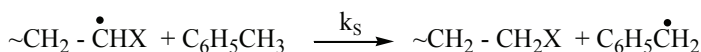
$$C_M = \frac{k_M}{k_\theta} \quad (3.6)$$

Көптеген мономерлер үшін $k_M \ll k_0$. C_M мәні 10^{-4} - 10^{-5} шамасында, аллил мономерлері үшін C_M мәні бірнеше есе жоғары (3.3-кесте).

3.3-кесте. Тізбектің мономерге берілу константалары

Мономер	$C_M \cdot 10^4$ (60°C)	Мономер	$C_M \cdot 10^4$ (60°C)
Метилметакрилат	0,07-0,18	Винилацетат	1,7-2,8
Метилакрилат	0,036-0,32	Винилхлорид	10,8-12,8
Акрилонитрил	0,3	Алсилацетат	180-700
Стирол	0,6-1,1	Аллилхлорид	1600

Сол сияқты тізбек еріткішке де берілуі мүмкін:



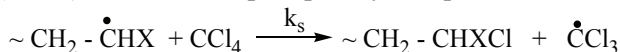
мұндағы k_s — еріткішке тізбек беру реакциясының жылдамдық константасы.

Өсіп келе жатқан радикалдың еріткіш молекуласына әсерінен материалдық тізбек өсуін тоқтатады, яғни түзіліп жатқан полимердің молекулалық массасы төмендейді. Мұндай реакциялар полимерлерді синтездеу кезінде олардың молекулалық массасын реттеуге қолданылады.

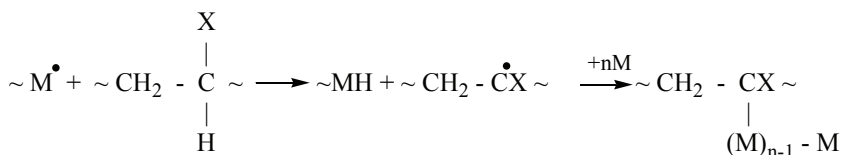
Еріткіштердің тізбек беру реакциясына қатысу қабілеті былай анықталады:

$$C_s = \frac{k_s}{k_0} \quad (3.7)$$

мұндағы C_s - еріткішке тізбекті беру реакциясының салыстырмалы константасы (3.4-кесте). Синтезделетін полимердің молекулалық массасын төмендету үшін еріткіштің тізбек беру реакциясының салыстырмалы константасының мәні 10^{-3} артық болу керек, яғни $C_s > 10^{-3}$ (кесте), ондай заттарды реттеушілер дейді, мысалы:



Осы сияқты тізбек беру реакциясы түзілген полимер молекуласының қатысуымен де жүруі мүмкін. Өйткені полимерлену процесі терең сатыда жүргенде, тізбектің полимерге берілуін ескеру қажет, соның салдарынан тармақталған өнім алынады:



3.4- кесте. Стиролдың радикалдық полимерленуіндегі тізбектің еріткіштерге және реттегіштерге беру константалары (60°C)

Еріткіш	$C_s \cdot 10^4$	Еріткіш	$C_s \cdot 10^4$
Бензол	0,18	Төрт хлорлы көміртек	$9 \cdot 10^{-3}$
Циклогексан	0,024	Төрт бромды көміртек	1,4
Толуол	0,12	н-Бутилмеркаптан	3,2
Хлороформ	0,50	Триэтиламин	7,1

Полимерлену реакциясының жалпы жылдамдығы тізбектің өсу жылдамдығына тең ($V = V_o$). Сонда:

$$V = -\frac{d[M]}{dt} = k_\theta [M] [M^\bullet] \quad (3.8)$$

Радикалдардың концентрациясын $[M^\bullet]$ анықтау қиын болғандықтан, оны (3.8) теңдеуден шығару керек. Стационар жағдайда түзілген және жойылған радикалдардың саны тең екенін ескеріп, $V_u = V_y$, немесе (3.2) және (3.4) теңдеулер бойынша $k_u [I] = k_y [M^\bullet]^2$ деп жазуға болады. Осыдан радикалдар концентрациясын

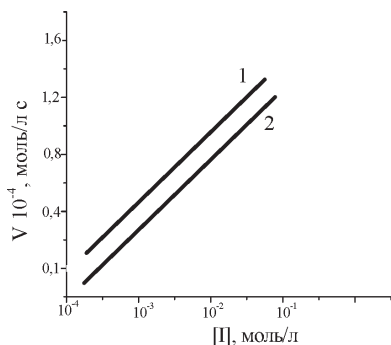
$$[M^\bullet] = \frac{(k_u [I])^{\frac{1}{2}}}{k_y^{\frac{1}{2}}} \quad (3.9)$$

тауып, оның мәнін (3.8) теңдеуге қойса полимерлену жылдамдығының жалпы теңдеуі шығады:

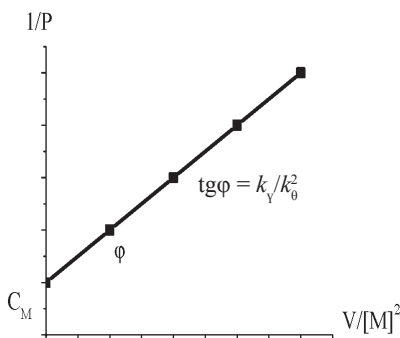
$$V = \frac{k_\theta k_u^{\frac{1}{2}}}{k_y^{\frac{1}{2}}} [M] [I]^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

Стационар жағдайда $[M]$ тұрақты деп есептесек, радикалдық полимерлену жылдамдығы - инициатор концентрациясының квадрат түбіріне тура пропорционал. Бұл қағида эксперимент түрінде әрқашанда дәлелденеді.

3.1-суретте стирол мен метилметакрилаттың полимерлену реакция жылдамдығының инициатор концентрациясына тәуелділігі



3.1-сурет. Полимерлену жылдамдығының инициатор концентрациясына тәуелділігі, 1-метилметакрилат, 2-стирол.



3.2-сурет. $1/P$ - ның $V/[M]^2$ -ге тәуелділігі

көрсетілген. Түзулердің түсу бұрышы 0,5-ке тең. Стирол полимерленген кезде, инициатордың концентрациясы азайғанда, түзу сызықты байланыстан ауытқу байқалады. Мұндай аномалияны эксперимент кезінде мономердің термиялық полимерленуімен түсіндіруге болады.

(3.10)-теңдеу бойынша тізбектің үзілу реакциясы бимолекулалық, яғни полимер радикалдары тек бір-бірімен әрекеттескенде жойылады деп есептеледі. Егер макрорадикалдардың жойылуына ингибиторлар да себепші болса, онда негізгі теңдеуден ауытқу байқалады, яғни реакция жылдамдығының инициатор концентрациясының пропорционалдық дәрежесінің шамасы 0,5-тен артық болады. Иницирлеу нәтижелігі мономер концентрациясына тәуелді болмаса ($f = \text{const}$), онда (3.10)-теңдеу бойынша реакция жылдамдығы мономер концентрациясының $[M]$ бірінші дәрежесіне пропорционал. Негізгі теңдеу (3.10) полимерленудің бастапқы сатысында қолданылады. Ол кезде полимерлердің концентрациясы аз, сондықтан оның кинетика үдерісіне әсері онша болмайды.

Орташа полимерлену дәрежесі тізбектің өсу және үзілу жылдамдықтарының қатынасымен анықталады. Бұл жағдайда полимерлену дәрежесінің кері мәнін қолданған тиімді:

$$\frac{1}{P} = \frac{V_Y + V_T}{V}, \quad (3.11)$$

мұндағы $V_T = k_m [M^\bullet] [M] + k_s [M^\bullet] [S] + k_u [I] [M^\bullet]$ – яғни мономерге, еріткішке және инициаторға тізбек беру реакциялары жылдамдықтары-

ның қосындысы. Жоғарыда келтірілген V_y және V_o шамаларын ескерсек:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_y[M^\bullet]^2 + k_u[I][M^\bullet] + k_s[M^\bullet][S] + k_m[M^\bullet][M]}{k_\theta[M][M^\bullet]} =$$

$$\frac{k_y[M^\bullet]}{k_\theta[M]} + \frac{k_u[I]}{k_\theta[M]} + \frac{k_s[S]}{k_\theta[M]} + \frac{k_m[M]}{k_\theta} \quad (3.12)$$

(3.3) теңдеуден радикалдар концентрациясын тауып, (3.12) теңдеуге қойса, мынадай өрнек шығады:

$$[M^\bullet] = \frac{V}{k_\theta[M]}$$

$$\frac{1}{P} = \frac{k_y V}{k_\theta^2 [M]^2} + C_u \frac{[I]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_m \quad (3.11)$$

Осы теңдеу радикалдық полимерлену кинетикасының негізгі теңдеуі деп аталады. Бұл теңдеу тізбекті беру реакциясының жылдамдық константаларының $k_\theta/k_y^{1/2}$ қатынасын және инициатор нәтижелігін табу үшін қолданылады.

Мысал ретінде элементарлық константалардың қатынасын k_y/k_θ^2 және салыстармалы константаны C_m табу жолдарын қарастырайық. Егер полимерлену еріткіштің қатысуынсыз және іс жүзінде тізбекті беру реакциясына ұшырамайтын инициаторды, мысалы, АИБН көмегімен жүрсе (3.11) теңдеуі қарапайым түрге келеді:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_y \cdot V}{k_\theta^2 \cdot [M]^2} + C_m \quad (3.12)$$

Тәжірибе жүзінде полимерленуді инициатордың әртүрлі мөлшерінде жүргізіп, оның жылдамдығы V мен полимерлену дәрежесін $\bar{P}$ анықтап, $\frac{1}{P} = f\left(\frac{V}{[M]^2}\right)$ тәуелділік графигін тұрғызады. Бұл байланыс көп жағдайда сызықты болып келеді (3.2 -сурет).

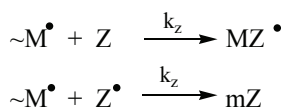
Түзудің ордината өсін қиятын кесіндісі C_m -ге, ал бұрыштық коэффициенті константалардың қатынасына k_y/k_θ^2 -ге тең. Константалар қатынасы $k_o/k_y^{1/2}$ әртүрлі мономер мен инициатор концентрациялары тұрақты ($[I]=\text{const}$, $[M]=\text{const}$) болған кездегі полимерлену

жылдамдығын көрсетеді. Мысалы, жоғары жылдамдықпен полимерленетін винилацетат үшін 60°C -та $k_o/k_y^{1/2} = 0,3$ ал, стирол үшін $0,022$ тең.

Радикалдық полимерленудің ингибиторлары. Радикалдық полимерленуде ингибиторлар мынадай мәселелерді шешуде қолданылады:

- мономерлерді сақтау кезінде өздігінен полимерленбеу үшін;
- полимерлену жылдамдығын реттеу үшін;
- полимерлену жылдамдығын анықтау үшін.

Ингибитор радикалдармен әрекеттескенде активтігі нашар радикалдар пайда болады, олардың тізбекті өсіруге қабілеті жоқ. Кей жағдайда қаныққан қосылыстар түзуі де мүмкін, егер $Z^{\bullet}$ тұрақты радикал болса:



Барлық жағдайда ингибитордың активтігін ингибирлеу константасымен

$$C_z = \frac{k_z}{k_{\theta}},$$

яғни ингибитордың радикалмен әсерлесу реакциясының жылдамдық константасының k_z тізбектің өсу константасына k_{θ} қатынасымен анықталады. 3.5-кестеде кейбір жиі қолданылатын мономерлердің ингибирлену константалары келтірілген.

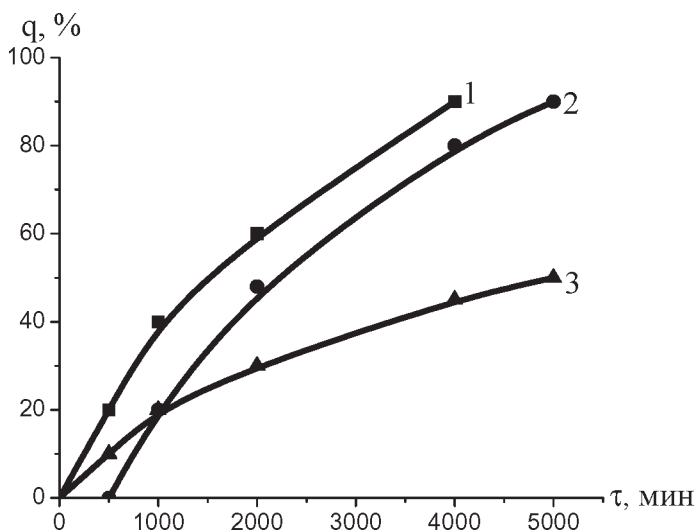
3.5-кесте. Кейбір мономерлердің ингибирлену константасы

Ингибитор	Мономер	C_z
n - бензохинон	Стирол	518
Дифенилпикрилгидразин	Металметакрилат	2000
Нитробензол	Винилацетат	11,2
Оттек	Стирол	14600

Өте активті ингибиторлар үшін $C_z \gg 1$

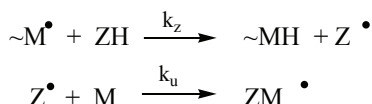
Мұндай ингибиторлар радикалдармен олардың өсу сатысының басында бимолекулалық үзіліс болмай тұрған кезде әрекеттеседі.

Барлық ингибиторлар күшті және әлсіз деп бөлінеді. Соңғысы полимерлену жылдамдығын баяулату үшін қолданылады. Олар



3.3-сурет. Стиролдың 100°C термиялық полимерленуі.
 1 – ингибитор жок; 2 – 0,1% күшті ингибитор бензохинон;
 3 – 0,5% әлсіз ингибитор нитробензол; q – конверсия

полимерлену дәрежесі жоғары мәнге, яғни 10^2 - 10^3 , жеткенде өсу радикалдарымен әрекеттеседі. Осыдан түзілген радикал жаңа тізбек бастап кете алады:



Бұл жағдайда $k_u < k_{\theta}$, соның әсерінен полимерлену жылдамдығы едәуір төмендейді, сондықтан әлсіз ингибиторларды полимерлену баяулатқыштары деп атайды. Ингибиторлардың полимерлену жылдамдығына әсері 3.3-суретте көрсетілген.

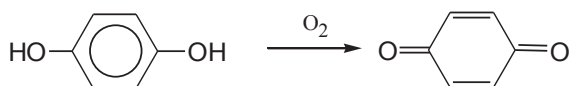
Полимерлену бензохинон ингибиторы қатысында индукциялық период мерзімі біткенше, яғни ингибитор толық жұмсалғанша жүрмейді. Нитробензол қатысында полимерлену жылдамдығы төмендейді, индукциялық период байқалмайды. Сондықтан нитробензол баяулатқыш болып саналады.

Егер ингибитордың әрбір молекуласы бір өсу радикалымен әрекеттессе, онда иницирлеу жылдамдығы инициатор концентрациясының индукциялық период мерзіміне қатынасымен анықталады.

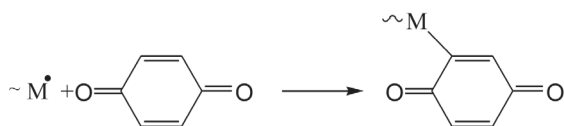
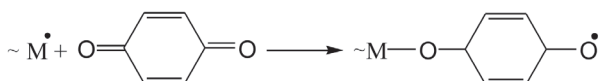
$$\vartheta_{ин} = \frac{[Z]}{\tau_{ин}} \quad (3.13)$$

Бұл өрнекті жүйеде қосымша реакциялар болмаған жағдайда қолдануға болады.

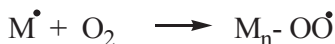
Мономерлерді тұрақтандыру үшін гидрохинон жиі қолданылады. Ол оттегі қатысуында өте активті. Мұндағы оттегінің мәні – гидрохинонды хинонға дейін тотықтыру:



Одан әрі хинон радикалдармен өсу реакциясына қатысады:



Ингибитор рөлін басқа қосылыстар, мысалы оттегі, күкірт, көміртек және темір хлориді (III) атқара алады. Мұнда оттегі екі жақты рөл атқарады, яғни ингибитор да, инициатор да бола алады. Макрорадикал оттегімен әрекеттесіп, активтігі төмен перокси-радикал түзіп, ингибитор болады:



Этиленді өнеркәсіпте полимерлегенде, оттегі инициатор есебінде пайдаланылады. Бұл жағдайда перокси – радикал термиялық ыдырайды.

Радикалдық полимерленуге әртүрлі факторлардың әсері. Алдымен, кинетикалық тізбектің ұзындығы деген ұғым енгізейік. *Кинетикалық тізбектің ұзындығы ν* дегеніміз – бір еркін радикалға қосылған мономер молекулаларының орташа саны.

Егер уақыт бірлігінде V_o мономер молекулалары және V_y бос радикалдар жойылса, онда бір бос радикалға V_o/V_y мономер молекулалары қосылады, яғни ν тең болады:

$$v = \frac{V_{\theta}}{V_Y} = \frac{V_{\theta}}{V_u} \quad (3.14)$$

Осы теңдеуге V_o және V_Y мәндерін қойсақ, ақырында

$$\begin{aligned} v &= k_{\theta} \frac{k_u^{\frac{1}{2}}}{k_Y^{\frac{1}{2}}} (f[I])^{\frac{1}{2}} [M] \frac{1}{2f k_{bi}[I]} = \\ &= \frac{k_{\theta}[M]}{2(k_{bi} k_Y f[I])^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

теңдеуі шығады.

Кинетикалық тізбектің ұзындығы – өсіп келе жатқан тізбектің соңына қосылатын мономерлік буындардың орта саны. Сондықтан, орташа полимерлену дәрежесі мен v арасында мынадай қатынас бар:

$\bar{P} = 2v$ (тізбек рекомбинациялану жолымен үзілсе),

$\bar{P} = v$ (тізбек диспропорциялану жолымен үзілсе).

Жоғарыда қаралған кинетикалық жалпы заңдылықтардан мынадай қорытынды шығады:

1. Инициатор концентрациясын арттырғанда және мономер концентрациясын азайтқанда, полимерлену дәрежесі кемиді.

2. Мономер концентрациясын арттырғанда және инициатор концентрациясын төмендеткенде, полимерлену жылдамдығы өседі.

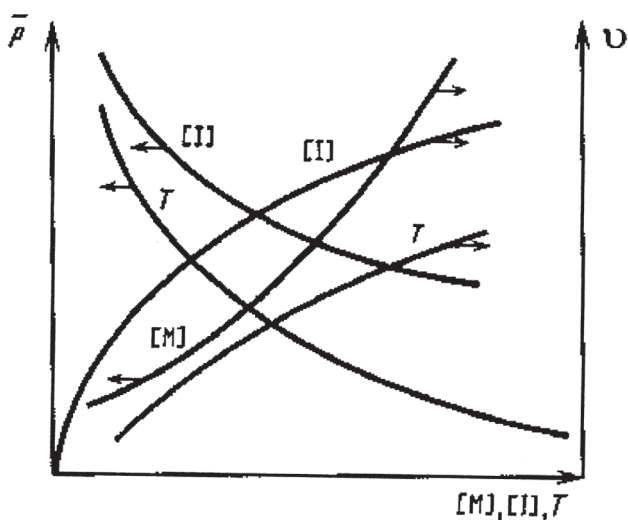
Полимерлену жылдамдығына және полимердің құрылысына температура үлкен әсер етеді. Радикалдық полимерленуде температура артқанда реакция жылдамдығы өседі, ал полимерлену дәрежесі кемиді. Осы тәуелділік 3.4-суретте көрсетілген.

Химиялық реакцияның жылдамдық константасы жалпы түрде Аррениус теңдеуімен анықталады:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (3.16)$$

немесе

$$\ln k = \ln A - E / RT \quad (3.17)$$



3.4-сурет. Полимерлену дәрежесі $\bar{P}$ мен оның жылдамдығының V мономер концентрациясына $[M]$, инициатор концентрациясына $[I]$ және реакцияның температурасына T тәуелділігі.

мұндағы E – активтену энергиясы, A – экспоненциал алдындағы көбейткіш, T -температура. $\ln k$ -ның $1/T$ тәуелділік түзуінің түсу бұрышы арқылы активтену энергиясының шамасын анықтауға болады.

Радикалдық полимерленудегі қарапайым реакциялардан жылдамдық константаларын былай табуға болады:

$$k_u = A \cdot e^{-E_u/RT}$$

$$k_\theta = A \cdot e^{-E_\theta/RT}$$

$$k_Y = A \cdot e^{-E_Y/RT}$$

(3.15) теңдеу арқылы полимерлену процесінің жалпы активтену энергиясын анықтаймыз.

$$E = 1/2 E_u + (E_\theta - 1/2 E_Y)$$

Көптеген мономерлер үшін E_θ мәні шамамен 29 кДж/моль, ал E_Y мәні 12-21 кДж/моль. Сонда $E_\theta - 1/2 E_Y$ айырымы 18,8-23 кДж/моль тең.

Инициатор ретінде бензоил пероксиді мен азобисизобутиронитрил қолданғанда, $E_{\text{и}}$ мәні 125 кДж/моль болады. Сонда $E=84$ кДж/моль. Бұл температураны 10°C-қа көбейткенде, полимерлену үдерісінің жылдамдығы 2-3 есе артатынын көрсетеді.

Енді температураның түзілетін полимердің молекулалық массасына әсерін қарастырайық. Орташа полимерлену дәрежесі тең болады:

$$\bar{P} = \frac{k_{\theta}}{k_{\gamma}^2} \cdot \frac{[M]}{V^{\frac{1}{2}}} \quad (3.18)$$

Осы өрнекті Аррениус теңдеуінің дифференциалдық түрде жазылған мәнімен

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (3.19)$$

салыстырып, былай жазуға болады:

$$\frac{d \ln \bar{P}}{dT} = (E_{\theta} - 1/2E_{\gamma} - 1/2E_u) / RT^2 \quad (3.20)$$

Бұдан

$$\frac{d \ln \bar{P}}{dT} < 0$$

көреміз, яғни температура өскен сайын полимерлену дәрежесі төмендейді. Фотохимиялық және радиациялық иницирлеуде $E_u = 0$, сондықтан

$$\frac{d \ln \bar{P}}{dT} > 0,$$

яғни температураны жоғарылатқанда, полимерлену жылдамдығы да, полимерлену дәрежесі де артады.

Қысым полимерлену жылдамдығын және полимерлену дәрежесін арттырады. Егер қысымды қалыпты жағдайдан 10^3 есе арттырса, онда стиролдың полимерлену жылдамдығы 1 есе, ал полимерлену дәрежесі 2 есе артады. Бұл полимер мен мономердің молярлық көлемдерінің бір-бірінен едәуір айырмашылығына байланысты. Мономерден полимер түзілгенде, жаңа химиялық байланыс пайда

болатындықтан жүйенің көлемі 20-25%-ға кішірейеді. Сондықтан, Ле-Шателье принципіне сәйкес қысым реакцияның жылдамдығын арттырады.

Гель-эффект. Полимерлену кезінде жүйенің тұтқырлығы бірнеше рет өзгереді. Тұтқырлық 4-5 есе артқанда, көптеген мономерлердің полимерлену жылдамдығы өздігінен өседі. Мұндай құбылыс *гель-эффект* деп аталады. Бұл көбінесе полимердің блок әдісімен алғанда немесе мономер концентрленген ерітіндіде полимерленген кезде байқалады.

Гель-эффект табиғатын былай түсіндіруге болады. Тұтқырлығы жоғары ортада макрорадикалдардың қозғалысы нашарлайды, ал мономер молекуласының қозғалысында ондай өзгеріс болмайды. Соның салдарынан радикалдардың жанасу жиілігі және биомолекулалық үзілу жылдамдығы кемиді. Сондықтан радикалдық орташа өмір сүру уақыты және тұрақты концентрациясы өседі, ол полимерленудің жалпы жылдамдығын және дәрежесін арттырады (3.5-сурет).

Полимерленудің соңғы сатысында (80-95%) мономерлердің қозғалғыштығы күрт кемиді, соның нәтижесінде реакция тоқталады. Үдерісті аяқтау үшін температураны жоғарылатып, мономерге қозғалғыштық беру керек.

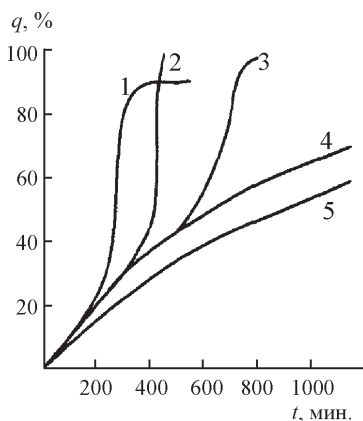
Полимерлену термодинамикасы

Мономерлердің полимерленуге қабілеттілігін алдын-ала химиялық термодинамика әдісімен шешуге болады. Кез келген мономердің полимерленуге мүмкіндігі бар, егер мына шарт орындалса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

мұндағы ΔG , ΔH және ΔS – мономер полимерге ауысқандағы Гиббстің еркін энергиясының, энтальпияның және энтропияның өзгеруі. Сондықтан оларды полимерленудің Гиббс еркін энергиясы, энтальпиясы және энтропиясы деп атайды. Егер $\Delta G=0$ болса, онда жүйеде термодинамикалық тепе-теңдік орнайды.

Винилді мономерлер полимерленгенде, әдетте, $\Delta H < 0$ болады.



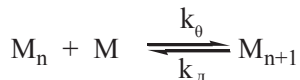
3.5-сурет.

Метилметакрилаттың полимерлену кезіндегі түрлену дәрежесінің уақытқа тәуелдігі.

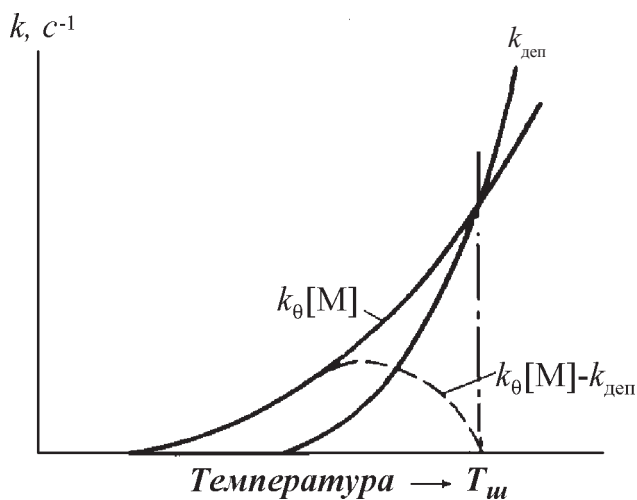
Метилметакрилаттың концентрациясы: 1 – 100%; 2-80%; 3-60%; 4 –40%; 5-10%

Көптеген белгілі полимерлену үдерістері жылу бөлу арқылы жүреді, себебі реакция кезінде π -байланыс үзіліп, тізбекте σ -байланыс пайда болады. Ал энтропия мәнінің төмендеуін былай түсіндіреді: полимерлену нәтижесінде мономер молекуласының еркін қозғалысы азаяды, соның әсерінен жүйенің реттілігі артып, энтропия кемиді (3.6-кесте).

Көптеген полимерлену реакциялары өзіне тән температурамен сипатталады, себебі олар осы температурада қайтымды болады. Бұл жағдайда тізбектің өсуін былай жазған жөн:



мұндағы k_d - қайтымды реакцияның жылдамдық константасы. Ол реакцияны деполимерлену деп айтады. Сонымен полимерлену-деполимерлену тепе-тендігіне байланысты полимерлену үдерісінде температураның рөлі едәуір күрделі. Полимерлену кезінде мономер температурасын жоғарылатқанда реакция жылдамдығы артады, өйткені k_θ шамасы өседі. Алайда біршама жоғары температурада деполимерленудің жылдамдық константасы біртіндеп арта түседі. Ақырында шекті температурада ($T_{ш}$) полимерлену мен деполимерлену реакцияларының жылдамдықтары теңеледі (3.6-сурет). Шекті температурада полимер түзілу процесінің жиынтық жылдамдықтары нөлге тең.



3.6-сурет. $k_\theta[M]$ және k_d -ның температураға тәуелділігі

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

Осыдан $T_w = \frac{\Delta H}{\Delta S}$.

Полимерлену $\Delta G < 0$ болғанда, өздігінен жүреді, онда $\Delta H > T\Delta S$ болу керек, немесе $T < T_w = \frac{\Delta H}{\Delta S}$. Демек, полимерлену үдерісінің кейбір шекті температурадан төмен температурада жүруі – термодинамикалық ықтимал.

3.6- кесте. Кейбір мономерлердің полимерленудегі энтальпиясы мен энтропиясы, 25°C

Мономер	$-\Delta H^0$, кДж/моль	$-\Delta S^0$, кДж/(моль·К)
Этилен	93	155
Пропилен	84	116
Изобутилен	48	121
1,3- бутadiен	73	89
Изопрен	75	101
Стирол	73	104
α -метилстирол	35	110
Винилхлорид	72	-
Тетрафторэтилен	163	112
Акрил қышқылы	67	-
Акрлонитрил	76,5	109
Винилацетет	88	110
Малеин ангидридi	59	-
Метилакрилат	78	-
Метилметакрилат	56	117

Егер $T > T_w$ және $\Delta G > 0$ болса, полимерленуге термодинамикалық тұрғыдан тыйм салынып, мұнда тек деполимерлену үдерісі жүруі мүмкін.

Жоғарыда келтірілген тұжырымдар, полимерлену кезінде мономердің және полимердің концентрациялары өзгермеген жағдайда ғана орындалады, мысалы гетерофазалық полимерленуде.

Көп жағдайда гомогенді полимерлену қолданылады, бұл кезде мономер концентрациясы полимерлену барысында өзгереді. Мұндай жүйелерде шекті полимерлену температурасы мономердің тепе-тендік концентрациясына тәуелді. Бұл байланысты полимерлену-деполимерлену тепе-тендігін пайдаланып шығарады. Полимерлену және деполимерлену процестерінің жылдамдықтары тең болса:

$$k_{\theta} [M_n^{\bullet}] [M] = k_{\phi} [M_{n+1}],$$

мұндағы $[M_n^{\bullet}]$ және $[M]$ – активті орталық пен мономердің концентрациялары. Осы теңдеуден тепе-тендік константасын K_T

$$K_T = \frac{k_{\theta}}{k_{\phi}} = \frac{1}{[M]}$$

табамыз.

Осы тепе-тендікке изотерма теңдеуін қолданып:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = \Delta G_0 + RT \ln K_T$$

және тепе-тендік жағдайда $\Delta G = 0$ екенін еске алып, былай жазуға болады:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = - RT \ln K_T$$

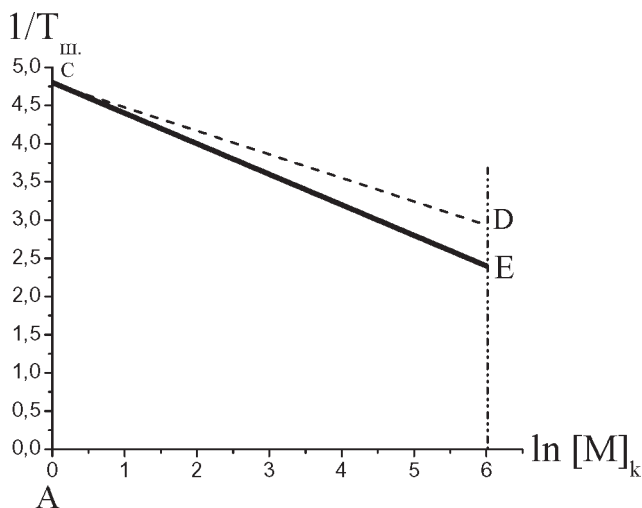
Соңғы теңдеудегі тепе-тендік константасын мономер концентрациясымен ауыстырса, шекті полимерлену температурасы мынаған тең:

$$T_u = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]} \quad (3.21)$$

немесе мономердің тепе-тендіктегі (критикалық) концентрациясы арқылы жазсақ:

$$\ln [M_k] = \frac{\Delta H^0}{RT_u} - \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (3.22)$$

мұндағы ΔG^0 , ΔH^0 және ΔS^0 – шамалары стандартты Гиббс энергиясы стандартты энтальпия және стандартты энтропия деп аталады. (3.22) теңдеуі мономердің тепе-тендіктегі (критикалық) концентрациясы-



3.7- сурет. Тепе-теңдіктегі температураның
мономер концентрациясына тәуелділігі

ның шекті полимерлену температураға $T_{ш}$ тәуелділігін көрсетеді (3.7-сурет).

Осы суреттен А нүктесі мономер концентрациясы 1 моль/л ($\ln 1=0$), ол ордината осіндегі С нүктесі осы концентрациядағы шекті температура екеніне көз жеткіздік. АС кесіндісі $\Delta S^0/\Delta H^0$ тең, ал еңкею бұрышынан $R/\Delta H^0$ табамыз. Д және Е нүктелерінің абсисса осіндегі мәндері мономердің концентрациясын, ал Е нүктесінің ордината осіндегі мәні $1/T_{ш}$ береді. Үзік сызық түзуі (3.21) теңдеуі арқылы тұрғызылған, оның эксперимент бойынша алынған түзуден ауытқуы бар, себебі (3.21) және (3.22) теңдеулері еріткіштің табиғатын ескермейді. Мономерлердің шекті температураларын анықтамалардан табуға болады.

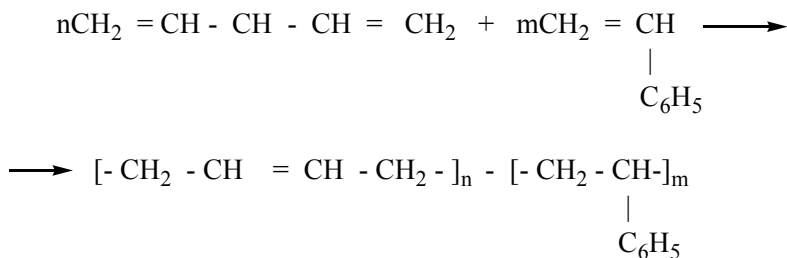
(3.22) теңдеуден мономердің тепе-теңдіктегі концентрациясын есептеуге болады. Демек, кез-келген полимерлену температурасындағы мономердің шекті конверсиясын анықтайды. Келтірілген сипаттамалар негізінен полимерлену энтальпиясына байланысты. 3.6-кестеден $C=C$ қос байланысты мономердің полимерлену энтальпиясы 70-90 кДж/моль шамасында. Бұл полимерленудің шекті температурасының жоғары және мономердің тепе-теңдік концентрациясының төмен болатынын қамтамасыз етеді. Мысалы, таза стирол және метилметакрилаттың шекті полимерлену температурасы 310 және 220°C, ал 25°C-та тепе-теңдік концентрациясы $1 \cdot 10^{-6}$ және $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л тең.

Қарастырылып отырған мономерлердің ішіндегі полимерлену энтальпиясы ең төмені – α -метилстирол және изобутилен (35 және 48 кДж/моль). Бұл жағдай α -метилстиролдың полимерленуін қиындатады. α -метилстирол 61°C-тан жоғары температурада полимерленбейді, себебі бұл температура жоғары шекті температура болып саналады. Төмендеу температурада бұл мономердің полимерленуіне ыңғайлы емес. 25°C-та α -метилстиролдың тепе-теңдік концентрациясы 2,2 моль/л болса, шекті конверсиясы небәрі 50%. Қарастырылған жағдай карбонилді мономерлер полимерленгенде де байқалады.

Полимерлену үдерісі кезінде кейбір мономерлер үшін энтропияның өсуі де мүмкін, яғни $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$. Бұл жағдайда полимерлену жүру үшін мына шарт орындалу керек: $T > T_{III} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$. Энтропияның бұлай өзгеруі кейбір циклді мономерлерге тән.

3.2 Радикалдық сополимерлену

Сополимерлену деп екі немесе одан да көп мономерлердің бірге полимерленуін айтады. Ол тәжірибе жүзінде өте көп қолданылады. Сополимерлену нәтижесінде әртүрлі қасиеттері бар полимерлер алуға болады. Мысал ретінде бутадиең мен стиролды сополимерлеу реакциясын келтірейік:



Реакция нәтижесінде бутадиең-стирол каучугі алынады.

Радикалдық сополимерленуге жоғарыда қаралған барлық заңдылықтар тән. Бірақ бірнеше мономерлердің қатысуы реакция сатыларын қиындатады. Екі мономердің сополимерленуін қарастырайық. Өсетін радикалдардың активтігі тек соңғы буынның табиғатымен анықталады деп ұйғарып, сополимерлену құрамының теңдеуін шығару үшін қарапайым төрт өсу реакцияларын ескереміз:

Өсу реакциялары Өсу реакцияларының жылдамдықтары



мұнда M_i – i типті мономер, $M_i^\bullet$ – M_i буынымен аяқталатын макрорадикал, k_{ji} – M_i мономерінің $M_j^\bullet$ радикалына қосылу реакциясының жылдамдық константасы.

Сополимерленген кезде мономерлердің реакцияға түсу жылдамдықтары мына теңдеулермен сипатталады:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (3.23)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2] \quad (3.24)$$

Екі теңдеуді бір-біріне бөлсе, осы реакция жылдамдықтарының қатынасы шығады:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1]}{k_{22}[M_2^\bullet][M_2]} + \frac{k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{12}[M_1^\bullet][M_2]} \quad (3.25)$$

Сополимерлену кезінде жүйеде квазистационар күй туады, яғни әртүрлі активті орталықтардың концентрациясы тұрақтайды. Квазистационар күйдің шарты:

$$k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (3.26)$$

осыдан

$$[M_1^\bullet] = \frac{k_{21}[M_1]}{k_{12}[M_2]} [M_2^\bullet] \quad (3.27)$$

$[M_1^\bullet]$ мәнін (3.25) теңдеуіне қойып және де оның алымы мен бөлімін $k_{12}k_{21}$ көбейтіп, өрнекті түрлендіргенде мынадай түрге келеді:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2]r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3.28)$$

мұндағы $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$. r_1 және r_2 шамалары мономерлердің салыстырмалы активтігі не сополимерлену константалары деп аталады. Олар радикалға «өз» және «бөтен» мономерлердің қосылу

реакция жылдамдықтарының қатынасын көрсетеді. r_1 және r_2 мәндері реакцияға түсетін мономерлердің табиғатына байланысты. (3.28) теңдеуі сополимерлер құрамының дифференциалдық теңдеуі деп аталады. Бұл теңдеу r_1 және r_2 константаларын анықтау үшін мономерлердің сополимерге түрлену дәрежесі 5-7%-дан аспайтын, полимерленудің бастапқы сатысында қолданылады. Мұндай жағдайда $[M_1]/[M_2]$ қатынасы тұрақты, ал сол мезгілдегі лездік қатынас

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]}$$

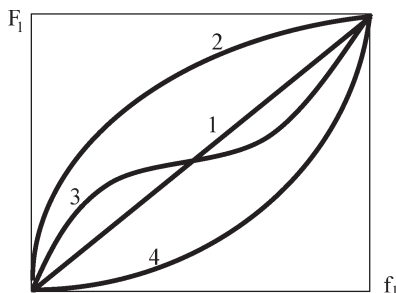
болса, сополимер құрамының теңдеуі мына түрге ауысады:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (3.29)$$

мұндағы $[m_1]$ және $[m_2]$ мономер буындарының макромолекуладағы концентрациялары.

Сополимер құрамының мономерлер қатынасына тәуелділігін «мономер қоспасының құрамы – сополимер құрамы» диаграммасы арқылы бейнелеу ыңғайлы (3.8- сурет).

Бұл суретте сополимер құрамын сипаттайтын қисық сызықтардың негізгі түрлері көрсетілген. Қисық сызықтардың формалары r_1 және r_2 константаларының мәндеріне байланысты. Екі мономердің сополимерленуге бейімділігі осы r_1 және r_2 мәндерімен анықталады. Осыған орай мынадай жағдайлар болуы мүмкін:



3.8-сурет. Сополимер құрамының негізгі қисықтары; F_1, f_1 - M_1 мономерінің сополимердегі және мономерлер қоспасындағы мольдік үлесі: 1- $r_1=1, r_2=1$; 2- $r_1>1, r_2<1$; 3- $r_1<1, r_2<1$; 4- $r_1<1, r_2>1$

1. $r_1=r_2=1$; мұнда екі мономердің өсіп келе жатқан макрорадикалдарға қосылу активтігі бірдей, сондықтан сополимер құрамы мономерлер қоспасының құрамына тең және оның тізбегіндегі буындар статистикалық әдіспен орналасқан. Мұндай сополимерленуді идеалды дейді.

2. $r_1>1, r_2<1$; мономерлердің кез келген ара қатынастары үшін сополимерлер активтігі жоғары M_1 мономермен байытылған.

3. $r_1 < 1, r_2 > 1$; мономерлердің кез келген ара қатынастары үшін сополимер активтігі жоғары M_2 мономерімен байытылған.

4. $r_1 < 1, r_2 < 1$; мұнда әрбір еркін радикал «бөтен» мономермен реакцияласуға бейім келеді де, сополимерде негізінен әр текті мономерлер кезектесіп тұрады. Құрам диаграммасында бастапқы мономерлер қоспасында M_2 мен салыстырғанда M_1 мөлшері кем болғанда, сополимер M_1 буынымен байытылған, ал M_1 мөлшері артық болғанда M_2 буынымен байытылған.

5. $r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow 0$; сополимер құрамында мономер буындары бір-бірімен қатаң алмасып отырады. Бұл жағдайда сополимерлердің құрамы бастапқы мономер қоспасының құрамына тәуелсіз, эквимоллярлы.

6. $r_1 > 1, r_2 > 1$; бұл жағдайда сополимер алынбайды, әр мономер жеке-жеке полимерленеді.

Сополимерлену константаларын (r_1 және r_2) тәжірибе жүзінде анықтауға болады. Олардың мәндері сополимер құрамын және тізбекте мономер буындарының орналасу ретін болжауға мүмкіндік береді.

Радикалдық полимерленуде r_1 және r_2 мәндері, демек сополимер құрамы, еріткіштің табиғатына және температураға онша тәуелді емес.

r_1 және r_2 мәндерін идеалды сополимерлену тұрғысынан қарастырса, $r_1 \cdot r_2 = 1$ шығады, яғни өсіп келе жатқан екі макрорадикалдың екі мономерді де қосып алу қабілеттігі бірдей. Бұл шарт орындалу үшін мына теңдік сақталу керек:

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}}, \quad r_2 = \frac{1}{r_1}$$

Идеал сополимерленетін біршама жүйелер бар. Мұндай жағдайда мономер буындары тізбекте кездейсоқ орналасады. Бірақ көп жүйелер үшін мономер мен радикалдағы полюстілік және кеңістіктік факторлардың әсерінен $r_1 \cdot r_2 < 1$ болады да, мономер буындары $[M_1]$ және $[M_2]$ тізбекте алмасып тұруға ұмтылады. Төменгі 3.7-кестеде кейбір мономерлер жұптары үшін сополимерлену константаларының мәндері келтірілген.

Сополимерлену константаларын табу үшін көбінесе Майо-Льюис немесе Файнман – Росс әдістері қолданылады. Майо-Льюис әдісі бойынша сополимер құрамының теңдеуін (3.29) өзгертіп, мына өрнекті алады:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{[m_2]}{[m_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right\} \quad (3.30)$$

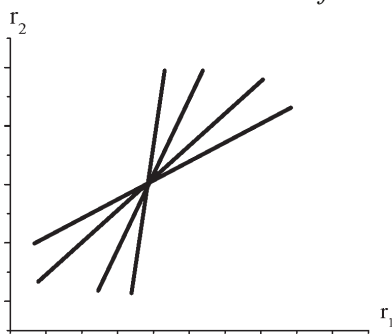
3.7- кесте. Кейбір мономерлердің радикалдық сополимерлену константалары

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Стирол	Бутадиен	0,78	1,39	1,08
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
Стирол	Винилацетат	55,0	0,01	0,55
Стирол	Малеин ангидриді	0,01	0	0
Винилацетат	Винилхлорид	0,23	1,68	0,39
Метилметакрилат	Винилхлорид	9,0	0,083	0,75

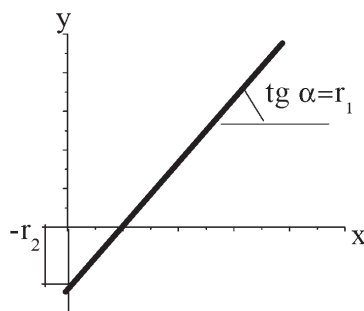
Бұл теңдеу бойынша r_1 r_2 -ге сызқты байланыста, ал $[M_1] / [M_2]$ және $[m_1] / [m_2]$ түзудің параметрлері. Осы қос параметрдің мәндері түзу сызық береді. Мономерлердің әртүрлі ара қатынасында кемінде үш тәжірибе жүргізіп, әр қатынасқа сәйкес $r_2 = f(r_1)$ тәуелділігін беретін үш сызығын алады. Түзулер бір нүктеде қиылысуы керек, бірақ тәжірибе қателігінен олар белгілі бір аймақты береді (3.9а - сурет).

Файнман – Росс әдісі бойынша $[M_1] / [M_2] = F$ және $[m_1] / [m_2] = f$ деп белгілеп, сополимер құрамының теңдеуін өзгерту арқылы r_1 және r_2 мәндерінің арасындағы байланысты былай өрнектейді:

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$$



а



б

3.9-сурет. Сополимерлену константаларын (r_1 және r_2) графиктік жолымен анықтау: а – Майо-Льюис әдісі; б – Файнман-Росс әдісі

Тәжірибе нәтижелеріне байланысты $y = f(x)$ тәуелділігіне сай график тұрғызады, мұндағы $y = F(f - 1) / f$; $x = F^2 / f$; 3.96-сурет. Әр тәжірибе графикте бір нүкте береді. Ал бірнеше тәжірибелерден түзу алынады. Түзудің түсу бұрышынан r_1 , ал түзудің ординат осін қиятын кесіндіден r_2 табады.

Алфрей – Прайстің «Q - e» сызбанұсқасы

Сополимерлену константалары r_1 мен r_2 алынған мономер жұптарының бір-біріне қарағанда салыстырмалы активтігін ғана көрсетеді. Бірақ олар жеке мономер активтігін сандық сипаттай алмайды.

Радикалдық сополимерлену кезіндегі мономер мен радикалдың құрылымы және реакциялық қабілеттілігі арасындағы сандық байланысты табуға әр түрлі әрекет жасалған. Солардың арасында кең тарағаны Алфрей мен Прайс ұсынған «Q-e» сызбанұсқасы. Бұл негізінен алғанда эмпирикалық Алфрей – Прайс сызбанұсқасы бойынша радикалдың активтігі P , мономердің активтігі – Q деп алынады да, мономер мен оған сәйкес радикалдың полюстігі e бірдей деген жорамал енгізіледі. «Q - e» сызбанұсқасына сәйкес $M_1^{\bullet}$ радикалының M_2 мономерге қосылу реакциясының жылдамдық константасы былай келтіріледі:

$$P_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_2 e_1), \quad (3.31)$$

мұндағы P_1 мен Q_2 – радикал мен мономердің жалпы реакциялық қабілетін сипаттайтын параметрлер; e_1, e_2 – радикал мен мономердің полюстік қасиетін сандық сипаттайтын параметрлер. Сонда e_1 – M_1 мономері мен соған сәйкес $M_1^{\bullet}$ радикалдың полюстігі, ал e_2 – M_2 мономері мен соған сәйкес $M_2^{\bullet}$ радикалының полюстігі.

(3.31) теңдеуге сүйеніп мономерлердің салыстырмалы активтігін былай жазуға болады:

$$r_1 = \frac{P_{11}}{P_{12}} = Q_1 / Q_2 \exp[-e_1 (e_1 - e_2)] \quad (3.32)$$

$$r_2 = \frac{P_{22}}{P_{21}} Q_2 / Q_1 \exp[-e_2 (e_2 - e_1)] \quad (3.33)$$

Келтірілген теңдеулер бойынша r_1 және r_2 мәндері Q факторларының қатынасымен e полюстік факторларының айырымын есептеп шығаруға мүмкіндік береді. Демек, Q мен e параметрі де салыстырмалы шамалар. Кез келген жаңа мономердің Q және e параметрлерін

табу үшін Q және e мәндері белгілі стандартты мономер алынады. Стандартты мономер ретінде стирол қабылданып, оған « $Q - e$ » сызбанұсқа авторлары $Q = 1,0$ $e = -0,8$ деген мәндер берген.

Параметрлері белгісіз мономерлерді стиролмен сополимерлеп, табылған r_1 және r_2 арқылы (3.32) және (3.33) теңдеулер бойынша жаңа мономердің (M_2), Q_2 және e_2 параметрлерін табады, яғни олардың реакцияға бейімділігіне сандық сипаттама береді. 3.8-кестеде кейбір мономерлердің Q және e параметрлері келтірілген.

« $Q-e$ » сызбанұсқа – теорияға онша негізделмеген жартылай эмпирикалық сызбанұсқа, мономер мен радикалдың полюстігі бірдей деген жорамал теория жүзінде қолдау таппайды. Бұл сызбанұсқа тек мономер мен полимердің активтік және полюстік факторларымен ғана шектелген, мұнда стериялық факторлар ескерілмеген. Сондықтан бұл сызбанұсқа стериялық әсерлер басым болып келетін 1.2 орын басқан олефиндерге қолдануға келмейді.

Бірақ, көрсетілген кемшіліктеріне қарамай « $Q-e$ » сызбанұсқасы мономердің құрылысы мен оның активтігінің арасындағы байланысты сапалық және жартылай сандық сипаттауға, жаңа мономерлер жұбының сополимерлену сипатын болжауға мүмкіндік береді. Мысалы, Q мәндері алшақ жатқан мономерлер сополимерленбейді, ал e параметрлері күрт алыс жатқан мономерлер жүйелі сополимерленуге бейім. Егер мономерлердің активтігі (Q) жақын болып, полюстігі (e) бірдей болса, онда азеотроптық сополимер түзіледі.

3.8– кесте. Кейбір мономерлер үшін Q және e мәндері

Мономер	Q	e
Бутилвинил эфирі	0,0014	-1,64
Изопрен	3,33	-1,22
1,3 – бутadiен	2,39	-1,05
Стирол	1,00	-0,80
Винилацетат	0,026	-0,22
Винилхлорид	0,044	+0,20
Метилметакрилат	0,74	+0,40
Метилметакрил қышқылы		
диметилформамид ерітіндісінде (ДМФА)	0,74	+0,40
массада	1,50	+0,68
Акрилонитрил	0,66	+1,20
Малеин ангидриді	0,23	+2,25

Радикалдық полимерленуде молекулалық массалық таралу

Полимерлену үдерісінде молекулалық массаның өзгеруі өте күрделі жүреді. Өйткені тізбектің үзілуі бірнеше реакциялар арқылы (диспропорциялау, рекомбинациялау, тізбектің берілуі) болады. Осы айтылған молекулалық массалық таралуға да жатады. Радикалдық полимерленудің бастапқы кезінде молекулалық массалық таралуды бағалау жеңілдірек, себебі түзілген тізбектің мөлшері мономердің түрлену дәрежесіне тәуелсіз және негізгі полимерлену параметрлері тұрақты.

Мысал ретінде бір кинетикалық тізбекке полимердің бір молекуласы сәйкес келгенін қарастырайық. Бұл полимерлену кезінде тізбектің үзілу, диспропорциялану немесе тізбектің берілуі, немесе осы екі реакцияның қосарланып жүруіне сәйкес келеді.

Радикалдық полимерленудегі барлық сатыдағы реакциялар ықтимал деп қарастырылады. Иницирлеу нәтижесінде түзілген радикал белгілі ықтималдықпен q өзіне мономер молекуласын қосып алады, не $(1-q)$ ықтималдықпен тізбектің өсуі, үзілу немесе тізбектің берілуі арқылы тоқтайды.

Сонда ұзындығы x кинетикалық тізбектің пайда болу ықтималдығы f_x мынаған тең:

$$f_x = q^{x-1} (1 - q).$$

Аяқталу дәрежесі q өсетін радикал тек өседі, үзілмейді деген ықтималдықпен анықталады. Сонда q өсу жылдамдығының барлық реакция жылдамдықтарының қосындысының қатынасына тең:

$$q = \frac{\vartheta_{\theta}}{\vartheta_{\theta} + \vartheta_Y + \vartheta_T},$$

мұнда $\vartheta_{\theta}, \vartheta_Y, \vartheta_T$ - өсу, диспропорционалдық үзілу және тізбектің берілу реакцияларының сәйкес жылдамдықтары.

Егер жүйеде тізбектің үзілуі диспропорциялану арқылы жүрсе, онда f_x макромолекулалардың сандық үлесін өрнектейді. Демек, орташасандық $\bar{x}_n$ және орташамассалық $\bar{x}_w$ полимерлену дәрежесі тең:

$$\bar{x}_n = \sum_0^x (f_x x) = \frac{1}{1-q},$$
$$\bar{x}_w = \frac{\sum_0^x (x^2 f_x)}{\sum_0^x (x f_x)} = \frac{1+q}{1-q},$$

Егер $q \rightarrow 1$ болса, $\bar{x}_w / \bar{x}_n$, яғни таралу ені екіге тең.

Егер үзілу рекомбинациялану бойынша жүрсе, екі кинетикалық тізбектен бір полимерлік молекула түзіледі, онда таралу ені кішірейеді. Осындай полимерлену үшін мына теңдеуді аламыз:

$$f_x' = x(1-q)^2 e^{-(1-q)x},$$

$$x_n = \frac{2}{1-q},$$

$$x_w = \frac{2+q}{1-q}$$

Соңғы теңдеулерден рекомбинациялану бойынша үзілу болса және $q \rightarrow 1$ онда $\frac{x_w}{x_n} = 1,5$. Егер үзілу әртүрлі реакциялар (рекомбинация және диспропорциялану) арқылы жүрсе, онда таралу мөлшерін екі таралу функцияларын қосу арқылы табады.

Тәжірибе жүзінде радикалдық полимерленуді терең түрлену дәрежесіне дейін жүргізеді. Мұнда молекулалық массалық таралу ені бастапқы полимерлену сатысымен салыстырғанда кеңдеу болады. Өте терең полимерлену болғанда, x_w/x_n қатынасы 2-5 аралығында болады.

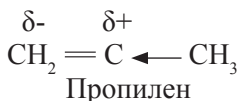
3.1.3 Иондық полимерлену

Иондық полимерлену мономерлердегі байланыстардың гетеролиттік жолмен үзілуі арқылы жүреді. Мономердегі қос байланыстың үзілуі иондық полимерлену катализаторларының әсерінен болады. Нәтижесінде активті иондар түзіледі. Иондық полимерлену тізбекті реакция механизмімен жүреді. Өсіп келе жатқан тізбектің соңындағы атомының зарядына байланысты *катиондық* және *аниондық полимерлену* деп бөлінеді. Иондық механизммен қос байланысты $C=C$, $C=O$, $C \equiv N$ және гетероциклді қосылыстар полимерленеді.

Катиондық полимерлену

Катиондық полимерленуге электрондонорлық орынбасарлары қос байланыстың α - қалпына орналасқан, винил және дивинил мономерлер қолданылады. Мысалы, изобутилен, пропилен, α -метилстирол, винилалкил эфирлері, изопрен және т.б. Мұндай мономерлерде электрон бұлтының ығысуына байланысты молекулада полюстік пайда болады.

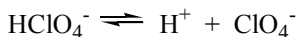
Мысалы:



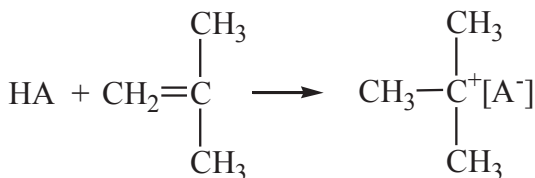
Орынбасарлардың электрондонорлық қасиеті артқан сайын винил мономерлерінің катиондық полимерленуге бейімділігі арта түседі. Сонымен қатар, катиондық полимерленуге кейбір гетероциклді мономерлер қатысуы мүмкін, мысалы олефин оксидтері, карбонил тобы бар қосылыстар.

Катиондық полимерленудің катализаторлары ретінде электрон акцепторлы қосылыстар қолданылады. Катализаторларды екі топқа бөлуге болады. Бірінші топқа протонды қышқылдар (H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 , HCl және т.б.) ал, екінші топқа апротонды қышқылдар (AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_3 , BF_3 және т.б.) жатады. Екінші топтағы катализаторларға протон бере алатын сокатализаторлар қажет. Сокатализатор ретінде су, спирттер, органикалық қышқылдар, галогеналкилдер қолданылады. Жоғарыда келтірілген катализаторлардан басқа да көптеген қосылыстар осы мақсатқа жұмсалады. Мысалы, I_2 , Cu^{2+} , оксоний ионы және жоғары энергияның сәулеленуі.

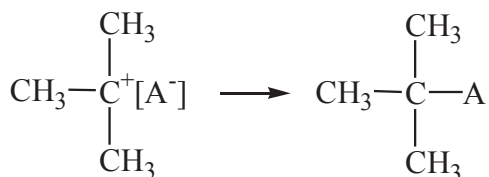
Иницирлеу. Протонды қышқылдар диссоциацияланғанда, протон түзеді:



немесе жалпы түрде $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, мұндағы A^- – анион. Катиондық полимерлену түзілген катионның мономермен әрекеттесуінен иницирленеді.



Мұнда бір ескертетін жайт, қышқыл анионының нуклеофильдігі өте жоғары болмау керек, өйткені ол протондалған олефинмен коваленттік байланыс түзіп, тізбекті үзуі мүмкін:



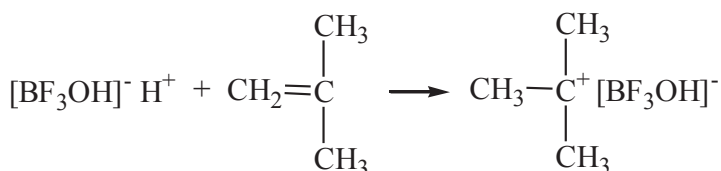
Теріс зарядталған қарсы ионның, он зарядталған бөлшектің қасына жақын орналасқанын көрсету үшін көбіне оны жақшаға алып жазады.

Екінші топқа жататын катализаторларды Льюис қышқылдары немесе Фридель-Крафтс катализаторлары деп атайды. Бұл катализаторларға сокатализатор қосқанда, алғашында комплексті қосылыс түзіледі де, кейін ол лезде диссоциацияланады:



Катиондық полимерленуде иницирлеу реакциясы мономердің қос байланысын протонның электрофильді атқылауынан басталады.

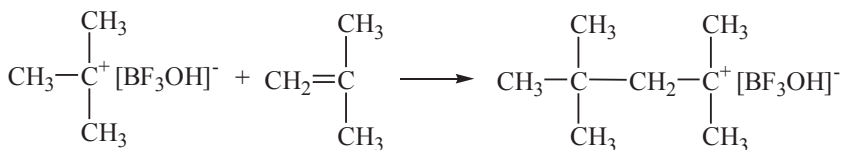
Протондар мономермен әрекеттесіп π -байланыстағы электрон тығыздығын өзіне ығыстырады да, мономердің β - көміртегі атомымен σ - байланыс түзеді:



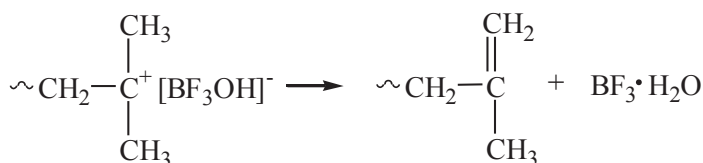
Осы реакция нәтижесінде тізбекті бастап кетуге қажетті активті катион пайда болады. Түзілген активтік орталықтың құрылымы, яғни оның активтігі, катализатор мен сокатализатордың табиғатына және олардың мөлшерлік арақатынасына, еріткіштің қасиетіне және температураға байланысты. Мысалы, изобутиленді полимерлеуге SnCl_4 қолданылады. Осы реакцияның жылдамдығы сокатализатордың қышқылдығы артқан сайын өсе түседі. Сокатализатордың табиғатына қарай реакция жылдамдығы мына ретпен төмендейді: сірке қышқылы > нитроэтан > фенол > су. Ал этил және трет-бутил спирттері сокатализитикалық әсер етпейді. Көп жағдайларда полимерлену реакциясының максимал жылдамдығы катализатор мен сокатализатор мөлшерінің белгілі бір қатынасында байқалады. Осы үйлесімді қатынастан ауытқыған жағдайда реакция жылдамдығы төмендейді.

Тізбектің өсуі. Катиондық полимерленуде тізбектің өсуі мономердің түзілген макрокатионға біртіндеп қосылуынан жүреді.

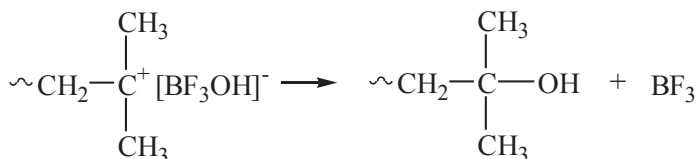
Мономер карбон ионы мен оған қарсы теріс ионның арасына енеді деп есептеледі.



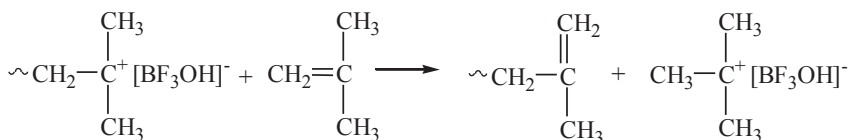
Тізбектің үзілуі. Катиондық полимерленуде тізбектің үзілуі мономолекулалық механизммен жүреді, яғни макроиондар өзара әрекеттеспейді. Тізбек активтік орталықтың өзінің қарсы ионымен әрекеттесуінен үзіле алады. Мұнда екі жағдай болуы мүмкін. Біріншіден, макроионның кинетикалық қозғалғыштығы төмендегенде каталитикалық комплекс бөлініп шығып, иондық жұп жоғалуы мүмкін:



Екіншіден, қарсы ионның фрагменті өсіп келе жатқан тізбекпен ковалентті байланыс түзеді. Мұнда катализатордың өзі бөлініп шығады:

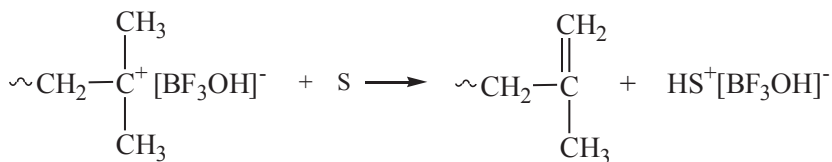


Келтірілген мысалдардағы тізбектің үзілуін өздігінен үзілу немесе тізбектің қарсы ионға берілуі дейді. Тізбектің үзілуінің басқа жолдары да бар. Олар тізбектің мономерге, еріткішке және полимерге берілуінен болады. Тізбектің мономерге берілуі – катиондық полимерленуде жиі кездесетін жағдай. Бұл реакция полимерлердің молекулалық массасын қалыптастырады. Реакция барысында катализатор – сокатализатор комплексі мономерге ауысады да, макромолекуланың соңғы буынында қос байланыс пайда болады.

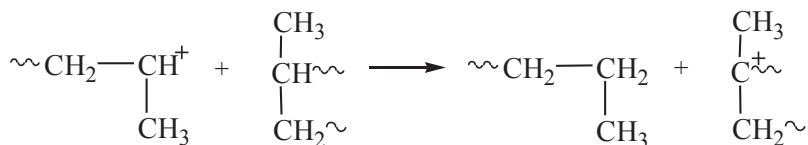


Бұл реакция кезінде кинетикалық тізбек үзілмейді, себебі тізбек бастайтын активтік орталық қайта пайда болады.

Тізбектің еріткішке (S) берілуін мына сызбанұсқа көрсетеді.



Тізбек пайда болған полимерлерге берілгенде ол тармақталады:



Катиондық полимерлену кинетикасы. Катиондық полимерлену жылдамдығын сипаттайтын бірыңғай кинетикалық сызбанұсқа жоқ. Оның себебі әрбір мономер – инициатор – еріткіш жүйесі жекеленген кинетикалық заңдылықтармен бейнеленеді. Катиондық полимерлену үдерісі жоғарыда келтірілген теңдеулермен жүреді деп есептеп, тізбектің тек қана мономерге берілуін қарастырайық. Әр қарапайым сатыдағы реакция жылдамдықтарын былай өрнектеуге болады:

Иницирлеу: $V_u = k_u [\text{KAT}] [\text{СОКАТ}] [\text{M}]$

Тізбектің өсуі: $V_o = k_o [\text{M}] [\text{M}^+]$

Тізбектің үзілуі: $V_y = k_y [\text{M}^+]$

Тізбектің мономерге берілуі: $V_T = k_T [\text{M}] [\text{M}^+]$

мұндағы $[\text{KAT}]$, $[\text{СОКАТ}]$, $[\text{M}]$, $[\text{M}^+]$ – катализатордың, сокатализатордың, мономердің, өсіп келе жатқан макрокатионның концентрациясы. k – сәйкес реакциялардың жылдамдық константасы.

Жүйеде стационарлық жағдай орнайды деп болжау жасалады, яғни $V_u = V_y$ немесе $k_u [\text{KAT}][\text{СОКАТ}][\text{M}] = k_y [\text{M}^+]$. Осыдан активті макрокатиондардың концентрациясы:

$$[\text{M}^+] = \frac{k_u [\text{KAT}] [\text{СОКАТ}] [\text{M}]}{k_y}$$

Үдерістің жалпы жылдамдығы тізбектің өсу реакциясының жылдамдығымен анықталады:

$$V = k_o [\text{M}] [\text{M}^+]$$

Осы теңдеуге өсіп келе жатқан карбкатионның концентрациясын қойып, катиондық полимерленудің жылдамдығын катализатор, сокатализатор және мономер концентрацияларының функциясы ретінде көрсетуге болады:

$$V = \frac{k_u k_o}{k_y} [KAT] [COKAT] [M]^2 = k [KAT] [COKAT] [M]^2 \quad (3.34)$$

Демек, катиондық полимерлену реакциясының жылдамдығы - мономер және катализатор концентрациясына тура пропорционал. Бірақ (3.34) теңдеу температура мен реакция жүретін ортаның табиғатын ескермейді.

Полимерлену дәрежесі тізбек өсу реакциясы мен реакциясының тоқталу жылдамдықтарының қатынасымен анықталады:

$$\overline{P} = \frac{V_\theta}{V_y + V_T} \quad (3.35)$$

Қарапайым реакциялар жылдамдықтарының мәнін (1.26) теңдеуге қойып, полимерлену дәрежесінің кері мәнін алуға болады:

$$\frac{1}{\overline{P}} = \frac{k_T}{k_\theta} + \frac{k_y}{k_\theta [M]} \quad (3.36)$$

Теңдеу бойынша орташа полимерлену дәрежесі катализатор концентрациясына байланысты емес. Егер тізбек беру реакциясының жылдамдығы үзілу реакциясының жылдамдығынан бірнеше есе жоғары болса ($k_T \gg k_y$), онда полимердің молекулалық массасы мономер концентрациясына тәуелсіз, ал ($k_y \gg k_T$) болса, онда полимердің молекулалық массасы – мономер концентрациясына тура пропорционал.

Катиондық полимерленуге әртүрлі факторлардың әсері

Катиондық полимерленуде тізбек өсу реакциясының жылдамдық константасы мономердің табиғаты мен температураға ғана тәуелді емес, оған ортаның полюстігі және инициатордың типі де әсер етеді. Сондықтан осы факторларды жекелеп қарамай, комплексті түрде бағалау керек. Температураны төмендеткенде процестің жылдамдығы азаяды, ал ортаның диэлектрлік өтімділігі артады. Осыдан қарсы ионның үдеріске әсері нашарлап, тізбектің өсу жылдамдығы константасының артуына себепші болады. Төменде изобутиленнің CH_2Cl_2 ерітіндісінде $TiCl_4 \cdot H_2O$ катализаторының қатысуымен

тізбек өсу реакциясының жылдамдық константасының k_0 өзгеруі көрсетілген.

Температура, К	k_0 , м ³ / (кмоль · с)
243	14,3
213	11,3
283	12,8

Катиондық полимерленуге әсер ететін шешуші фактордың бірі ортаның полюстігі. Мұнда негізінен екі эффектін байқауға болады, ол активті ортаның реакциялық қабілетінің өзгеруі және пайда болған зарядталған бөлшектердің тұрақтануы.

Ортаның полюстігі артқанда иницирлеу жылдамдығы өседі және тізбектің үзілуі кемиді. Ол полимердің молекулалық массасын арттырады. Төменде еріткіш полюстілігінің α -метилстиролды полимерлеуге әсері көрсетілген (3.9-кесте)

3.9-кесте. Еріткіштің диэлектрлік өтімділігінің метилстиролдың полимерлену жылдамдығына және алынған полимердің молекулалық массасына әсері

Еріткіш	ϵ	V, моль/мин	M_n
Циклогексан	1,9	1,35	2040
Дихлорэтан	10	3,30	4200
Нитроэтан	28	20,4	4450
Нитробензол	36	150,0	8300

Активті орталық еріткішпен әрекеттескенде, оның тұрақтылығы артады, сөйтіп полимердің молекулалық массасының өсуіне себепші болады.

Еріткіштің сольваттау қабілеттігі де катиондық полимерлену кинетикасына ықпал етеді. Комплекс түзгіш еріткіш өсу орталығының активтігін өзгертуі мүмкін. Мысалы, стиролдың катиондық полимерленуі нитротолуолда едәуір жылдамдықпен жүреді де, ал этил спиртінде жүрмейді. Бұл екі еріткіштің диэлектрлік өтімділігінің мәні шамалас.

Катиондық полимерленуге реакциялық ортадағы қоспалар да әсер етеді. Егер қоспалардың мөлшері аз болса, ол сокатализдік ықпал жасап, реакция жылдамдығын арттырады. Ал қоспалардың концентрациясы көп болса, олардың артық мөлшері тізбектің өсуіне кедергі жасайды, яғни кері эффект көрсетеді.

Катиондық полимерленудің энергетикасы. Катиондық полимерлену экзотермиялық реакцияға жатады, себебі, мұнда да реакция барысында π -байланыс σ -байланысқа ауысады. Катиондық полимерленудің жылдамдығын көрсететін теңдеуге сүйеніп (3.34), процестің жалпы активтену энергиясын табуға болады:

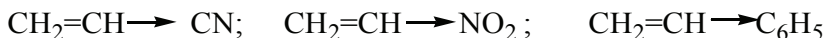
$$E_{\text{ж}} = E_{\text{и}} + E_{\text{о}} - E_{\text{у}}$$

мұндағы $E_{\text{и}}$, $E_{\text{о}}$ және $E_{\text{у}}$ – иницирлеу, тізбектің өсуі және тізбектің үзілуі сатыларының активтену энергиялары. Әдетте, $E_{\text{и}}$ өте аз шама, сондықтан $E_{\text{ж}} = E_{\text{о}} - E_{\text{у}}$. Көп жағдайда тізбектің үзілу реакциясының активтену энергиясы тізбектің өсу реакциясының активтену энергиясынан жоғары болып келеді, сонда $E_{\text{ж}} < 0$. Бұдан мынадай қорытынды шығады: реакция жылдамдығы және полимердің молекулалық массасы температура төмендеген сайын артады. Бұл тұжырым көбіне тәжірибе жүзінде дәлелденеді.

Катиондық полимерлену жылдамдығы радикалдық полимерлену сияқты температураға байланысты тез өзгермейді.

Аниондық полимерлену

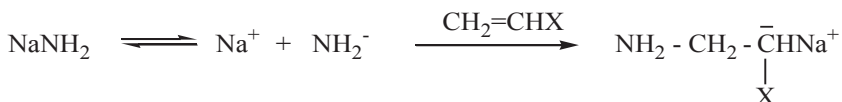
Аниондық полимерленуде өсіп келе жатқан активті тізбектің соңында теріс заряд болады. Аниондық полимерленуге винилді және дивинилді қатардағы, қос байланыс жанында электронакцепторлы орынбасарлары бар мономерлер оңай түседі, мысалы, цианды винилиден, нитроэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, акрил және метакрил эфирлері және т.б. Электронакцепторлы орынбасарлар қос байланыстың электрофильдігін арттырып, түзілген аниондарды тұрақтандырады:



Мұндай мономерлердің аниондық полимерлену қабілеттігі орынбасарлардың электртерістігіне байланысты өседі. Сонымен қатар карбонилді қосылыстар, мысалы, альдегидтер ($>\text{C}=\text{O}$ байланысы бойынша) және басқалар да түсе алады. Аниондық полимерленудің катализаторлары ретінде электрондонорлы қосылыстар қолданылады. Негізінен сілтілік металдар және олардың амидтері, металлорганикалық қосылыстар, металалкилдер және басқалар пайдаланылады.

Мысалы, инициатор ретінде сұйық аммиактағы натрий амиді алынған аниондық полимерлену механизмін төмендегіше көрсетуге болады:

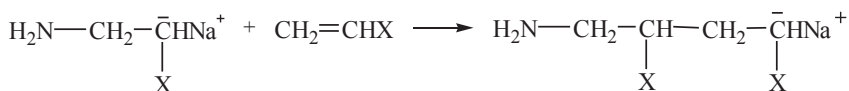
1. Иницирлеу:



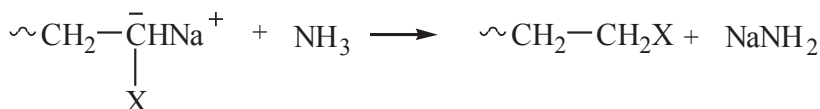
мұндағы $\text{X} = -\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{CN}$; $-\text{COOR}$.

Реакция нәтижесінде активті орталық – карбанион пайда болады, ол оң зарядталған натрий ионының жанына орналасып, онымен иондық жұп құрады.

2. Тізбектің өсуі мономердің макроанионға біртіндеп қосылуы арқылы жүреді:

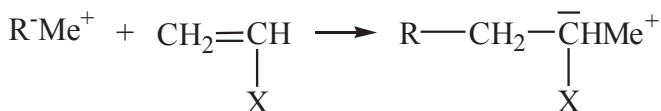


3. Тізбектің берілуі (мысалы, еріткішке)

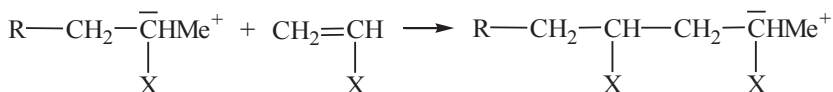


Металалкилдің әсерінен жүретін аниондық полимерленудің механизмін қарапайым түрде мына сызбанұсқамен көрсетуге болады:

1. Иницирлеу $\text{RMe} \rightleftharpoons \text{R}^- \text{Me}^+$



2. Тізбектің өсуі

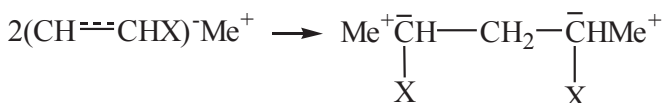


және т.б.

Сілтілік металдар катализдейтін аниондық полимерлену де осындай механизм арқылы жүреді. Бар айырмашылығы иницирлеу кезінде электрон металдан мономер молекуласына ауысып, анион радикал түзіледі:



Анион-радикалдар тез рекомбинацияланып, дианион түзеді. Сонымен, өсуші тізбектің екі шеті де реакцияға түскіш болады:



Аниондық полимерлену кезінде тізбек өсуінің тежелуі тізбек берілу нәтижесінде (активті ортаның еріткіштен немесе мономерден протонды жұлып алуы арқылы, не болмаса өсуші тізбектің соңындағы гидрид – ионды қарсы ионға немесе мономерге ауыстыру арқылы), сонымен қатар активтік ортаның өздігінен қауырт изомерленуінен де болады. Бірақ, кейбір жағдайларда аниондық полимерлену кезінде тежелеу реакциясының болмауы да мүмкін. Бұл кезде барлық мономер реакцияға түсіп біткенше полимерлену реакциясы жүре береді, ал реакциялық жүйеде активті полимерлік карбанион сақталады. Мұндай полимерлерді «жанды» полимерлер деп атайды. Егер оның үстіне қосымша мономер қосса, полимерлену үдерісі қайта жалғаса береді. Қарапайым жағдайда мұндай процестің кинетикалық сипаты тек ғана иницирлеу (k_u) және өсу (k_o) реакцияларының жылдамдық константаларының қатынасымен анықталады. Егер $k_u \gg k_o$ болса, онда реакция жылдамдығы мен полимердің молекулалық массасы үшін мынадай қарапайым қатынас орындалады:

$$\bar{P} = q \cdot \frac{n[M_o]}{[I_o]}$$

$$V = k_o [M] [I_o]$$

мұндағы $[M_o]$, $[M]$ мономердің бастапқы және осы сәттегі концентрациясы, $[I_o]$ - инициатордың бастапқы концентрациясы,

$q = 1 - \frac{[M]}{[M_o]}$ – түрлену дәрежесі, n - макромолекуланың өсу шегінің саны.

Егер бір полимерлік молекула түзу үшін бір молекула катализатор жұмсалса, $n=1$, ал бір молекула алу үшін екі молекула катализатор қажет болса $n=2$ тең.

Егер $k_u \gg k_o$ болса, онда түзілген полимердің молекулалық-массалық таралу қисығы ($\bar{M}_w / \bar{M}_n \leq 1,1$) еңсіз болады.

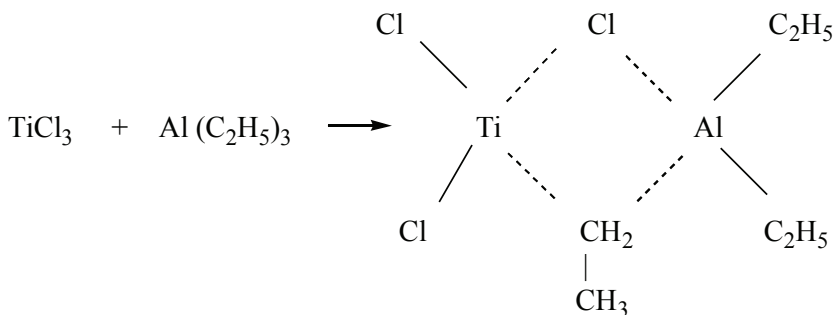
Аниондық полимерлену жылдамдығы еріткіштің табиғатына тығыз байланысты және көбіне оның диэлектрлік өтімділігінің өсуіне қатысты реакция жылдамдығы да артады. Сонымен қатар, реакция жылдамдығы сілтілік металдардың табиғатына байланысты да өзгереді.

Сонымен аниондық полимерлену тәсілімен өнеркәсіпте каучуктер, полиамидтер, формальдегид, этиленоксид, силоксан полимерлері алынады.

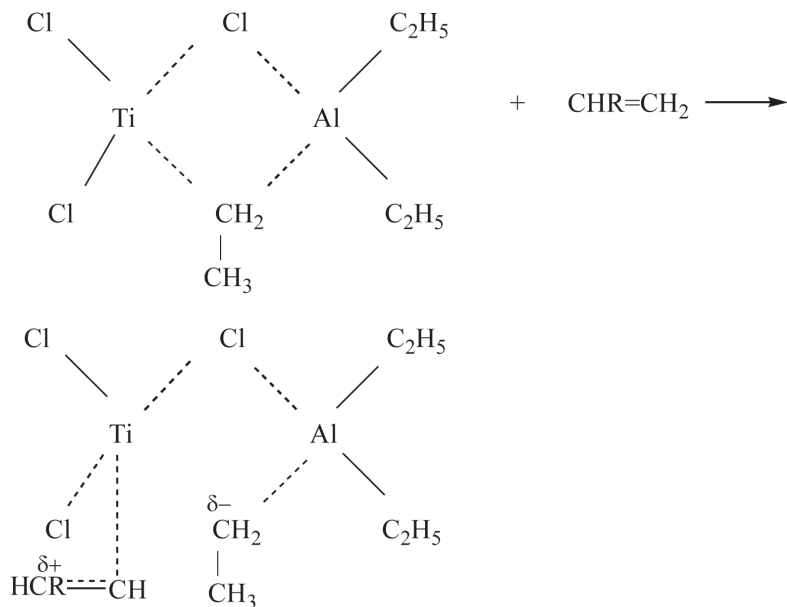
3.1.4 Иондық – координациялық полимерлену

Соңғы кезде Циглер-Натта катализаторларының қатысуымен жүретін иондық-координациялық полимерлену кең өріс алды. Бұл әдіс өнеркәсіпте стереоретті полимерлер алуға қолданылады. Сонымен қатар, бұл – α -олефиндерді полимерлеу үшін қолданылатын жалғыз әдіс. Циглер – Натта катализаторларының құрамына I-II топ элементтерінің металлорганикалық қосылыстары мен IV-VII топтың ауыспалы валентті элементтерінің хлоридтері кіреді. Олардың ішінде ең көп қолданылатындары – алюминийдің металлорганикалық қосылыстары мен титанның хлоридтері. Алюминийдің алкил туындылары (алюминийдің 4 бос орбиталінде 3 электрон бар) электронакцепторлық, ал ауыспалы валентті металдардың электрондонорлық (d -орбитальдарында жалқы электрон бар) қасиеттері болғандықтан, олар оңай координациялық байланыстар түзеді. Мұндай комплексті катализаторлар ерімейді, сондықтан олардың құрамы дәл анықталмаған.

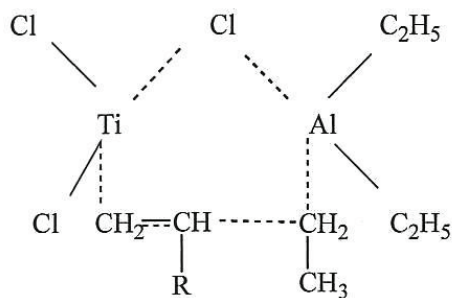
Өнеркәсіпте полимер өндіруде көп қолданылатын каталитикалық комплекстердің бірі – титан (III) хлориді мен алюминий триэтилі. Мысал ретінде осы катализатордың винил және диен мономерлерін полимерлеу реакция механизмін қарайық. Гетерогенді Циглер-Натта катализаторының стереоретті полимерлену үдерісін түсіндіру үшін екі түрлі үлгі қолданылады: биметалдық және монометалдық тізбектің өсу механизмі. Биметалдық механизм оттегісіз және инертті еріткіштер ортасында жоғары айтылған қосылыстар төртмүшелік комплекс түзеді:



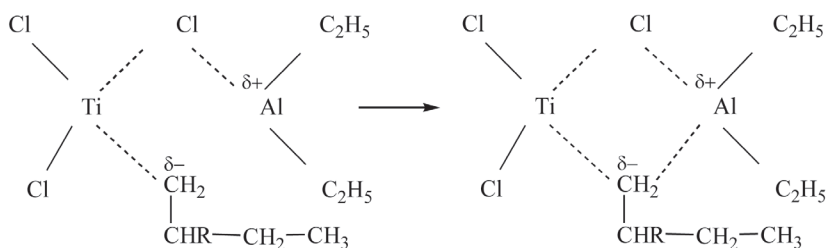
Активті орталық мономердің металл-көміртегі байланысын үзіп, осы аралыққа енуінен пайда болады деп жорамалданады. Мономердің π -электроны титанның 3-d электронымен әрекеттескенде, титан-этил тобындағы көміртегі байланысы үзіледі де, титан-метилен тобындағы көміртегі арасында координациялық байланыс түзіледі:



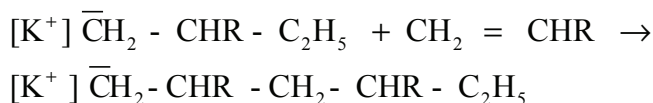
Кейін цикл жабылады:



Мономердің π -байланысы ашылып, катализатордың этил тобындағы көміртегімен σ -байланыс түзегенде пайда болған координациялық байланыс үзіледі де, алюминий мен мономердің көміртегі атомының арасында жаңа байланыс пайда болады:

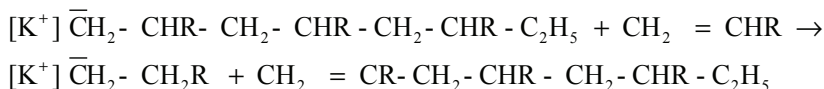


Осы түзілген комплекс полимерлену реакциясының активті орталығы болып саналады. Тізбек әрі қарай осылай өсе береді. Мұнда мономер тізбекке өзінің екі функциясымен енеді, сондықтан молекула кеңістікте белгілі бір қалыпта орналасады да, оның осы күйі тізбек өскен кезде сақталып тұрады. Осыған орай, алынған полимер стереоретті болады. Тізбектің ары қарай өсуі мына механизммен жүреді.

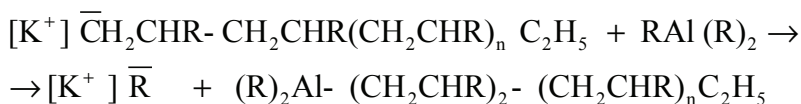


мұндағы K – мономермен координациялық байланысқан катализатор.

Молекулалық тізбектің үзілуі тізбектің мономерге немесе металлоорганикалық қосылыстарға берілуінен болады:



Тізбектің үзілуі өсіп келе жатқан полимер тізбегі мен металл алкилі арасындағы алмасу реакциясы нәтижесінде жүруі де мүмкін.

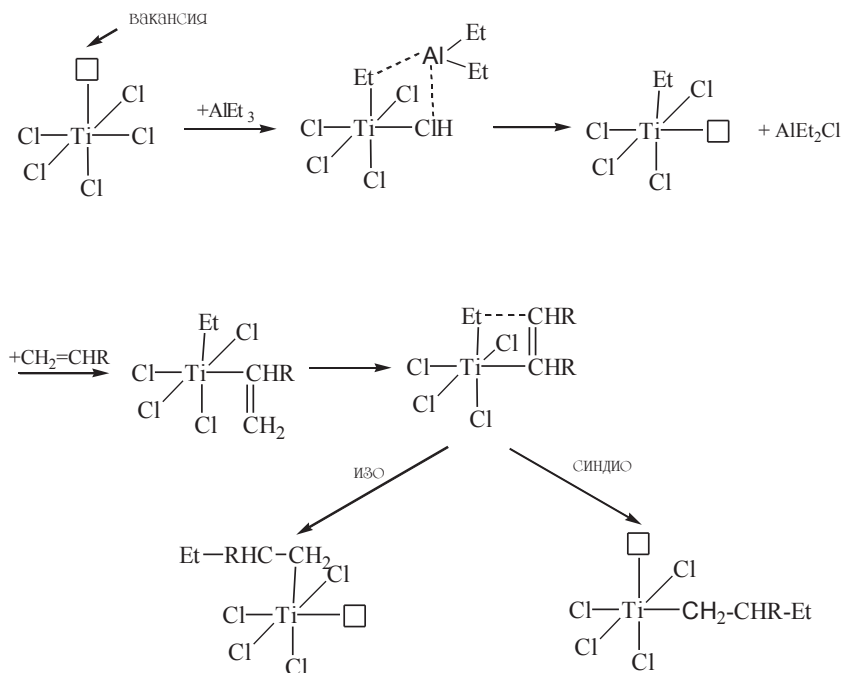


Қазіргі кезде осы әдіспен стереоретті каучуктер және полиолефиндер алынады.

Монометалдық механизмді итальяндық зерттеуші Косси енгізді. Бұл механизм бойынша каталитикалық жүйеде бірінші компонент негізгі, ал екінші компонент қосымша рөл атқарады.

Тетраэдрлі конфигурациядағы Ti алкилалюминиймен әрекеттескенде, Ti атомы октаэдрлік конфигурация түзеді. Кристалды

торда Тi дұрыс октаэдрдың ортасында орналасады және бір вакантты d-орбиталі болады. Ваканттық d-орбитальға мономер молекуласының координациялануы бойынша тізбектің өсуі мына сызбанұсқада келтірілген:



Бұл механизм бойынша мономердің координациялануы төрт атомнан құралған өтпелі комплекс түзіледі. Комплекс мономер молекуласының Ti-C байланысы бойынша енуіне байланысты қайтадан тез құрылады. Мономердің енуі және тізбектің өсуімен қатар бір мезгілде Ti d-ваканттық орбиталі қайта регенерацияланады. Орбитальдың регенерациялау әдісі алынатын полимердің стерео-құрылымын анықтайды. Егер ваканттық орбиталь бастапқы қалпына регенерацияланса, онда полимерлену изотактикалық полимер береді. Егер Ti d-вакантты d-орбиталі регенерациялану нәтижесінде октаэдр конфигурациясында әртүрлі орналасса, онда синдиотактикалық полимер түзіледі. Ваканттық орбитальдардың регенерациялануы әртүрлі факторларға байланысты. Оған мономер молекуласындағы қос байланыста орналасқан орынбасарлар немесе Ti октаэдр конфигурациясындағы Cl -атомы мен өсіп келе жатқан тізбектің соңғы буыны арасындағы ковалентті емес байланыстар жатады.

Каталитикалық жүйенің типі, құрамы, кристалдық тордың құрылысы және басқа факторлар ваканттық орбитальдардың миграциялануына әсер ететіндіктен алынған полимердің де реттілігі әртүрлі.

Ион-координациялық полимерленуде қай механизммен реакцияның жүретінін анықтау қиын. Полимерлену кезінде екі механизм де бірдей алмаса жүруі мүмкін.

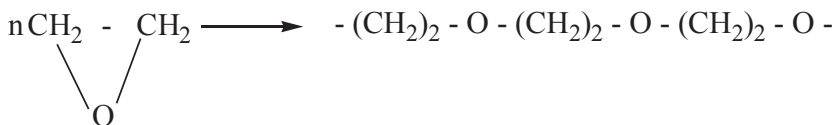
3.1.5 Циклді мономерлердің полимерленуі

Аса маңызды полимерлену тәсілдерінің бірі – циклдің ашылуы арқылы жүретін полимерлену немесе циклді мономерлердің полимерленуі. Бұған циклді эфирлер, амидтер, ацетальдар, күрделі эфирлер және силоксандар сияқты қосылыстар жатады (3.10-кесте).

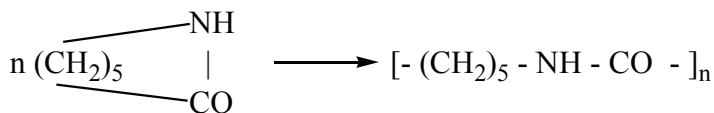
Циклді қосылыстардың полимерлену қабілеті циклдің кернеулігіне және циклдің ашылу үдерісіне байланысты. Термодинамикалық тұрғыдан қарастырғанда, циклдардың ашылу ықтималдығы құрамындағы мүшелер санына қарай $3 > 4 > 5 > 6$ қатарында төмендей береді. Циклдің мөлшері одан әрі өскенде оның ашылу мүмкіндігі арта түседі. Сонымен, циклдері онша тұрақсыз 3 және 4 мүшелі циклдер оңай полимерленеді. 5 мүшелі циклдердің полимерленуі қиындау, ал 6 мүшелі циклдер мүлдем активтік көрсетпейді. Әрі қарай мүше саны артқан сайын циклдердің кернеулігі төмендеп, термодинамикалық полимерлену мүмкіндігі артады, бірақ мөлшері өте үлкен циклді мономерлердің активтігі аз болғандықтан, іс жүзінде мүшелерінің саны 9-дан жоғары циклді мономерлер қолданылмайды.

Жанындағы орынбасарлары циклді қосылыстардың тұрақтылығын арттырып, полимерлену қабілетін төмендетеді. Циклді мономерлердің өзіндік полимерлену ерекшеліктері бар. Мұнда поликонденсациялау және тізбекті полимерленуден өзгеше, мономерлер сызықты полимерге ауысқанда жаңа типті химиялық байланыстар түзілмейді.

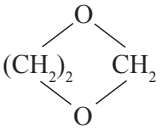
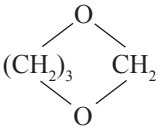
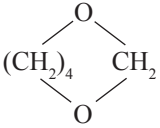
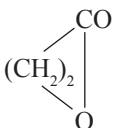
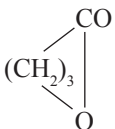
Мысалы, этилен оксидінен полиэтилен оксиді түзілгенде циклдегі C-O байланысы ашылады да, сызықты макромолекулада тура осындай C-O байланысы пайда болады.



ε-Капролактамы полимерленгенде де түзілетін полимерде бастапқы циклді мономердегідей C – N байланысы пайда болады:



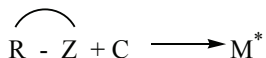
3.10 -кесте. Циклді мономерлердің полимерленуге бейімділігі

Мономер	Формуласы	Циклдағы мүшелер саны	Полимер
1	2	3	4
Ацетальдер			
Этиленформаль		5	-O-(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ - полиэтилен- формаль
Триэтилен- формаль		6	полимерленбейді
Тетраметилен- формаль		7	-O-(CH ₂) ₂ -O-CH ₂ - политетрамети- ленформаль
Лактондар			
β - Пропиолактон		4	(CH ₂) ₂ -CO-O- поли- β-про- пиолактон
γ - Бутиролактон		5	полимерленбейді

1	2	3	4
δ-Валеролактон	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \diagdown \quad \\ \text{O} \end{array} $	6	(CH ₂) ₄ -CO-O- поли - δ - валеролактон
Лактамдар			
β-Диметил- пропиолактама	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CO} \\ \quad \\ (\text{H}_3\text{C})_2 - \text{C} - \text{NH} \end{array} $	4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{C} - \text{CH}_2\text{CONH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ поли- β- диметил- пропиолактама
γ-Бутиролактама	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \diagdown \quad \\ \text{NH} \end{array} $	5	-(CH ₂) ₃ CONH- поли-γ – бутиролактама
δ- Валеролактама	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \diagdown \quad \\ \text{NH} \end{array} $	6	-(CH ₂) ₄ CONH- поли- δ - валеролактама
ε –Капролактама	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \\ (\text{CH}_2)_5 \\ \diagdown \quad \\ \text{NH} \end{array} $	7	-(CH ₂) ₅ CONH- поли - ε – капролактама
ζ - Энантолактама	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \\ (\text{CH}_2)_6 \\ \diagdown \quad \\ \text{NH} \end{array} $	8	-(CH ₂) ₆ CONH- поли - ζ – энантолактама
Эпоксидтер			
Этиленоксид	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} $	3	- CH ₂ -CH ₂ -O- полиоксиэтилен

1	2	3	4
Пропиленоксид	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	3	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} - \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{X} \end{array}$ полиоксипро- пилен
Оксациклобутан	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$	4	$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$ полиокси- пропилен
Тетрагидро- фуран	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HC} - \text{CH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$	5	$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ полиоксибутилен

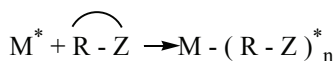
Полимерлену механизмі. Кернеуленген мономерлер термодинамикалық тұрғыдан тұрақсыз болғанымен, таза күйінде өздігінше оңай полимерлене қоймайды. Бірақ сақинасында гетероатомы бар мономерлер циклдің ашылуын жеңілдететін инициаторлардың қатысуында оңай полимерленеді. Циклді мономерлер иондардың немесе молекулалардың әсерінен иницирлене алады. Реакция сызбанұсқасы жалпы түрде былай көрсетіледі:



мұндағы Z - мономердің функционал тобы, яғни мономердің гетероциклді бөлігі, C- ионды немесе молекулалы инициатор Na, RO⁻, OH⁻, BF₃, NOH, H⁺ т.б.

Иницирлеу нәтижесінде цикл ашылып, иницирлеуші M* бөлшек пайда болады. Ол алынған катализаторға байланысты ион немесе молекула болуы мүмкін. Иондық полимерлену Na, RO⁻, HO⁺ және BF₃ қатысуымен жүреді. Молекулалық активтеуші ретінде су, қышқылдар, негіздер алынады. Көп жағдайда су пайдаланылады. Иондық катализаторлар молекулалық катализаторлардан гөрі активтілеу келеді. Молекулалық инициаторлар тек активті циклді қосылыстарды полимерлеуге қолданылады.

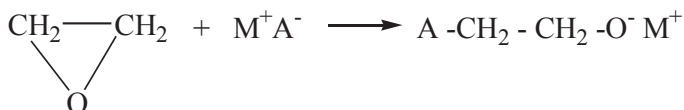
Иницирлеуші бөлшек M* мономер молекуласына қосылғанда мономердің циклі ашылып, макромолекула бір буынға өседі. Ол макромолекулаға келесі молекула қосылады, яғни мономер біртіндеп қосылады:



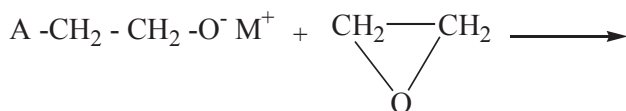
Демек, циклді мономерлер тізбекті механизммен полимерленеді. Бірақ полимерлену барысындағы полимердің молекулалық массасының өзгеруі поликонденсациялану заңдылықтарына ұқсас. Полимердің молекулалық массасы біртіндеп өседі, жоғары молекулалақ қосылыс тек реакция аяқталар кезінде ғана алынады. Өсу механизміне (катиондық не аниондық) байланыссыз, реакция жағдайына қарай циклді мономерлер полимерлену және поликонденсациялану үдерістері кинетикалық тендеумен сипаттала алады.

Кейбір циклді мономерлердің полимерлену мысалдарын қарастырайық.

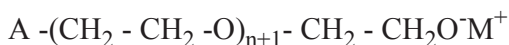
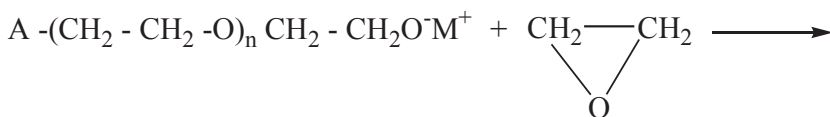
Циклді эфирлер. Эфирлі байланыстар өте берік келеді және негіздік сипаттама көрсетеді. Олардың ішінде үш мүшелі эпоксидті қосылыстар тез ашылып, тұрақты алкоксииондарын түзу арқылы оңай иондық тізбекті реакцияға түседі. Олар катиондық механизммен де, аниондық механизммен де полимерлене береді:



Өсу сатысы

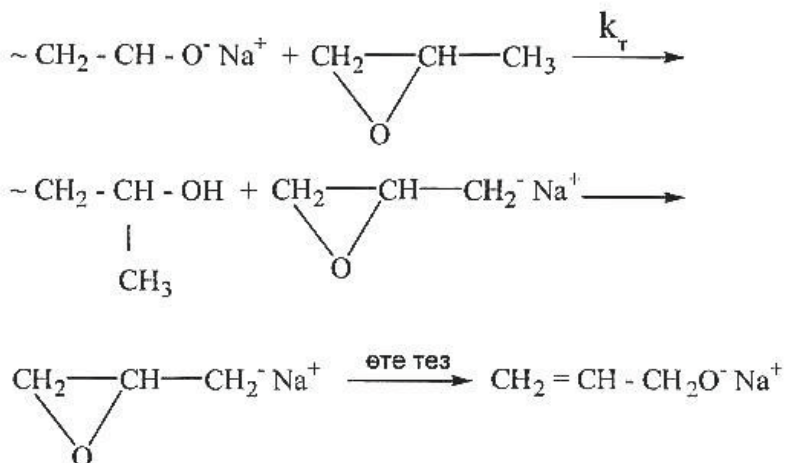


Соңғы реакцияны жалпы түрде былай жазуға болады:



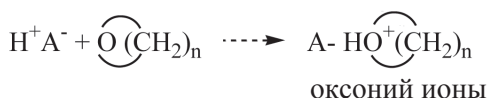
Мұнда реакцияның аяғына дейін тізбек үзілу процесі жүрмейді,

яғни жанды полимер түзіледі. Эпоксидтер полимерленгенде, молекулалық массасы онша жоғары емес 500-10000 аралығындағы полимерлер алынады, себебі эпоксид сақинасының активтігінің төмендігінде және мономерге тізбек беру реакциясының жүруінде деп есептеледі:

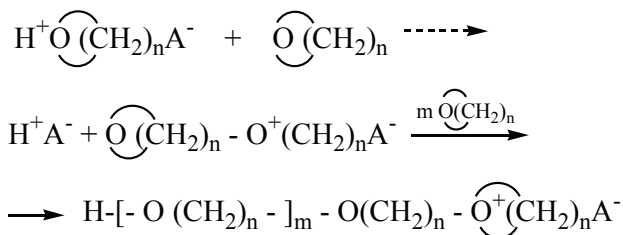


Тізбек берілген кезде эпоксид циклдіндегі алкилді орынбасардың сутегі атомы үзіледі де, сақина өте тез ашылып, аллил эфирінің анионы түзіледі.

Циклінің мөлшері үлкенірек эфирлер тек катиондық механизммен ғана полимерленеді. Мұндағы тізбек тасушы иондар оксоний иондары болып табылады:

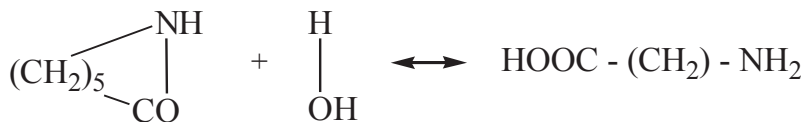


Оксоний ионы келесі мономер молекуласымен әрекеттесіп, үшіншілік оксоний ионын түзеді:



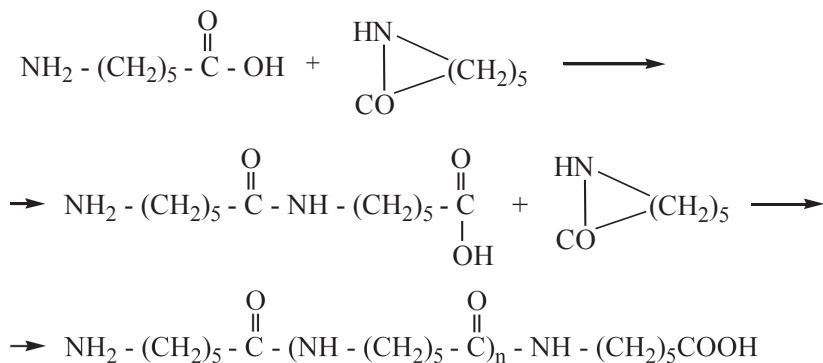
Мұнда да тізбек мономерге, сокатализаторға, еріткішке берілуі мүмкін.

Циклді амидтер. Циклді амидтерді негіздермен, катиондық бөлшектермен және сумен иницирлеуге болады. Капролактамының судың қатысында полимерленуінің жалпы сызбанұсқасын былай келтіруге болады:



ε-аминкапроон қышқылы

Алдымен активатордың молекуласы циклді амидке қосылып, амин қышқылы түзіледі. Содан кейін алынған амин қышқылының гидроксид тобының, не сутегінің миграциялануы арқылы оған циклді мономердің келесі молекулалары осылай қосыла береді:



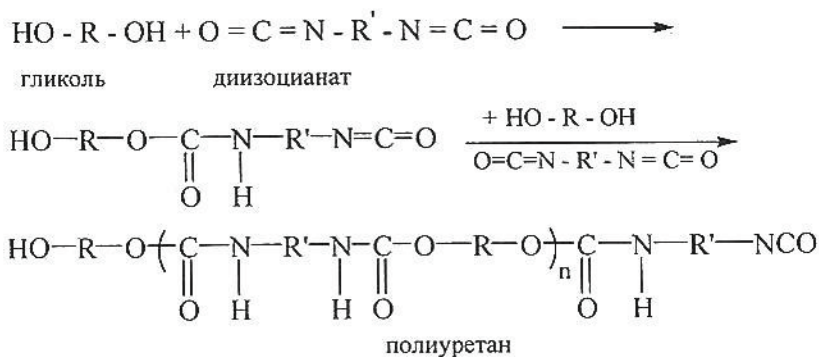
Циклді мономерлердің полимерлену жылдамдығы активатордың концентрациясы артқан сайын өсе түседі. Мономердің бастапқы гидролиздену реакциясы баяу жүретіндіктен, полимерлену үдерісі индукциялық периодпен сипатталады.

Осындай әдістермен полиэтиленимин, полисилоксан және т.б. маңызды қосылыстар алуға болады.

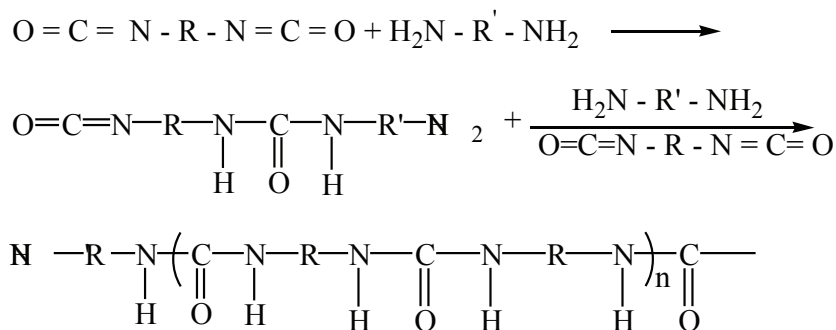
3.1.6 Миграциялық полимерлену

Миграциялық полимерленуді кейде полиқосылу деп те атайды. Миграциялық полимерлену реакциясына молекулалар бір-біріне жеке атомдар мен атомдар топтарының миграциялануы арқылы қосылады. Әдетте реакцияға бірінде қозғалғыш сутегі атомы, ал екіншісінде оны

қосып ала алатын топтары бар екі полифункционалды мономерлер қатысады. Қажетіне қарай миграциялық полимерлену май қатарының үшіншілік аминдері сияқты негіздермен катализденеді. Мысал ретінде изоцианат пен гликольдерден полиуретандар түзілу реакциясын қарастыруға болады:

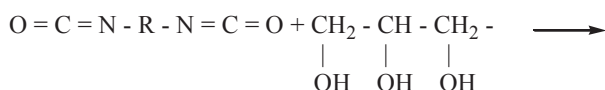


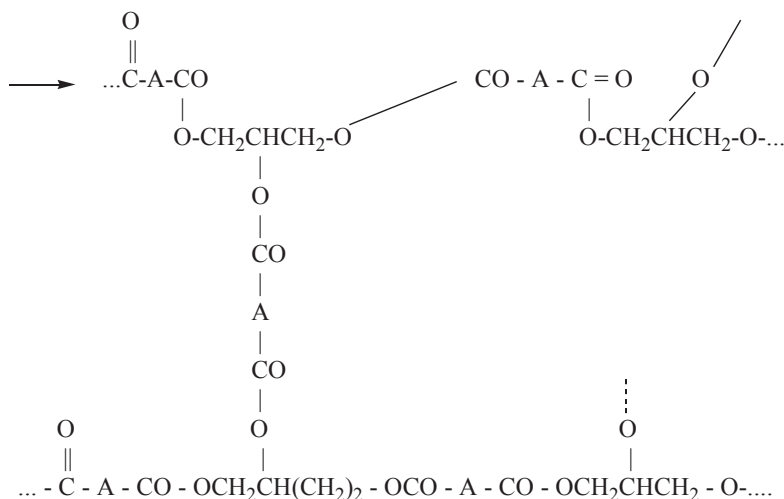
Диизоцианаттар мен диаминдерден амин тобындағы сутегінің миграциялануы арқылы поликарбоамид алынады:



Бұл үдеріс полиуретан түзілу реакциясынан бірнеше есе жылдам жүреді.

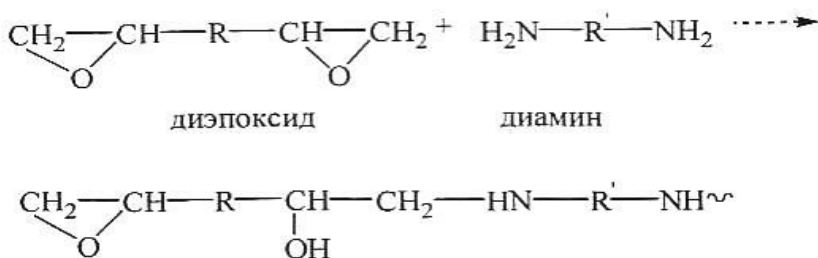
Диизоцианаттар көп атомды спирттермен, мысалы, глицеринмен, триизоцианаттар екі атомды спирттермен әрекеттескенде, сызықты полимердің орнына тармақталған не үш өлшемді полимерлер түзіледі.





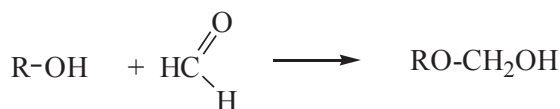
мұнда А - (HNRRNH) - болады.

Оттегі және азот атомдары бар гетероциклді қосылыстарды қозғалғыш сутегі атомдары бар бифункционалды мономерлермен, мысалы спирттермен, фенолдармен, аминдер және қышқылдармен миграциялық полимерлене алады. Диэпоксидпен диаминнің полиқосылу реакциясы сызбанұсқа түрінде былай жазылады:



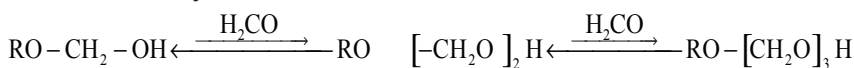
Карбонил топтары бар мономерлер де гидроксилді қосылыстардың (су не спирт) ерітіндісінде сатылы полимерлене алады. Мысал ретінде формальдегидтің полимерленуін қарастырайық. Иницирлеу сатысында судың не спирттің әсерінен C=O тобының қос байланысы ашылып, гель – диол (егер су болса) не полуформаль (егер спирт болса) түзіледі. Тізбектің өсуі C=O тобына қозғалғыш сутегі атомының миграциялануы арқылы жүреді.

Иницирлеу

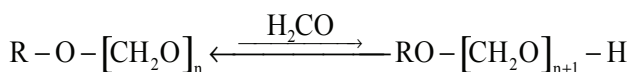


мұндағы R-H, не алкил тобы.

Тізбектің өсуі:



немесе жалпы түрде:



Карбонилді қосылыстардың сатылы полимерлену механизмі циклдің ашылуы арқылы жүретін полимерлену механизміне ұқсас.

3.1.7 Полимерлеу тәсілдері

Полимерлердің сапасына қойылатын талаптарға және мономердің, инициатордың табиғатына байланысты полимерленуді әр түрлі жолмен өткізеді. Іс жүзінде полимерлеуді төрт тәсілмен жүргізеді: блокта, ерітіндіде, эмульсияда және суспензияда.

Блокта полимерлеу – деп мономердің конденсацияланған фазада еріткіштің қатысуынсыз полимерленуін атайды. Егер реакция мономер толық түрленгенше жүрсе, онда полимер бастапқы мономер құйылған ыдыстың пішініне ұқсас блок түрінде қалыптасады. Блокта полимерлегенде мономерде еритін радикалдық инициаторлар да, иондық катализаторлар да қолданылады. Бұл тәсілдің негізгі артықшылығы түзілген блоктарды қосымша өңдемей-ақ қолдануға болады және еріткішті бөлу қажет емес. Негізгі кемшілігі – бөлініп шығатын жылуды жүйеден шығару қажеттігінде. Жүйенің тұтқырлығы артқан сайын температураны тұрақты ұстау қиындай түседі. Жылуды жүйеден шығару мәселесін шешу үшін полимерлеу реакциясын бірнеше сатымен жүргізеді немесе реакцияны бастапқы сатыда тоқтатып, полимерді бөліп алады да, реакцияға түсіп үлгермеген мономерді реакцияға кейін қайтарады.

Ерітіндіде полимерлеу әртүрлі вариантта жүреді: еріткіште мономер де, полимер де ериді немесе еріткіште тек мономер ериді, ал түзілген полимер ерімейді. Соңғы жағдайда полимер тұнбаға түседі

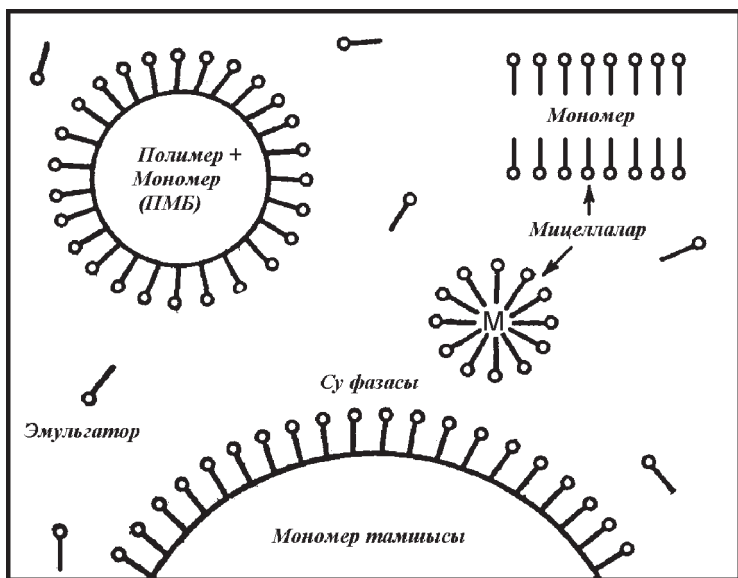
де, сүзу арқылы тез бөлініп алынады. Бұл тәсілдің артықшылығы бөлінген жылуды жүйеден оңай шығаруға болады. Кемшілігі - ерітіндіні дайындауға, реакциялық жүйеден бөліп алуға және оны қайтадан тазартуға едәуір күш жұмсалады. Оның үстіне бұл алынған полимерді жуу және кептіру керек. Бұл тәсіл бойынша полимерлену аяғына дейін жүрмейді. Сондықтан түзілген полимердің молекулалық массасы онша жоғары болмайды.

Эмульсияда полимерлеу – өнеркәсіпте ең көп қолданылатын тәсіл. Эмульсиялық полимерлеу үшін мономер, су, инициатор, эмульгатор және ортаның рН реттеуші әр түрлі үстеме қосылыстар керек. Инициатор есебінде көп жағдайда тотығу-тотықсыздану жүйелері қолданылады. Дисперстік орта ретінде су пайдаланылады, себебі суда мономер ерімейді не өте нашар ериді. Эмульсияны тұрақтандыру үшін эмульгаторлар алынады. Көбіне эмульгатор қызметін беттік активті заттар атқарады, олардың ерітіндідегі концентрациясы біршама жоғары болғанда мицелла түзіледі. Мономер мицеллада жартылай ериді және біразы жүйеде үлкен тамшы (диаметрі 10^{-4} см) түрінде болады. Әр тамшы эмульгатормен тұрақталған. Жүйедегі мицелла саны тамшы санынан 10^8 есе көп. Инициатор су фазасында болады. Тамшыда іс жүзінде полимерлену жүрмейді, себебі инициатор тек су фазасында ғана ериді, ал иницирлеуші радикалдардың тамшымен соқтығысу мүмкіндігі мицеллаға қарағанда төмен.

Эмульсиялық полимерленудің сызбанұсқасы 3.10-суретте келтірілген. Жүйе үш типті бөлшектерден тұрады: мономер тамшылары, полимерлену жүрмейтін активті емес мицеллалар және полимерлену жүретін активті мицеллалар. Эмульгатор молекуласы о— символымен белгіленген, яғни полярлы және полярсыз ұштарын көрсету үшін.

Полимерлену үдерісі тек қана мономердің концентрациясы жоғарырақ мицелланың ішінде жүреді, радикалдар су фазасынан мицеллаларға өтеді де, тізбек өсу реакциясын иницирлейді. Мицелладағы мономер полимерге айналған сайын оның концентрациясы алғашында су фазасындағы, одан соң мономер тамшыларының есесінен толықтырылып тұрады. Түзілген полимер өз мономерінде ісініп, мицелланың көлемі ұлғаяды.

Полимерлену үдерісі жүрген сайын активті мицеллалардың мөлшері артып, біртіндеп ерітіндіден эмульгатор молекулаларын өзіне тартып алады, сөйтіп эмульгатордың концентрациясы критикалық мицелла түзу концентрациясынан (КМК) төмендейді. Егер эмульгатор концентрациясы КМК мәнінен төмен болса, активті емес мицеллалар тұрақсыз болып, ерітіндіге өтеді. Полимерлену дәрежесі 2-15%-ға



3.10-сурет. Эмульсиялық полимерленуші жүйенің сызбанұсқасы

жеткенде активті мицеллалардың мөлшері бастапқы мицеллалардың мөлшерінен едәуір көп болады. Оларды мицелла деуге болмайды, дұрыс айтсақ, бұлар өз мономерінде ісінген полимер, яғни полимерлі-мономерлі бөлшектер (ПМБ). Инициатормен активтелмеген мицеллалар ыдырайды, ал эмульгаторды түгелімен полимер сіңіреді. Конверсия 50-80%-ға жеткенде мономер тамшылары түгелдей жойылады, полимер бөлшектерінде реакцияға түсіп үлгермеген мономер болады және реакция барысында барлық мономер полимерге айналады.

Полимерлену үдерісі тек қана мономердің концентрациясы жоғарырақ мицелланың ішінде жүреді, радикалдар су фазасынан мицеллаларға өтеді де, мицеллалар және кейін түзілген полимер бөлшектері радикалдарды ұстайтын өте тиімді тор болып табылады. Макрорадикалдар бөлшектерден су фазасына өте алмайды, себебі, полимер суда ерімейді. Мұндай механизм өсіп келе жатқан радикалдар концентрациясының көбеюіне себепші болады, сондықтан да реакция жылдамдығы басқа полимерлену тәсілдеріне қарағанда жоғары. Тәсілдің артықшылығы жүйеден жылуды бөліп алу оңай, үдерісті төмен температурада жүргізуге болады, полимерлердің молекулалық массасы үлкен, ал кемшілігі – түзілген өнімді эмульгатордан тазалау керек.

Суспензияда полимерлеу мономердің судағы эмульсиясын алуға негізделген, бірақ мұнда түзілетін тамшылар ірірек (0,1 ден 0,5 мм дейін) болады. Бұл эмульсия тамшылары суда еритін полимерлермен тұрақтандырылады. Инициатор есебінде көбіне мономер тамшыларында еритін органикалық пероксидтер қолданылады. Тұрақтандырғыш ретінде поливинил спирті, желатин алынады. Сонда суда ірі полимер суспензиясы пайда болады. Әр тамшыдағы полимерленуді микроблоктағы полимерлену деп қарауға болады. Бұл тәсілмен алынған полимер түйіршік түрінде қалыптасады, түйіршіктердің мөлшерін реттеуге болады. Бұл тәсілмен ион алмастырғыш шайырларды алады.

3.2 Поликонденсациялау

Поликонденсациялау деп көп функционалды қосылыстардың функционалды топтарының әрекеттесуінен жоғары молекулалық қосылыстар түзілу реакцияларын айтады. Түзілген макромолекулалардың соңында әрқашанда функционалдық топтар болады. Поликонденсациялау кезінде көп жағдайда төмен молекулалық қосалқы заттар бөлінеді. Сондықтан бұл реакция кезінде түзілетін полимерлік буындардың құрамы бастапқы мономерлердің құрамынан өзгеше болады. Іс жүзінде төмен молекулалық қосылыстар бөлінбей жүретін реакциялар да кездеседі, бірақ реакцияның барлық жүру заңдылықтары поликонденсациялауға тән.

Поликонденсациялау мономерлері ретінде екі немесе одан да көп функционалды топтары (OH, OR, NH₂, Cl, COOH, COOR, COCl, SiOH, SiOR) бар қосылыстар қолданылады.

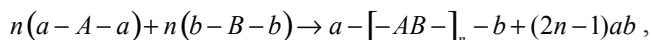
Функционалдық топ деп мономердің реакциялық қабілеті бар бір бөлігін айтады және ол топ қосылыстардың қандай класына жататынын көрсетеді. Функционалдық топ мономердің химиялық реакциядағы бағытын көрсетеді және оның реакциялық орталығын анықтаған жөн. Реакциялық орталық деп химиялық әрекеттесуге тікелей қатысатын молекуланың активті бөлігі (көп жағдайда атомдардың біреуі). Реакциялық орталықтардың әрекеттесуінің нәтижесінде полимердің буындарының арасында байланыс түзіледі: –OH, –NH₂, –N=C=O функционал топтарының реакциялық орталықтары –NH₂ тобында сутегі атомы, –OH тобында сутегі атомы, –N=C=O тобында азот атомы болады. Бірақ әр түрлі шарттарға және реакцияларға байланысты бір функционалды топтың реакциялық орталығы әр түрлі болуы мүмкін. –COOH функционал тобында нейтралдау

реакциясында сутегі атомы, ал этерификациялау реакциясында оттегі мен сутегі реакциялық орталық болады.

Өнеркәсіп пен зертханалық тәжірибеде поликонденсациялау синтезінде көп қолданылатын мономер құрамындағы функционалдық топтар және поликонденсациялану нәтижесінде түзілген полимерлер 3.11-кестеде келтірілген.

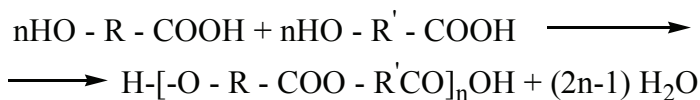
Поликонденсациялау әдісі бойынша полимер синтездеу үшін әр түрлі химиялық реакциялар қолданылады. Оларға мыналар жатады: этерификациялау, амидтеу, уретандардың түзілуі, ароматтық орын басу және т.б. Поликонденсациялану екі түрлі функционалдық топтардың әрекеттесуінен жүреді.

Жалпы түрде бифункционалды мономерлердің поликонденсациялану реакциясы мына теңдеумен өрнектеледі:

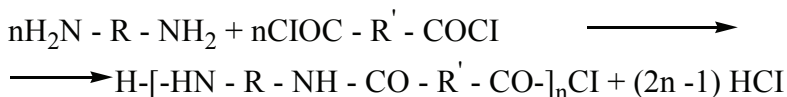


мұндағы $a-A-a$, $b-B-b$ бастапқы мономерлер, a және b – функционалды топтар, ab – бөлінетін төмен молекулалық қосалқы зат.

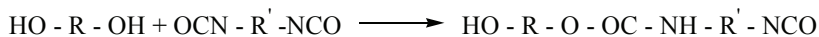
Мысал ретінде полиэтерификациялау реакциясын қарастырайық:



полиамидтеу реакциясы:



және т.б. Кейбір жағдайда төмен молекулалық қосалқы заттар бөлінбейді. Бұл жағдай, мысалы, гликольдер мен диизоцианаттардан полиуретандар синтездегенде байқалады:



Мұндай үдерістерді жоғарыда келтірілгендей сатылап полимерлеу немесе полиқосылу реакциялары деп те атайды.

3.11- кесте. Поликонденсациялық синтездеуде қолданылатын мономерлер құрамына кіретін кейбір функционалдық топтар

Функционалдық топтар		Қосалқы бөлінетін төмен молекулалық қосылыстар	Буынаралық полимерлік байланыс	Түзілетін қосылыстар
бірінші	екінші			
1	2	3	4	5
- OH	HOOC -	H ₂ O	- OOC -	Күрделі полиэфирлер
- OH	ROOC-	RON	- OOC -	- // -
- OH	ClOC-	HCl	- OOC-	- // -
- OH	HO-	H ₂ O	- O -	- // -
- OH	Cl -	HCl	- O -	- // -
- NH ₂	HOOC -	H ₂ O	- NHCO -	Полиамид
- NH ₂	ClCO -	HCl	- NHCO -	- // -
- NH ₂	ClOCO -	HCl	- NHCO -	Полиуретан
- NH ₂	Cl -	HCl	-NH -	Полиамин
- NH ₂	O=C=N-	-	- NHCONH -	Поликарбоамид
- OH	O=C=N-	-	- OOCNH -	Полиуретан
- COOH	O=C=N-	CO ₂	- OCNH-	Полиамид
- COOH	HOOC -	H ₂ O	- OCOO -	Полиангидрид
- NH ₂	O=CH-	H ₂ O	- N=CN -	Полимерлі шифф негіздері

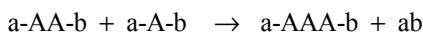
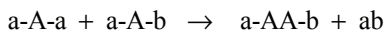
1	2	3	4	5
		HCl		- // -
		H ₂ O		- // -
		H ₂ O		Фенолформальдегид шайыры
ONa	Cl (Ar-SO ₂)	NaCl	- O-Ar-SO ₂	Ароматты полисульфон
- SH	CH ₂ =CH -	-	-S-CH ₂ -CH ₂ -	Полисульфид
R-Cl	Na- S - Na	NaCl	- R - S -	»
		H ₂ O		Полисилоксан
- NH ₂		H ₂ O		Полиимид
- NH ₂ - OH	ClOC -	H ₂ O HCl		Полибензоказол
		H ₂ O		Полибензимидазопироллон

1	2	3	4	5
$>\text{CO} - \text{OH}$	MeCl_2	HCl	$\begin{array}{c} \text{—O—} \quad \text{O—} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Me} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{=O} \quad \text{O=} \end{array}$	Координация- лық полимер

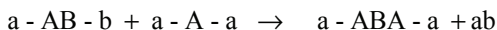
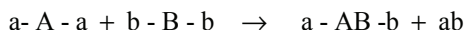
3.2.1 Поликонденсациялану үдерістерінің жіктелуі

1. Түзілген полимерлердің құрылымына қарай поликонденсациялану сызықты және торланған (үш өлшемді) деп бөлінеді.

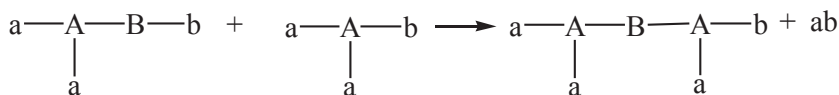
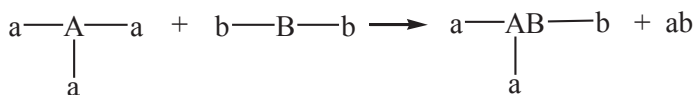
Егер поликонденсациялауға тек бифункционал топтары бар мономерлер қатысса, онда сызықты макромолекула түзіледі. Мұны *сызықты поликонденсациялау* дейді



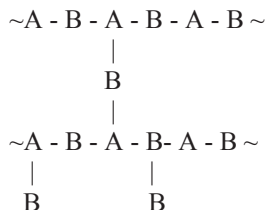
немесе



Егер поликонденсациялауға үш немесе одан да көп функционал топтары бар мономерлер қатысса, одан алдымен тармақталған, содан кейін торланған макромолекула түзіледі. Мұны *тармақталған* немесе *торланған поликонденсациялау* деп атайды.

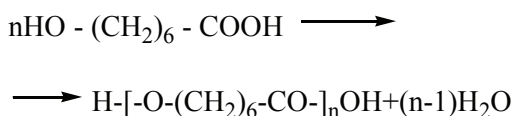


Реакция осылай жалғаса береді, соңғы өнім үш өлшемді тор түзіледі:

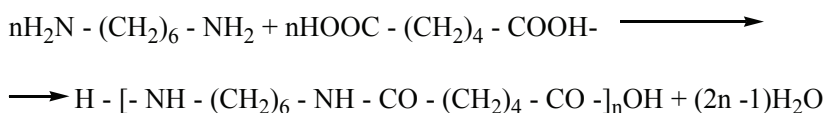


2. Мономерлердің табиғатына байланысты гомополиконденсациялау және гетерополиконденсациялау деп екіге бөледі.

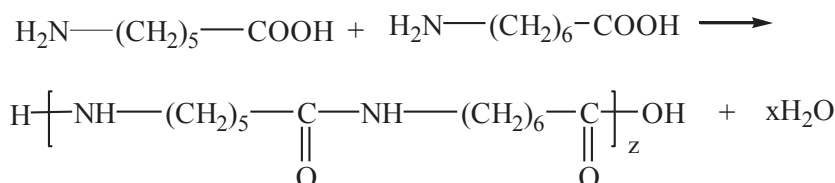
Егер поликонденсациялауға әр түрлі функционалды тобы бар біртекті мономер қатысса, оны *гомополиконденсациялау* деп атайды:



Егер реакция екі типті мономерлердің функционал топтарының бір-бірімен әрекеттесуі арқылы жүрсе, оны *гетерополиконденсациялау* дейді. Мысалы, гексаметилендиамин мен адипин қышқылынан полигексаметиленадипамидтің алынуы:



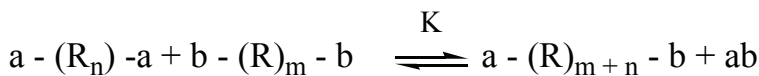
Поликонденсациялауға екі немесе одан да көп бір тектес мономерлер қатысса, оны сополиконденсациялау дейді. Мысалы, аминкапрон және аминэнант қышқылдарының поликонденсациялануы:



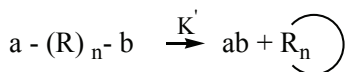
3.2.2 Поликонденсацияланудың термодинамикалық мүмкіндігі

Поликонденсациялану кезінде сызықтық макромолекуламен қатар, қосалқы өнім ретінде төмен молекулалық циклді қосылыстар да түзіледі. Сондықтан поликонденсациялау термодинамикасында екі типті тепе-теңдік қарастырылады:

1) Түзілген сызықты конденсациялану өнімдері мен реакция нәтижесінде бөлініп шығатын төмен молекулалық қосылыстар қатынасы:



2) поликонденсациялауда түзілген сызықты және циклді өнімдердің қатынасы, олардың ара қатынасы тепе-теңдік константасымен анықталады:



K' мәні сызықтық және циклді өнімдердің термодинамикалық потенциалдарының айырымымен анықталады:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K'$$

мұндағы ΔG^0 , ΔH^0 және ΔS^0 стандартты Гиббс энергиясы, энтальпия және энтропия потенциалдардың айырымы.

Түзілуі мүмкін әрбір циклді өнім өзіне тән тепе-теңдік константамен K_i сипатталады, оны былай келтіруге болады:

$$K_i = \frac{1}{[M_i]}$$

Мұнда әрбір циклді өнімнің тепе-теңдік константасы поликонденсациялану өнімдерінің жиынтық концентрациясына байланысты емес. Сондықтан ерітіндіні сұйылтқанда, циклді өнімдерінің мөлшері артады да, өте сұйытылған ерітіндіде негізінен поликонденсациялық циклді өнім алынады.

Жоғарыда келтірілген сызықтық полимер алу тепе-теңдігін қарастырайық. Бұл тепе-теңдіктің константасы K мына теңдеумен анықталады:

$$K = \frac{[a - R - b][ab]}{[a - R - a][b - R - b]}$$

Ал K Гиббс энергиясымен былай байланысқан:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Тепе-теңдік константасының абсолют шамасына байланысты поликонденсациялану қайтымды (тепе-теңдікті) және қайтымсыз (тепе-теңдіксіз) болып бөлінеді. Егер $K=10^{-2}$ болса, онда реакция қайтымды деп, ал $K>10^3$ болса, онда қайтымсыз деп аталады. 3.12-кестеде тәжірибелік маңызы бар бірнеше реакциялардың тепе-теңдік константаларының мәні келтірілген.

3.12-кесте. Кейбір поликонденсациялық реакциялардың тепе-теңдік константаларының мәні

Поликонденсациялану	Мономерлер	К
Қайтымсыз реакциялар		
Полиэтерификациялау	Фенол-бензилхлорид (үлгі ретінде алынған жүйе)	4260
Полиамидтеу	Тетраминдер-ароматты тетра-карбон қышқылдарының диангидридтері	$10^{15} - 10^{25}$
--	Диаминдер-ароматты дикарбон қышқылдарының дихлорангидридтері	10^{15}
Қайтымды реакциялар		
Полиэтерификациялау	Пентаметиленгликоль - адипин қышқылы	6,0
Полиамидтеу	ω –аминоундекан қышқылы	8,9

Қайтымды үдерістер кезінде конденсациялау өнімдері мен бөлінетін қосалқы заттардың арасында тепе-теңдік тез орнайды. Сондықтан реакцияны соңына дейін жүргізіп, жоғары молекулалық өнім алу үшін жүйеден қосалқы затты үнемі бөліп алу қажет.

3.2.3 Поликонденсациялану механизмі

Қайтымды поликонденсациялану реакциялары кеңінен зерттелген және олар көп жылдар бойы өнеркәсіпте жиі қолданылады. Ал қайтымсыз поликонденсациялану жаңа үдерістер қатарына жатады, негізгі заңдылықтары зерттелу үстінде. Сондықтан біз қайтымды поликонденсациялану реакцияларын қарастырамыз.

Поликонденсациялану механизмін қарастырғанда, функционал топтарының реакциялық қабілеттігі молекуланың мөлшеріне және реакциялық ортаның тұтқырлығына байланысты емес деп жорамалданады. Бұл жорамал конденсациялау реакцияларының кинетикасын біртұтас жылдамдық константасымен белгілеуге және барлық молекулалардың концентрациясын функционалды топтардың концентрациясымен ауыстыруға мүмкіндік береді. Сызықтық

поликонденсациялану жылдамдығы бір функционал тобының (C_a немесе C_b) концентрациясының өзгерісімен анықталады.

$$\frac{d[C_a]}{dt} = -\frac{d[C_b]}{dt} = k_1 [C_{kat}][C_a][C_b] = k[C_a][C_b] \quad (3.37)$$

мұндағы $[C_{kat}]$ - катализатордың концентрациясы, ол үдіріс барысында тұрақты. $[C_a] = [C_b] = [C]$ деп, мына теңдеуді алуға болады:

$$-\frac{dC}{dt} = k[C]^2 \quad (3.38)$$

Поликонденсациялану катализаторлары ретінде монофункционалды қосылыстарға қолданылатын заттар пайдаланылады. Мысалы, полиэтерификациялауда катализатор рөлін минерал қышқылдар, сульфокышқылдар, қышқыл тұздар және т.б. атқарады.

(3.38)-теңдеуді интегралдап, кейбір өзгерістер жүргізсе, мономер концентрациясын түрлену тереңдігімен байланыстыратын теңдеу шығады:

$$kt[C_0] = \frac{q}{1-q} \quad (3.39)$$

мұндағы $q = \frac{[C_0] - [C]}{C_0}$ - түрлену тереңдігі немесе аяқталу дәрежесі,

(C_0) және (C) функционалды топтардың бастапқы және соңғы концентрациялары. Бұл теңдеу (3.39) қайтымсыз реакцияларға тән, оны қайтымды реакциялардың тек бастапқы кезеңінде ғана қолдануға болады.

Қайтымды және қайтымсыз реакциялардың кинетикалық сипаттамаларының бір-бірінен едәуір айырмашылықтары бар. Қайтымды реакциялардың жылдамдықтары төмен ($k=10^{-3} - 10^{-5}$ л/моль·сек), активтену энергиясы жоғары (80-120 кДж/моль) болып келеді. Олар экзо- және эндотермиялық болуы мүмкін. Қайтымсыз поликонденсациялану реакцияларының жылдамдықтары жоғары ($k=10^5$ л/моль·сек) және активтену энергиясы төмен (8-40 кДж/моль). Бұл үдерістердің экзотермиялығы жоғары.

Түзілетін полимерлердің орташа поликонденсациялану дәрежесі $\bar{P}_n$ мына өрнекпен анықталады:

$$\bar{P}_n = \frac{[C_0]}{[C]} = \frac{1}{1-q} = 1 + k[C_0]t \quad (3.40)$$

Теңдеу бойынша $\bar{P}$ уақытқа байланысты сызықты өзгереді. Бұл тәуелділік 3.11–суретте көрсетілген.

Осы суреттен жоғары молекулалық өнім түрлену дәрежесі тек $q=0,95$ болғанда ғана түзілетінін көруге болады. Түрлену дәрежесі одан кем болса, тек олигомер түзіледі.

(3.40) теңдеуден поликонденсациялану дәрежесінің $\bar{P}$ шекті мәні q өскен сайын арта беретінін көрініп тұр. Бірақ іс жүзінде $\bar{P} = 10^3$ болуы өте қиын. Оның бір себебі, бастапқы қоспада функционал топтарының концентрациясы бірдей емес. Бұл жағдайда поликонденсациялану дәрежесінің шекті мәні былай анықталады:

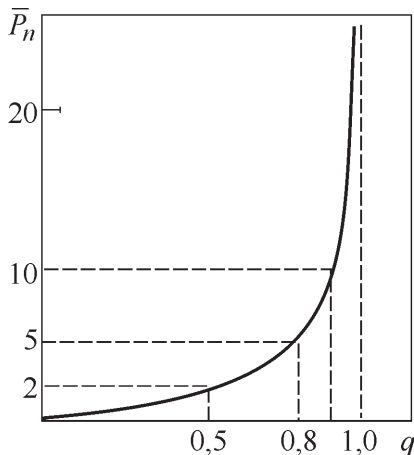
$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (3.41)$$

мұндағы:

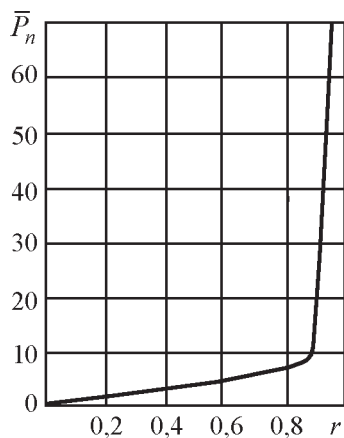
$$r = \frac{C_a^0}{C_b^0} \quad (3.42)$$

Функционал топтары концентрациясының қатынасы, оны эквиваленттік коэффициент дейді. Поликонденсациялану дәрежесінің шекті мәнінің r -ге тәуелділігі 3.12-суретте көрсетілген. Бұл сурет бойынша жоғары молекулалық өнім алу үшін қоспаның құрамы стехиометрлікке жақын болу керек, мысалы $r=0.91$ болса $P_n=10$, $r=0,99$ болса $P_n=100$, $r=0,999$ болса $P_n=1000$ болады. Поликонденсациялану дәрежесінің төмен болуының тағы бір себебі, – реакциялық ортада монофункционалды заттардың болуы. Олар өсіп келе жатқан тізбекпен әрекеттескенде, реакциялық қабілеттігі жоқ қосылыстар түзіледі.

Монофункционалды қосылыстар қосалқы реакциялардың нәтижесінде түзілуі де мүмкін. Кейде полимердің молекулалық массасын реттеу үшін реакциялық ортаға монофункционалды қосылыстардың аздаған мөлшерін әдейі қосады. Бұл жағдайда оларды молекулалық массаның стабилизаторы деп атайды.

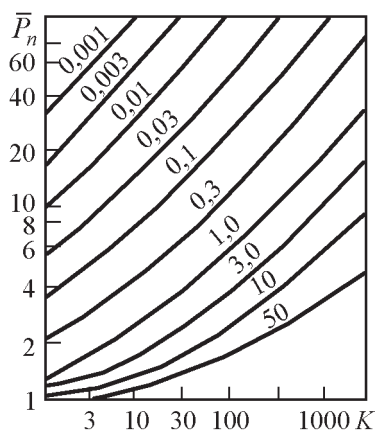


3.11-сурет. Поликонденсациялау дәрежесі мен түрлену тереңдігінің (q) уақытқа тәуелділігі



3.12-сурет.

Поликонденсациялау дәрежесінің эквиваленттік коэффициентке тәуелділігі



3.13-сурет. Поликонденсациялау дәрежесінің бөлініп шығатын төмен молекулалық заттардың әртүрлі мөлшерінде тепе-теңдік константасына тәуелділігі - (бөлінетін төмен молекулалық - заттың мөлшері қисықтарда - көрсетілген)

Сызықтық қайтымды поликонденсациялану кезінде молекулалық массаның өсуінің шектелуінің тағы бір себебі реакцияның тепе-теңдік сипаты және бөлініп шығатын қосалқы заттардың әсерінен түзілген макромолекуланың ыдырауы болып есептеледі. Қайтымды поликонденсациялану үдерісі үшін поликонденсациялану дәрежесі термодинамикалық факторлармен, атап айтқанда, поликонденсациялық тепе-теңдік константасымен және бөлініп шығатын төмен молекулалық қосылыстардың тепе-теңдік концентрациясымен анықталады:

$$P_n = \sqrt{\frac{K}{n_a}} \quad (3.43)$$

мұндағы K – поликонденсациялану тепе-теңдік константасы, оның мәні былай анықталады:

$$K = \frac{n_2 n_a}{n_1 n_1} = \frac{n_3 n_a}{n_2 n_1} = \dots = \frac{n_n n_a}{n_{n-1} n_1}, \quad (3.44)$$

мұндағы $n_1, n_2, \dots, n_n$ және n_a мономердің, димердің, n -мердің және

реакциялық ортадағы төмен молекулалық қосылыстардың мольдік үлесі. Поликонденсациялау дәрежесінің тепе-теңдік константасына және төмен молекулалық заттардың мөлшеріне тәуелділігі 3.13-суретте көрсетілген. Келтірілген (3.43) теңдеу және 3.13-сурет бойынша молекулалық массаның жоғары мәніне жету үшін төмен молекулалық заттарды реакциялық ортадан мұқият бөліп тұру қажет.

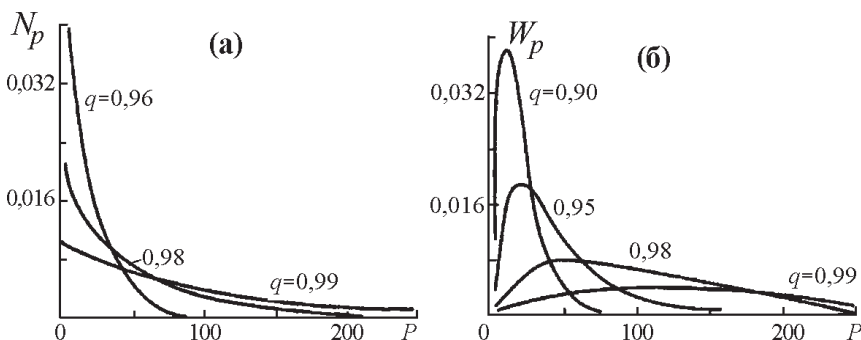
Қайтымды да, қайтымсыз поликонденсациялану да молекулалық массасы әртекті өнім береді. Таралу функциясын статистикалық қорытындылау екі жорамалға негізделген: 1) функционал топтарының реакциялық қабілеттігі молекула ұзындығына байланысты емес, 2) фракциялық құрам өзгергенде макромолекулада тек араласу энтропиясы өзгереді. Тізбекаралық алмасу реакциялары есепке алынбайды. Осы жорамалдарды еске ала отырып, “ең ықтимал таралу” теңдеуін табуға болады:

$$N_p = q^{p-1}(1-q) \quad (3.45)$$

немесе

$$W_p = pq^{p-1}(1-q)^2 \quad (3.46)$$

мұндағы N_p – фракцияның сандық, ал W_p – массалық үлесі, p – поликонденсациялану дәрежесі, q – түрлену тереңдігі, ол әрекеттескен функционалды топтардың олардың бастапқы санына қатынасымен анықталады. 3.14-суретте молекулалық масса бойынша таралу функциясының теориялық қисықтарының q -дың мәніне тәуелділігі көрсетілген. Таралу қисықтары түрлену тереңдігі артқан сайын түзілген полимердің полидисперсті болатынын дәлелдеп тұр.



3.14-сурет. Әртүрлі аяқталу дәрежесіне сәйкес полимерлердің сандық (а) және массалық (б) таралуының полимерлену дәрежесіне тәуелділігі

3.2.4 Поликонденсациялану реакциясына әртүрлі факторлардың әсері

Мономер концентрациясының әсері. Тепе-теңдік константасы мономер концентрациясына тәуелді емес. Егер реакцияны тепе-теңдік күйге жеткізсе, онда полимердің молекулалық массасы да мономердің концентрациясына тәуелді болмайды. Поликонденсациялану жылдамдығы әрекеттесуші заттар концентрациясына пропорционал. Сондықтан мономер концентрациясы артқанда тепе-теңдік күйге жететін уақыт қысқарады, яғни молекулалық массасы максимал полимер алынады.

Температураның әсері. Поликонденсациялану реакциясының жылдамдығы температура өскен сайын артады. Температура полимердің молекулалық массасына өте аз әсер етеді. Алайда, температура артқанда жүйенің тепе-теңдік күйге жетуі жылдамдайды. Сонымен қатар температура өскен сайын қосалқы заттарды жүйеден бөлу жеңілдейді. Бұл тепе-теңдікті ығыстырады, сонда түзілетін полимердің молекулалық массасы артады.

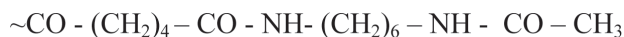
Катализатордың әсері. Егер поликонденсациялану тепе-теңдікке жеткенше аяқталса, онда катализатор реакция өнімінің молекулалық массасына әсер етпейді. Катализатор реакция жылдамдығын арттыра отырып, жүйені тепе-теңдікке жақындатады. Егер K мәні үлкен болса, катализатор реакцияның жылдамдығын арттырады. Осыдан полимердің молекулалық массасы да өседі.

Мономерлер қатынасының әсері. Поликонденсациялану кезінде мономерлер қатынасының рөлі айрықша. Оның себебі бір мономердің бір түрлі функционал топтары түгелдей реакцияға қатысып, артық қалған екінші мономердің функционал топтары реакцияға түспейді. Сондықтан тереңірек поликонденсациялану үшін мономерлер эквивалентті мөлшерде алынады. Бұл қағиданы *функционал топтардың эквивалентсіздік ережесі* деп атайды. Егер реакцияның аяқталу дәрежесі бірге жақындаса, мына өрнекті аламыз:

$$P = \frac{1 + [M_1]/[M_2]}{1 - [M_1]/[M_2]} \quad (3.47)$$

мұндағы $[M_1]$ және $[M_2]$ – функционал топтардың концентрациясы. Теңдеуден $[M_1]/[M_2] \rightarrow 1$ болса $P \rightarrow \infty$ байқаймыз. Егер бір мономер екіншісінен тек қана 1%-ға артық болса, онда $P=200$.

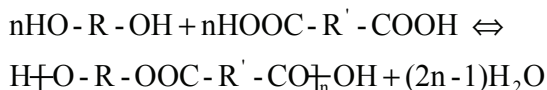
Монофункционалды заттардың қатысуы. Полимерлену дәрежесінің төмендеуінің тағы бір себебі жүйеде монофункционалды заттардың болуы. Ол зат мономердің функционал тобының бірімен әрекеттесіп, активсіздендіруі мүмкін. Кей жағдайда монофункционалды заттарды жүйеге түзілетін полимердің молекуласын реттеу үшін арнайы қосады. Мысалы, полиамидтерді синтездеуде сірке қышқылын қосса, ол соңғы буындағы амин тобымен реакцияға түседі:


$$\overline{P} = \frac{1}{N} \quad (3.48)$$

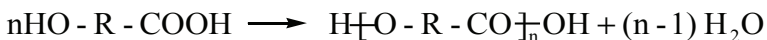
3.2.5 Поликонденсациялық полимерлерді алу мысалдары

$$n\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}-\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$$
$$\begin{aligned} n\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH} + n\text{H}_2\text{N} - \text{R}' - \text{NH}_2 &\rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons n\text{HO} \left[\text{OC} - \text{R} - \text{CONH} - \text{R}' - \text{NH} \right]_n \text{H} + (2n-1)\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} n\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO} + n\text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH} &\rightleftharpoons \\ &\rightleftharpoons \left[\text{HN}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO} \right]_n + n\text{CO}_2 \end{aligned}$$

Полиэфирлерді синтездеу: Дикарбон қышқылдары мен диолдардың әрекеттесуі:



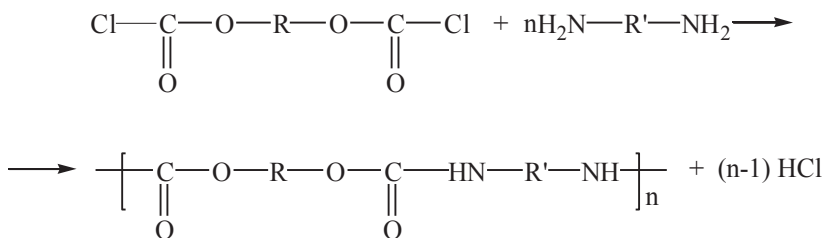
ω-оксиқышқылдарды гомополиконденсациялау:



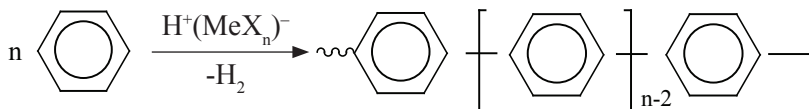
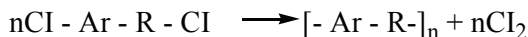
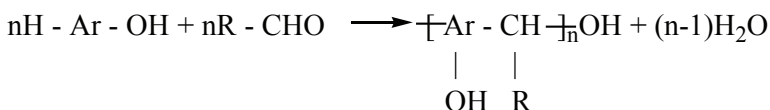
Диолдарды гомополиконденциялау арқылы жай полиэфир алу:



Полиуретанды синтездеу. Гликольдің дихлор көмір қышқылы мен диаминдер арасындағы реакция:



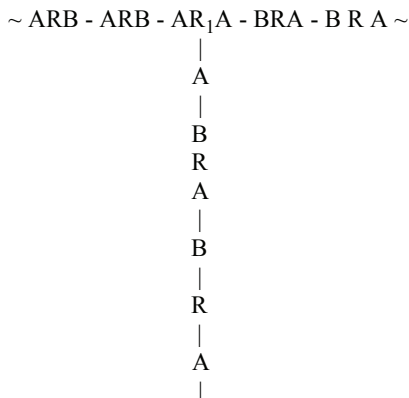
Полиаликенфенилендер мен полифенилендерді синтездеу. Бұл реакцияларды сызбанұсқа түрінде былай келтіруге болады:



Бірінші реакция арқылы фенолформальдегид полимері, ал екінші реакция бойынша полиалкиленфенилендер алынады. Соңғы реакцияның нәтижесінде полифенилендер түзіледі.

3.2.6 Үш өлшемді поликонденсациялану

Егер поликонденсациялану реакциясына қатысатын мономерлердің реакциялық қабілеті бар функционалдық топтарының саны екіден жоғары болса, тармақталған немесе торланған полимер түзіледі. Тармақталған полимерлер екі функционалды ARB мономерлердің үш функционалды ($f=3$) мономермен A_3R сополиконденсациялануға түскенде түзіледі:



Тармақталған полимердің молекулалық-массалық сипаттамаларын статистикалық әдіспен оңай көрсетуге болады. Мысалы, полидисперстік параметрі мына теңдеумен анықталады:

$$\frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n} = 1 + \frac{frq}{(frq + 1 - rq)^2}, \quad (3.49)$$

мұнда f – мономердің функционалдығы, q – аяқталу дәрежесі. Бұл теңдеудегі тармақталған полимерлердің сызықтық полимерлерге қарағанда полидисперстігі төмендеу. Егер $q \rightarrow 1$ және $r \rightarrow 1$ болғанда теңдеу жеңіл түрге көшеді:

$$\frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n} = 1 + \frac{1}{f}, \quad (3.50)$$

Полидисперстік параметр сызықтық полимер үшін $q \rightarrow 1$ ұмтылғанда екіге тең. Ал АВВ мономері екі, үш немесе төрт функционалды мономерлермен сополиконденсацияланғанда $\overline{P}_w / \overline{P}_n$ мәні 1,5; 1,33; 1,25 сәйкес тең болады.

Үш өлшемді полимерлер екі бифункционалды мономерлер АРА және BR_1B үш немесе одан да көп функционалды R_2B_f

мономерлермен сополиконденсациялануға түседі. Үш өлшемді поликонденсациялаудың ерекше белгісі – полимердің аққыштығы жоғалып, жүйенің күрт гель түріне ауысуы. Гель еріткіштерде ерімейді, жүйеде полимер молекулалары бір-бірімен қосылып, үлкен бір макромолекула түзіледі. Гель түзу нүктесінен кейін де поликонденсациялауды жүргізе берсек, жүйедегі кіші молекулалар да қосылып, гельдің саны ұлғаяды. Гель түзуде полимердің физикалық күйі күрт өзгереді, тұтқырлығы жоғарылайды. Реакция біткенде қатты және балқымайтын материал алынады.

Үш өлшемді тордың түзіліп, полимердің гельге ауысу кезіндегі реакцияның аяқталу дәрежесі гель түзілу нүктесі q_r деп аталады. Нақты жүйе үшін q_r мәнін анықтау маңызды. Гель түзу нүктесін анықтау әдісін алғаш рет Карозерс көрсеткен. Ол мономердің орташа функционалдығы f_{op} деген ұғым енгізді:

$$f_{op} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad (3.51)$$

мұндағы N_i – функционалдығы f_i – мономер молекулаларының жалпы саны, $\sum N_i$ – мономер молекулаларының жалпы саны, $\sum N_i f_i$ – поликонденсациялану реакциясына қатысатын функционалдық топтардың жалпы саны.

Поликонденсациялауға қатысатын мономерлердің функционалдық топтары эквивольдік қатынаста болса, гель түзу мен реакцияның аяқталу дәрежесі арасындағы байланыс Карозерс теңдеуімен анықталады:

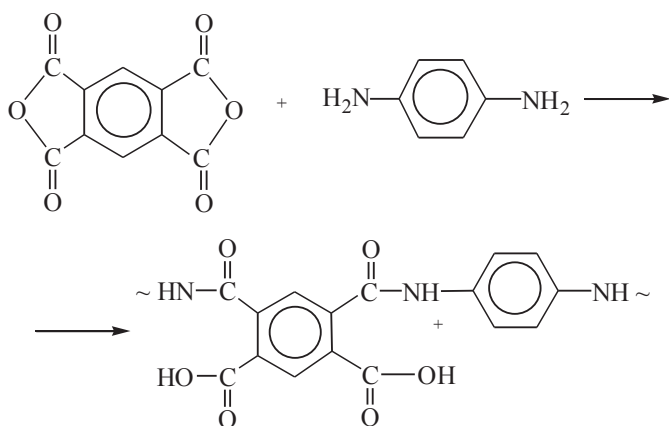
$$q = \frac{2}{f_{op}} - \frac{2}{\bar{P}_n f_{op}} \quad (3.52)$$

Егер $\bar{P}_n \rightarrow \infty$, онда $q_r = \frac{2}{f_{op}}$. Нақты мысал келтірсек, глицерин (1)

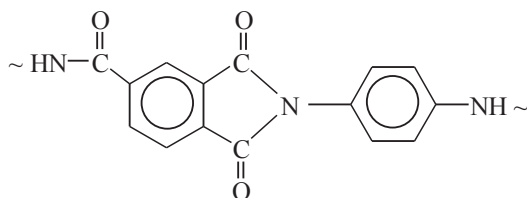
мен фталъ қышқылы (2) поликонденсацияланғанда $f_1=3$, $f_2=2$ тең. Функционал топтары эквивольдік қатынаста реакцияға түскенде, 2 моль глицерин және 3 моль фталъ қышқылы реакцияға түсуі керек. Сонда реагенттердің 5 молине 12 функционалдық топ сай. Олай болса $f_{op} = 12/5 = 2,4$. Соңғы теңдеуді пайдалансақ $q_r = 0,833$.

Үш өлшемді поликонденсациялану көп жағдайда 2 сатыда жүреді. Бірінші сатыда балқитын немесе еритін жоғары молекулалық сызықтық полимер алады, содан кейін ол полимерді тігу арқылы үш өлшемді ерімейтін өнімге айналдырады. Екінші сатыны қабықша, талшық және т.б. даяр өнім шығарумен бірге жүргізеді. Мысал ретінде пиромеллит

диангидридi мен п-фенилендиаминдi поликонденсациялану аркылы полипиромеллитимид алу жолын қарастырайық. Бірінші сатыда ерігіш, жоғары молекулалық полиамидоқышқыл түзіледі:



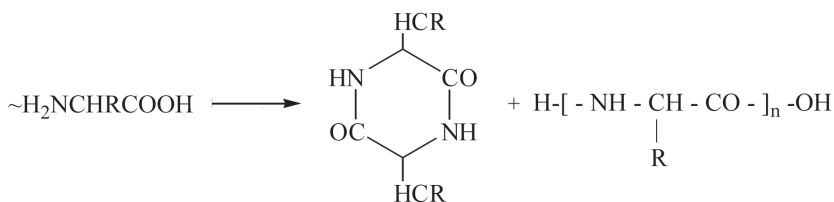
Ары қарай, сызықты полимер ерітіндісінен қабықша немесе талшық алады, сонан кейін қатты фазада жоғары температурада екінші сатысын жүргізеді:



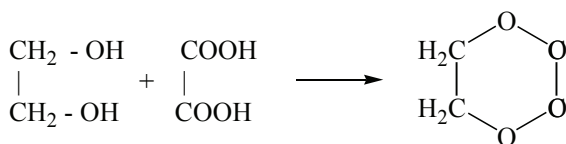
Алынған полимидтің ыдырау температурасы 400⁰С жоғары.

3.2.7 Поликонденсациялаудағы қосалқы реакциялар

Поликонденсациялану кезінде жүретін қосалқы реакцияларға циклдеу реакциясын жатқызуға болады. Сондықтан полимерлерді синтездегенде молекулааралық конденсациялану жүрмеу үшін мономерлерді мұқият таңдау керек. Мысалы, циклдену жүрмеу үшін мономердің реакцияға қабілетті топтары бір-бірінен бірнеше көміртегі атомдарымен бөліну керек. Бұл талаптарды мына мысалдардан көруге болады. α-аминқышқылдарын қыздырғанда төмен молекулалы пептидтермен бірге дикетопиперазандар түзіледі:



β -аминқышқылдарын қыздырғанда, ішкі молекулалық реакциялар жүріп, аммиак бөлінеді және қанықпаған туындылар пайда болады, γ және δ -аминқышқылдардан полимер түзілмейді, тұрақты бес- және алтымүшелі лактамдар түзіледі. ω -аминқышқылдар, мысалы, дикарбон қышқылымен гликолді немесе диаминді конденсациялағанда да түзіледі:



Поликонденсациялану үдерісі көп жағдайда жоғары температурада өтеді, соның салдарынан әртүрлі қосалқы реакциялар жүруі мүмкін. Сонымен қатар қосалқы өнімдер кейбір мономерлер түзілген полимермен реакцияға түседі. Бұл кезде деструкциялану үдерістері жүріп, полимердің молекулалық массасы төмендейді.

3.2.8 Поликонденсациялануды жүргізу тәсілдері

Сызықтық поликонденсациялануды балқымада, ерітіндіде, фазалар шекарасында және қатты немесе газ күйде жүргізеді. *Балқымада* поликонденсациялау 200-300°C температурада инертті газ атмосферасында жүргізіледі. Үдерістің соңында реакторда жоғары вакуум туғызады, сонда төмен молекулалық қосалқы заттар реакциядан толық бөлінеді. Балқымада поликонденсациялау – өнеркәсіпте сызықтық полимер алудың бірден-бір әдісі. Оның артықшылығы жоғары молекулалық полимерді үлкен жылдамдықпен, еріткішсіз алуға болады, кемшілігі – балқымада алу үшін жоғары температура керек. Осы тәсілмен полиамидтер, полиэфирлер алады.

Ерітіндіде поликонденсациялаудың екі түрі бар. Біріншісінде – полимер және мономер еріткіште ериді, ал екіншісінде еріткіште тек қана мономер ериді. Бұл тәсілде қосымша өнім реакциялық ортадан толық бөлінеді, сондықтан алынған полимердің молекулалық массасы

жоғары болады. Сонымен қатар ерітіндіде поликонденсациялағанда, реакциялық масса біртекті келеді, реакция жылдамдығы артады, бөлінген жылуды оңай шығаруға болады. Бұл тәсілдің негізгі ерекшелігі – полимердің молекулалық массасы мен реакция жылдамдығының мономер концентрациясына тәуелділігі. Бұл тәуелділік қисығы максимум арқылы өтеді. Еріткіштің табиғатының да маңызы үлкен. Осы әдіспен өнеркәсіпте полиуретандар, поликарбонаттар, полиэфирлер және полиамидтер алынады. Негізгі кемшілігі – қымбат және зиян еріткіштер қолданылады, олардың полимерден бөлінуі де қиын. *Фазалар шекарасында* поликонденсациялау бір-бірінде ерімейтін екі сұйықтардың қатысуымен жүреді. Мысалы, 1) гликоль және диаминдердің судағы ерітіндісі және 2) екі негізді қышқылдар хлорангидридін органикалық еріткіштердегі ерітіндісі. Реакция төмен температурада тез жүреді және қайтымсыз. Сонымен қатар, бөлінетін қосалқы зат лезде суда ериді. Компоненттердің реакциялық ортаға жетуі олардың фазаралық шекараға диффузиясымен анықталады, сол себепті бастапқы мономерлерді стехиометрлік қатынаста сақтау қажет емес. Бұл тәсілдің тағы бір ерекшелігі, түзілетін полимерлердің молекулалық массасы жоғары болып келеді. Фазааралық поликонденсациялау арқылы полимер алумен қатар, олардан әртүрлі даяр өнімдер, мысалы, талшықтар, қабықшалар алуға болады. Тәсілдің кемшілігі, алынған полимерлер онша таза және біркелкі емес.

3.2.9 Поликонденсациялау және полимерлеу реакцияларының ерекшеліктері

Бұл үдерістердің негізгі төрт ерекшелігін атауға болады:

<i>Поликонденсациялау</i>	<i>Полимерлеу</i>
1. Қарапайым акті екі бизнес-немесе полифункционалды қосылыстардың бір-бірімен реакцияласуы.	Қарапайым акті активті орталыққа мономер молекуласының біртіндеп қосылуы.
2. Әр қарапайым акті кезінде екі активті орталық жойылады (әр молекуладан бір функционалды	Әр қарапайым актіде активтік орталық жаңадан түзіледі, реакция өнімі активті орталық

топ), реакция өнімі – екі (макрорадикал, карбкатион, немесе одан да көп функционал карбанион). тобы бар молекула.

3. Мономер молекуласының Мономер саны күрт азаяды, саны үдерістің басталу кезінде- полимер үдерістің басында-ақ азаяды, полимерлеу дәрежесі түзіледі, полимердің молекулалық 10-ға жеткенде 1 %-дай ғана массасы бұдан кейін өзгермейді. мономер молекуласы қалады. Реакция барысында полимердің молекулалық массасы біртіндеп өседі.

4. Үдерістің ұзақтығы белгілі Үдерістің ұзақтығы поли- бір шекке дейін полимердің мердің шығымын арттырады, молекулалық массасының өсуіне полимердің молекулалық мас- әсер етеді, полимердің шығымы сасы реакция ұзақтығынан өз- реакция ұзақтығына байланысты гермейді. емес.

4 - т а р а у

ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ХИМИЯЛЫҚ РЕАКЦИЯЛАРЫ

Полимерлерді химиялық түрлендіру әр түрлі химиялық реакциялар арқылы өтеді. Олардың әсерінен макромолекулалардың полимерлену дәрежесі және химиялық құрылымы өзгереді. Полимерлерді химиялық түрлендіру белгілі бір мақсатпен жоғары молекулалық қосылыстардың жаңа өнімдерін алу үшін әдейі жүргізіледі немесе ол жылудың, жарықтың, ауадағы оттегінің, механикалық әсердің және полимерлерді пайдалану кезіндегі басқа факторлардың салдарынан өздігінен жүруі мүмкін. Бұлардың әсерінен полимерлердің физика-механикалық сипаттамалары төмендейді.

Полимерлерді химиялық түрлендіру реакциялары негізінен үшке бөлінеді:

1. Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар, яғни полимерге ұқсас түрлендірулер және молекулалық реакциялар жатады.
2. Полимерлену дәрежесі өсетін реакциялар, яғни молекулалық реакциялар, жалғанған және блоксополимерлену кіреді.
3. Полимерлену дәрежесі төмендейтін реакциялар, яғни полимерлердің деструкциялану реакциялары.

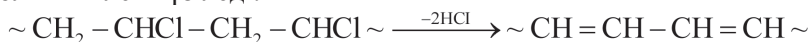
Жоғары молекулалық қосылыстар химиясының дамуының алғашқы кезеңінде Флори «реакциялық қабілеттік теңдігі» принципін тұжырымдаған. Бұл принцип бойынша функционал тобының реакциялық қабілеттігі полимердің молекулалық массасына тәуелсіз, яғни макромолекулалар мен төмен молекулалық қосылыстардағы сәйкес функционал топтардың реакциялық қабілеттігі бірдей. Флори принципі полимерлер қатысуымен жүретін көптеген реакцияларда дәлелденіп, макромолекулалық қосылыстар да төмен молекулалық заттар сияқты көптеген химиялық өзгерістерге бейім және олардың жүру механизмі мен реакция жылдамдықтары да бірдей деген тұжырым қалыптасты. Бірақ, полимерлі нысандар ұлғайған сайын оларда жүретін түрлену реакцияларын зерттеу кезінде тек полимерлерге тән кейбір ерекшеліктер біліне бастады. Бұл ерекшеліктердің негізгі себебі полимерлердің тізбекті құрылымында.

4.1 Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

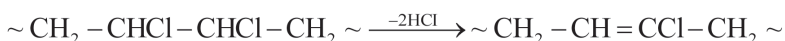
Қазіргі кезде макромолекулалық реакциялардың төмен молекулалық қосылыстар реакцияларымен салыстырғанда байқалатын ерекшеліктерін тұжырымдауға болады. Енді полимерлердің реакциялық қабілеттілігіне әсер ететін бірнеше факторларды қарастырайық.

Конфигурациялық әсерлер. Стереоизомерлердің қайсысы болса да химиялық түрлендіру кезінде реакциялық қабілеттілікке ықпал етеді. Мысал ретінде полиакрил қышқылының молекулалық реакция нәтижесінде циклденіп, полиангидрид түзуін алуға болады. Синдиотактикалық құрылымды полиакрил қышқылына тионилхлоридпен әсер еткенде, ангидридтік буындар пайда болмайды, ал изотактикалық полиакрил қышқылы суды жеңіл бөліп шығарып, полиангидрид түзеді. Сонымен, функционал топтарының реакциялық қабілеттілігі изо- немесе синдиотактикалық тізбектелу ретіне, яғни буындардың тізбекке қалай орналасқанына байланысты. Бұған мысал – метакрил қышқылы мен *n* - нитрофенилметакрилат сополимерлерінің гидролиздену, поливинилхлоридті гидрохлорсыздандыру және полиакрилонитрилді қыздырып циклдеу реакциялары.

Цис- және транс-изомерлер де реакциялық қабілеттілікке әсер етеді. Функционал топтарының макромолекула тізбегінде орналасу жиілігі де оның химиялық қасиеттеріне ықпалын тигізеді. Мысалы, поливинилхлоридтің гидрохлорсыздануы оның тізбегіндегі буындардың орналасуына байланысты екі түрде жүреді. Буындар тізбекте әдеттегідей «басы соңында» типті орналасса, онда поливинилден түзіледі:

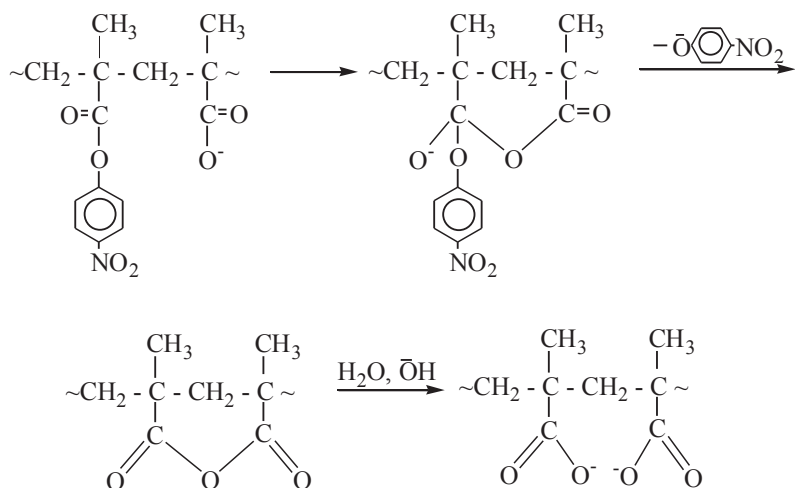


Егер буындар басқаша орналасса, онда реакция былай жүреді:



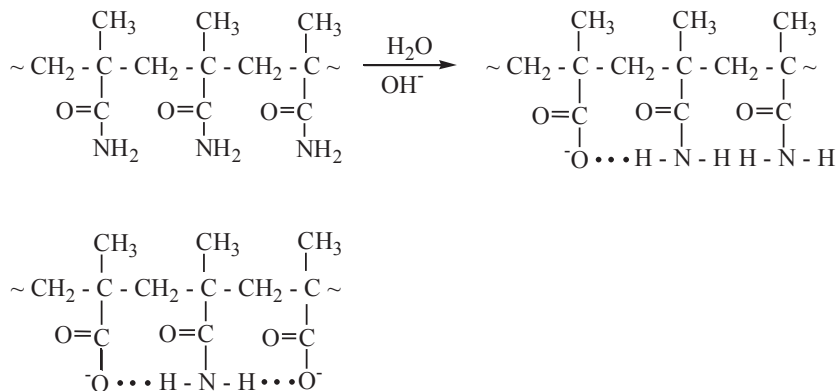
Полимер реакцияларының механизмі мен жылдамдығына елеулі ықпал ететін «көрші» әсері. Бұлай деп функционал тобының реакциялық қабілеттілігіне әрекеттесіп үлгерген «көрші» орналасқан топтың әсерін айтады. Мысал ретінде метакрил қышқылы мен *n*-нитрофенилметакрилат сополимерінің гидролизін келтіруге болады. Соплимер төмен молекулалық изомай қышқылының *n*-нитрофенил эфиріне қарағанда 10^4 есе жылдам гидролизденеді. Бұл құбылыс реакция механизмінің өзгешелігімен түсіндіріледі.

Сополимердегі эфир топтарының гидролизі негізінен «сырттан» қосылған иондарының әсерінен емес, көрші орналасқан иондалған карбоксил тобының ықпалынан жүреді.



Төмен молекулалық эфирде көрші орналасқан карбоксил тобы жоқ, сондықтан реакция әдеттегідей қышқылдық гидролиз механизмімен жүреді.

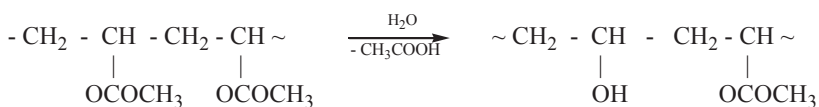
Реакцияға түсіп үлгерген көршілес топтар реакция жылдамдығын төмендету де мүмкін. Полиметакриламидтен амид тобының гидролизі көршілес жатқан иондалған екі карбоксил топтарының әсерінен тежеледі де, реакция соңына дейін жүрмейді.



Осындай әсерлер полиэтиленді хлорлау, поливинилпиридинді квартернизациялау және басқа да реакциялар кезінде байқалады.

«Көрші» әсері арқылы жүретін реакциялар кинетикасы, әдеттегі реакциялар кинетикасынан өзгеше.

Конформациялық әсерлер. Конформациялық әсерлердің екі түрі бар. Біріншіден, макромолекуланың бірнеше буындармен бөлінген функционал топтары реакцияға түсу үшін олар бір-біріне жақындау керек, яғни реакция жүру үшін қажетті конформацияның болуы және оның сақталуы шарт. Осындай әсерлер реакция жылдамдығын 10^4 - 10^6 есе арттырады. Мұндай эффект ферментативті үдерістерге тән. Екіншіден, химиялық түрлену нәтижесінде макромолекуланың конформациясы өзгереді. Себебі, реакция кезінде макромолекуланың химиялық құрамы, ішкі және молекулааралық әсерлер, полимер тізбегіндегі буындардың ішкі айналмалы потенциалдық тосқауылдары және т.б. өзгереді. Реакцияның бас кезінде ыңғайлы болған макромолекула конформациясы өзгеріп, реакция жылдамдығын төмендетуі де мүмкін. Бұған кері жағдай да кездеседі, яғни химиялық түрлендіру кезінде тізбектің жазылуына байланысты реакцияның жылдамдығы да артуы мүмкін. Мысалы, поливинилацетаттың гидролизін алуға болады:



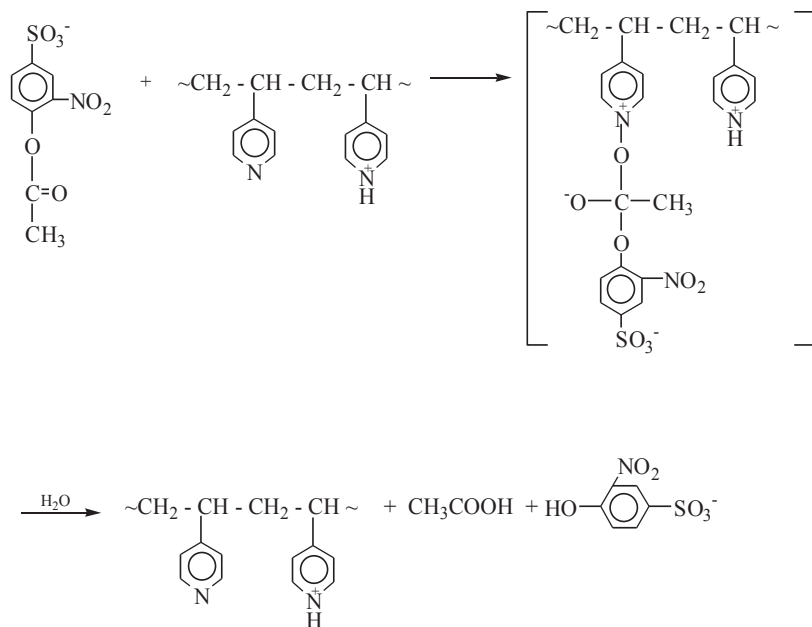
Тізбекте гидроксил тобы жиналған сайын реакция жылдамдығы арта түседі.

Концентрациялық әсерлер. Ерітіндідегі макромолекуланың маңында реакцияға түсетін реагенттің концентрациясының өсуіне байланысты реакция жылдамдығы артады. Мысалы, күрделі эфир байланыстары бар органикалық қосылыстардың полимерлік катализатор қатысындағы гидролизін айтуға болады. Катализатор ретінде полистиролсульфоқышқылын қолдануға болады. Реакция полимерлік катализатордың әсерінен жүретін гидролиздену жылдамдығы, төмен молекулалық қосылыс — толуолсульфоқышқылының қатысуымен өтетін реакция жылдамдығынан жоғары.

Молекуладан ірі түзілімдердің әсері. Төмен молекулалық реагент полимермен жанасқанда оның бетінде орналасқан функционал топтары ғана әрекеттеседі. Ал полимердің бетінде орналаспаған функционал топтармен әрекеттесу үшін реагент алдымен полимер қабатына диффузияланып өтуі керек. Диффузиялану ұзақтығы тек қана реакция жағдайларымен ғана емес, сонымен қатар полимердің және реагенттің химиялық құрылымымен, макромолекулалардың

текшелену тығыздығымен анықталады. Макромолекуланың аморфты аймағының текшелену тығыздығы кристалл аймағына қарағанда төмендеу. Сондықтан төмен молекулалық реагенттердің макромолекуланың аморфты бөлігіне жақындау мерзімі кеміп, реакцияның жүру толықтығы артады.

Электростатикалық әсерлер. Зарядталған макромолекула төмен молекулалық реагентпен әрекеттескендегі реакция жылдамдығының өзгеруі электростатикалық әсерге байланысты. Мәселен, катализатор ретінде поли-4-винилпиридин қолданылған 3-нитро-4-ацетоксibenзолсульфаттың гидролизін қарастырайық:



Бұл реакцияда катализатор қызметін ионданбаған пиридин ядросы атқарады.

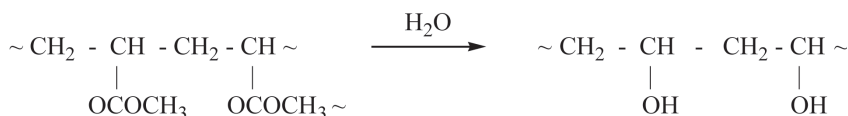
Жоғарыда қарастырылған әсерлер жеке түрде кездеспейді. Әдетте макромолекулалық реакцияларда бірнеше әсерлер қабаттасып жүреді.

4.2 Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

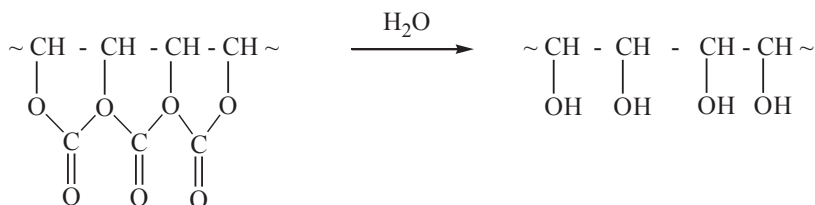
4.2.1 Полимерлерге ұқсас түрлендіру

Макромолекуланың функционал топтарының немесе негізгі тізбектегі атомдардың төмен молекулалық қосылыстармен реакциясын *полимерге ұқсас түрлендіру* деп атайды. Реакция кезінде макромолекулалардағы химиялық байланыстар үзілмейді және оның қаңқасының құрылымы өзгермейді. Полимерге ұқсас түрлендіру негізінен екі бағытта жүреді.

1. Полимер алу. Мұндай реакция мономерлері белгісіз немесе полимерлену реакциясына түспейтін мономерлердің полимерлерін алу үшін қолданылады. Мысалы, поливинил спиртін тек поливинилацетатты гидролиздеу арқылы ғана алады:



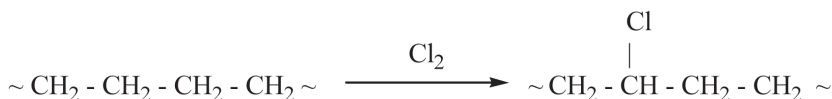
Полигидроксиметилден поливинилкарбонатты гидролиздеу нәтижесінде алынады:



Бұл екі полимердің де мономерлері белгісіз, себебі қос байланыстың жанында ОН тобы болғандықтан мұндай органикалық қосылыстар тұрақсыз болады да, қалыпты жағдайдың өзінде изомерленіп кетеді.

2. Жаңа химиялық қасиеттері бар полимерлер алу. Бұл реакцияларды басқаша полимерлерді *химиялық түрлендіру* деп те атайды. Химиялық түрлендірудің нәтижесінде алуан түрлі қасиеттері бар жаңа полимерлер алуға болады. Бірнеше мысалдар келтірейік.

Полиэтиленге хлор қатысында әрекет ету:

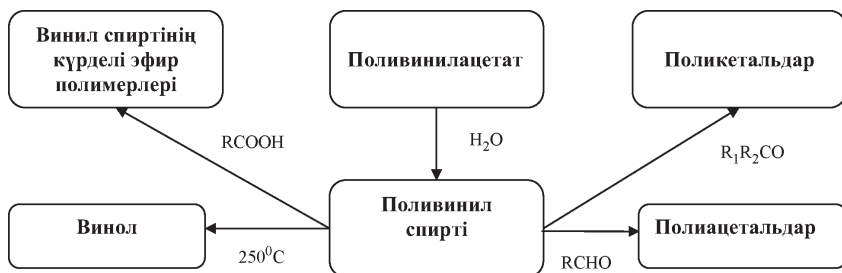


Полиэтилен макромолекуласына хлор енгізу оның кристалдану дәрежесін төмендетеді, тығыздығын арттырады және т.б. қасиеттерін өзгертеді. 25-40% хлоры бар полиэтиленде каучукке сай қасиеттер пайда болады.

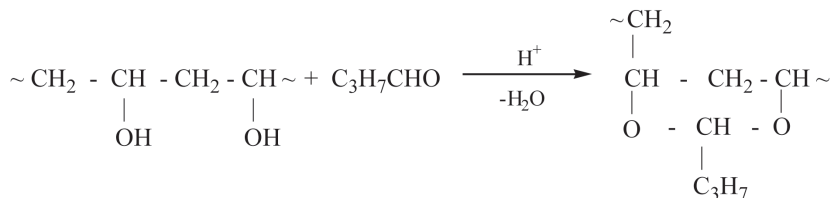
Полиэтиленге хлор мен күкіртті ангидрид қатар әсер еткенде, макромолекулаға хлор және хлорсульфон топтары енеді. Сульфо-хлорланған полиэтилен отқа төзімді және вулкандануға бейім:



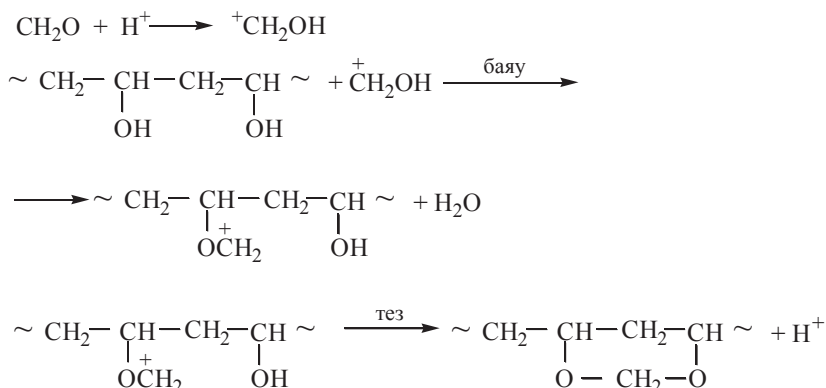
Практикалық маңызы зор поливинил спирті мен целлюлозаның реакцияларын қарастырайық. Поливинил спиртінің түрлену өнімдері мына сызбанұсқадан көрінеді:



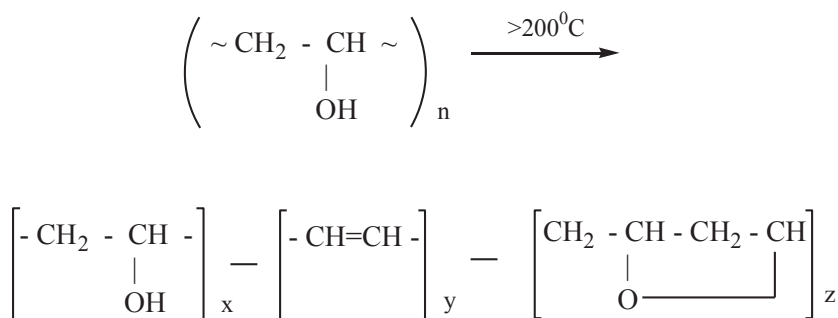
Поливинил спиртіні сірке альдегидімен және кетондармен өңдегенде, полиацетальдар және поликетондар түзіледі. Олар қабықша түзгіш материалдар. Поливинилбутираль алу реакциясы былай жүреді:



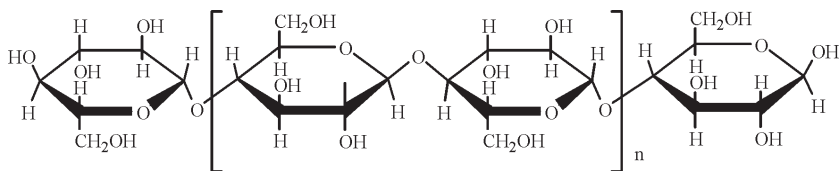
Реакция қышқыл катализатор қатысында жедел жүреді және иондық механизммен өтеді. Реакция жүру механизмі туралы әртүрлі көзқарастар бар. Мүмкін болар реакция механизмінің бірі мына сызбанұсқа түрінде поливинилформальдің түзілуі көрсетіледі:



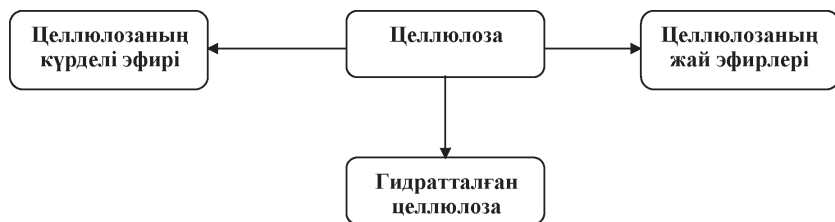
Бұл өнім көп қабатты шыны «триплекс» алуда кеңінен қолданылады. Поливинил спиртіні полиэтерификациялау барысында жалпы формуласы күрделі эфирлі полимерлер алынады. Олар лактар алуға жұмсалады. Поливинил спиртінен алынған жіптерді жоғары температурада өндегенде, «винол» деген атпен өндірілетін талшықтар алынады. Мұнда жүретін химиялық түрлену реакциялары өте күрделі, негізгі сусыздану және молекулаішілік циклдену реакциялары:



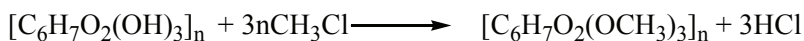
Целлюлоза табиғи полимерлер қатарына жатады. Негізгі өндірістік шикізаты – мақта және ағаш. Целлюлозаның брутто- $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3)_n]$ формуласы, ал буынның құрылымы:



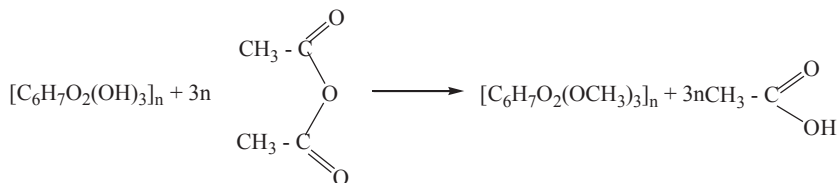
Целлюлозаны түрлендіру арқылы өте қажетті полимерлік материалдар алады:



Целлюлозаны алкилгалогендермен, алкилсульфаттармен және басқа алкилдеуші агенттермен өндегенде оның жай эфирлері алынады. Мысалы, целлюлоза мен метилхлоридтен метилцеллюлоза түзіледі:

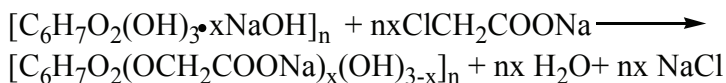


Целлюлозаны минерал және карбон қышқылдарымен немесе олардың ангидридтері және хлорангидридтерімен өндегенде күрделі эфирлер алынады. Мысалы, целлюлоза мен сірке ангидридінен ацетилцеллюлоза алуға болады:



Гидратцеллюлоза құрамы жағынан бастапқы целлюлозаға ұқсас, өзгешелігі буындардың орналасуында және полюсты топтарының жоғары дәрежеде гидратталуында. Гидратцеллюлозаны химиялық және физикалық жолмен алады. Бұдан вискоза талшықтарын өндіреді.

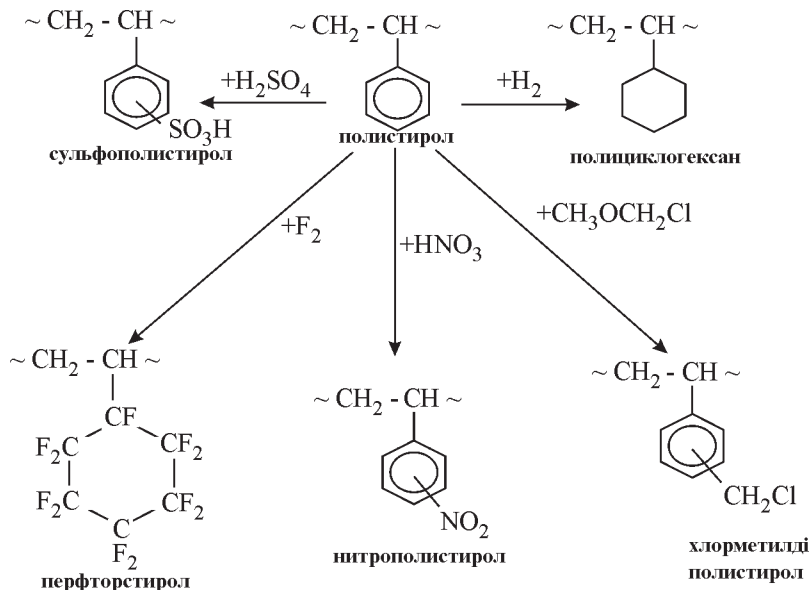
Сілтіленген целлюлозаға монохлор сірке қышқылымен немесе оның натрий тұзымен әрекет еткенде, карбоксиметилцеллюлоза түзіледі:



Экзотермиялық реакция 1,5-2 сағатта температура өздігінен көтерілу арқылы 20-дан 40 °C-қа дейін жүреді. Карбоксиметилцеллюлоза текстиль, косметика, кондитер өндірісінде қоюландырғыш ретінде қолданылады.

Егер сілтіленген целлюлозаны этилен оксидімен 30-40 °С-та өндесе оксиэтилцеллюлоза түзіледі.

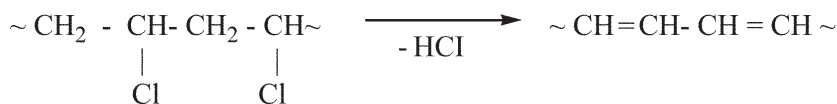
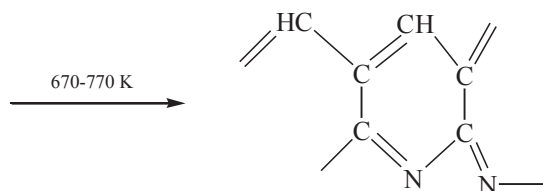
Көптеген полимерлердің құрамында ароматты сақиналар бар және оларға ароматты қосылыстарға тән реакциялардың барлығын жүргізуге болады. Мысалы, полистиролды гидрогендеу, сульфохлорлау, нитрлеу, хлорлау, фторлау, хлорметилдеу және т.б. реакцияларды қолданады:



Жоғарыда келтірілген мысалдардан полимерге ұқсас түрлендіру реакциясының мүмкіндігінің үлкен екенін көреміз. Реакция нәтижесінде сан алуан қасиеттері бар полимерлерді алуға болады.

4.2.2 Молекулаішілік реакциялар

Бір макромолекулаға тән функционал топтарының немесе негізгі тізбек атомдарының химиялық реакцияларын *молекулаішілік реакциялар* деп атайды. Реакция нәтижесінде макромолекуланың құрамы өзгереді. Бұл реакцияларды екі түрге бөлуге болады: макромолекулада қанықпаған байланыстар туғызатын реакциялар және молекулаішілік циклдену. Мысал ретінде поливинил спиртінен және поливинилхлоридтен поливинилденді алу реакцияларын келтіруге болады:


$$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} \sim \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{CH}_2\text{O}} \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}} \sim$$
$$\begin{array}{c} \text{---H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{CH} \quad \text{CH} \text{---} \\ \quad | \quad | \\ \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \equiv \quad \equiv \\ \quad \text{N} \quad \text{N} \end{array} \xrightarrow{470-540 \text{ K}} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{CH} \quad \text{CH} \text{---} \\ \quad | \quad | \\ \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \text{N} \quad \text{N} \text{---} \end{array} \longrightarrow$$


141

4.3 Полимерлену дәрежесі өсетін реакциялар

Полимерлену дәрежесі өсетін реакцияларға молекулааралық реакциялар, блок және жалғанған сополимерлер алу жатады.

Молекулааралық реакциялар деп бірнеше макромолекулалардың бір-бірімен әрекеттесу реакцияларын айтады. Бұл реакцияларды тігілу деп те айтады, ол тігуші агенттердің немесе жылудың, жарықтың, радиация сәулелерінің әсерінен жүреді. Түзілген торлы полимерлер ерігіштігін және қайтымсыз пластикалық деформациясын жояды. Олардың физика-химиялық сипаттамалары өзгереді. Тордың жиілігі артқан сайын, әсіресе, полимердің қаттылығы, жұмсау температурасы және жоғары температураға шыдамдылығы артады.

4.3.1 Тігілу (қатаю) реакциялары

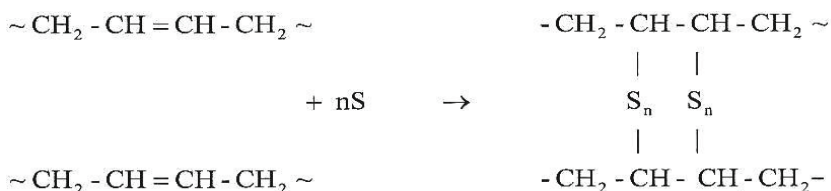
Торлы полимерлер макромолекулалар арасында жүретін ретпен орналасқан коваленттік байланыс немесе екінші валенттік байланыстар арқылы түзіледі. Бірінші жағдай химиялық немесе қайтымсыз тігілу, ал екіншісі – физикалық немесе қайтымды тігілу деп аталады. Физикалық тігілу кезінде пайда болатын байланыстар коваленттік байланысқа қарағанда әлсіз, сондықтан полимер ерігенде немесе жоғары температурада қыздырғанда жойылады.

Тігілу үдерістері өнеркәсіпте кең қолданылады, мысалы, каучукты вулкандауда, пластмассаларды қатайтуда, лак-бояу сырларын кептіргенде, тері илеуде.

Каучук көбіне оны өңдеу кезінде вулкандалады. Вулкандау күкіртті және күкіртсіз, сондай-ақ сәулелену арқылы деп бөлінеді.

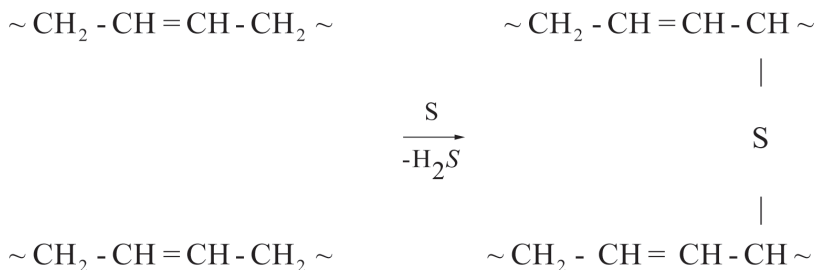
Күкіртті вулкандауды қос байланысы бар каучук қоспасын күкіртпен 130-160°C-та қыздыру арқылы жүргізеді.

Реакция жалпы түрде мына сызбанұсқамен жүреді:

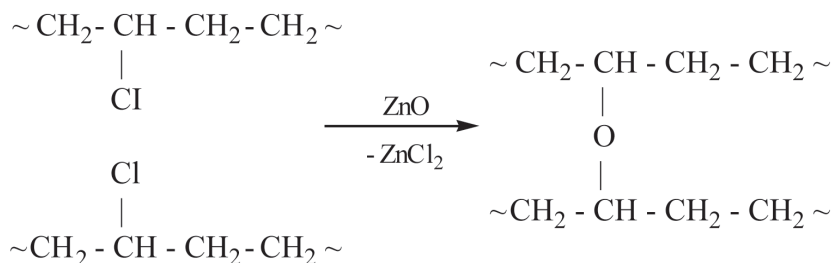


мұндағы $n = 1 - 8$

Сонымен қатар, күкірт қос байланысқа α -қалыпта тұрған сутегі атомымен де әрекеттесуі мүмкін:



Күкіртсіз вулкандау макромолекуласында қос байланысы жоқ каучуктер үшін қолданылады. Мәселен, хлорланған полиэтилен металл оксидтерімен әрекеттескенде вулканданады.



Вулкандау еркін радикал инициаторларының (мысалы, пероксидтердің) және γ – сәулеленудің әсерлерінен де жүреді.

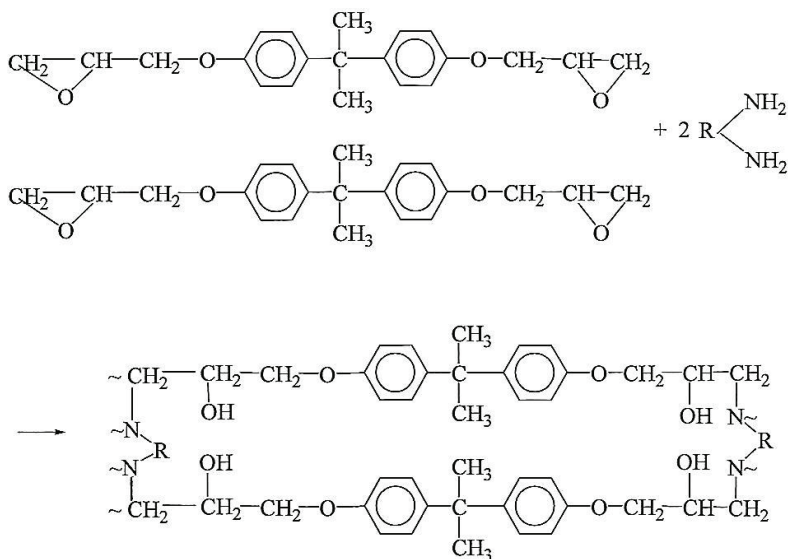
Молекулааралық реакцияларға қатайту реакциялары да жатады. Қатаю деп реакцияға қабілетті сұйық олигомердің қатты ерімейтін, балқымайтын үш өлшемді қайтымсыз полимерге айналуын айтады. Қатаю – әртүрлі пласмассалар, герметиктер, желімдер, лактар және бояулар өндірісінің негізгі технологиялық үдерістерінің бірі.

Қатаю олигомердің функционал топтарының бір-бірімен химиялық әрекеттесуінен немесе арнайы қосылған реагенттер қатайтқыштардың әсерінен жүреді. Олигомердің және қатайтқыштың құрылымына, үдерістің жағдайына байланысты қатаю механизмі полимерлену, поликонденсациялану және аралас болып келеді.

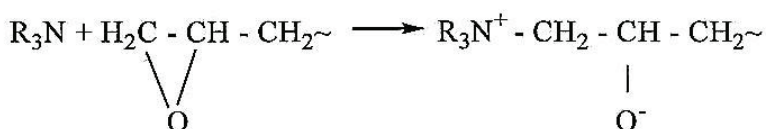
Қатаю екі сатыдан тұрады. Бірінші сатыда қоспаның ерігіштігі мен аққыштығы жойылып, макромолекула үш өлшемді тор түзеді. Жүйенің аққыштығы жойылып, сұйық күйден ілікпеге өткен кезең *гель түзу нүктесі* деп аталады. Қатаюдың екінші сатысында жүйенің құрылымы орнығады. Қатаю кинетикасы температураға едәуір тәуелді. Қатаю үшін қатайғыштан басқа катализатор және инициатор қажет. Қатайтқыштар олигомермен әрекеттесіп, үш өлшемді тордың құрамына кіреді. Олигомердің функционал тобының

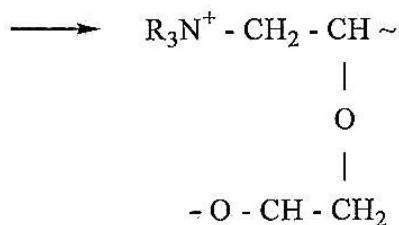
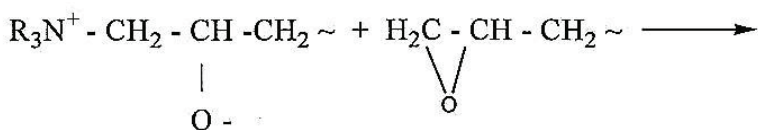
табиғаты мен құрылымына байланысты қатайтқыш ретінде әртүрлі полифункционалды қосылыстар қолданылады. Мәселен, эпоксид тобы бар олигомерлер үшін қатайтқыш ретінде біріншілік және екіншілік диаминдер, төмен молекулалық алифаттық полиаминдер, қышқыл ангидридтері алынады, параформ немесе эпоксид олигомерлермен қатайды. Қатайтқыш рөлін кейбір еріткіштер де атқара алады. Мысалы, фенол-формальдегид олигомері үшін фурфурол, ал олигоэфиракрилаттарға стирол мен метилметакрилат қолданылады.

Бірнеше реакцияларды қарастырайық. Молекуласында кем дегенде екі эпоксид глицидил немесе гидроксид топтары бар эпоксидтік олигомерлер әр түрлі қосылыстармен – мономерлер, олигомерлер және полимерлермен қатайды. Қатаю қалыпты жағдайда және жоғары температурада (125-185°C), ешқандай қосымша зат бөлінбей жүреді. Мысалы, алифаттық диаминдер қалыпты жағдайда мына сызбанұсқамен қатайды:



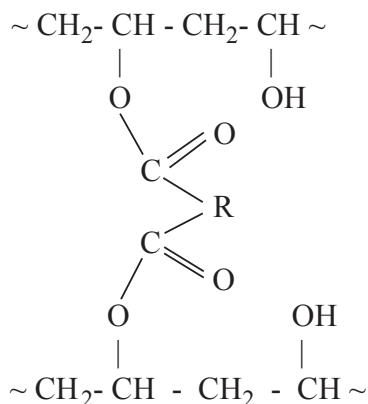
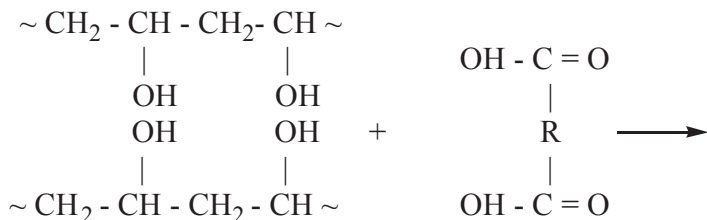
Эпоксид шайырларын полимерлеу механизмімен қатайту үшін триэтаноламин және оның туындылары, BF₃-н аминдермен комплексі және т.б қолданылады. Эпоксид аминдерін үшіншілік аминдермен қатайтқан кезде полимерлену α-оксид циклы түзілу арқылы жүреді:





және т.б.

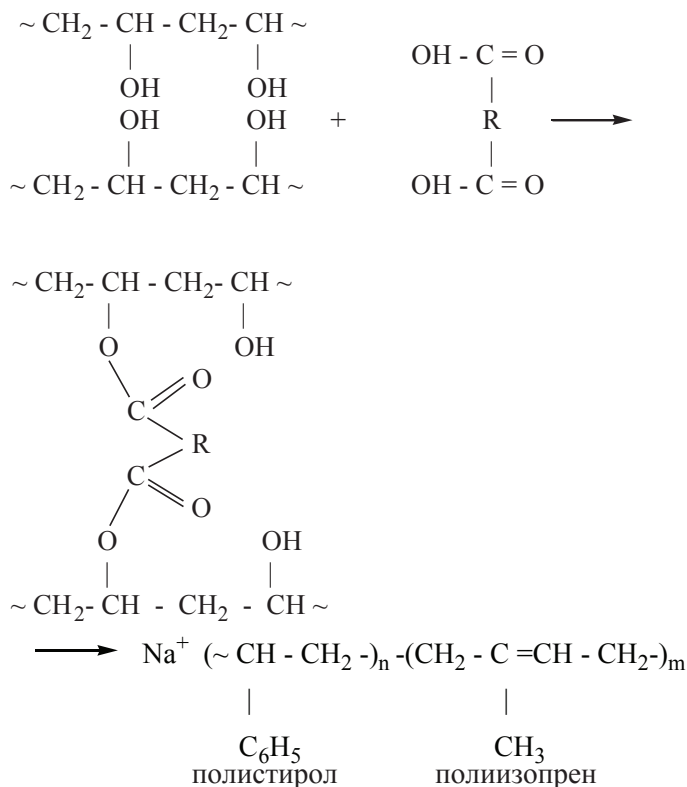
Торланған полимерлер макромолекуланың функционал топтарымен төмен молекулалық реагенттердің функционал топтарының әрекеттесуінен түзіледі. Бұған поливинил спиртінің екі негізді қышқылдарымен реакциясын жатқызуға болады:



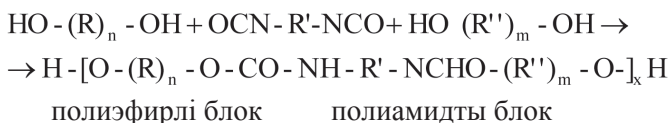
Сонымен, макромолекулааралық реакциялардың нәтижесінде полимердің құрылымы күрт өзгеріп, жаңа қасиеттер пайда болады.

4.3.2 Блоксополимерлену

Мұндағы ең жиі қолданылатын әдіс – аниондық полимерлену. Жоғарыда айтқандай анионды полимерленуде тізбек үзілмейді, мономер біткенде жүйеде “жанды” полимерлер қалады. Егер осы жүйеге жаңа мономер қосса, полимерлену үдерісі әрі қарай жалғасып кете алады. Мономерлерді алма-кезек ауыстыра отырып, блоксополимер алуға болады. Блоктың ұзындығын, санын және ретін оңай өзгертуге болады. Мысалы, стирол мен изопреннің блоксополимерін алу сызбанұсқасы:



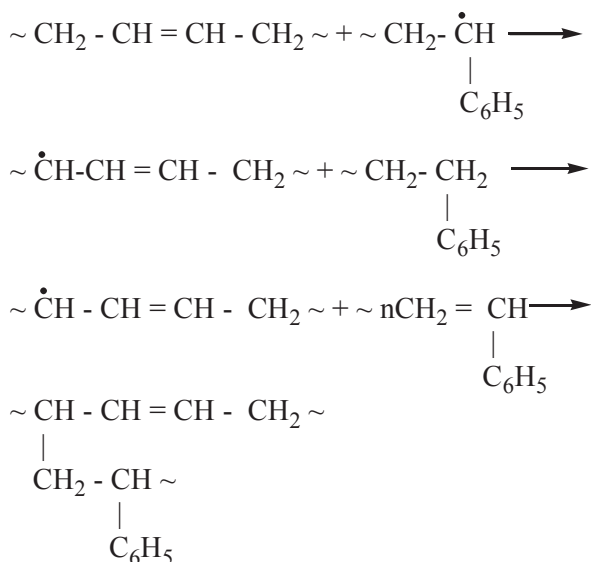
Блоксополимерлерді полимерлі және олигомерлі блоктардың бір-бірімен поликонденсациялану механизмі бойынша әрекеттесуі арқылы да алуға болады:



Гомополимерлерді механикалық әдіспен өндегенде, оларға жарық сәулесімен немесе ультрадыбыспен әсер еткенде де блоксополимер түзіледі. Осындай физикалық әсерлердің салдарынан полимерлер бұзылып, макрорадикалдар түзеді де, олар рекомбинацияланып, блоксополимер пайда болады.

4.3.3 Жалғанған сополимерлер алу

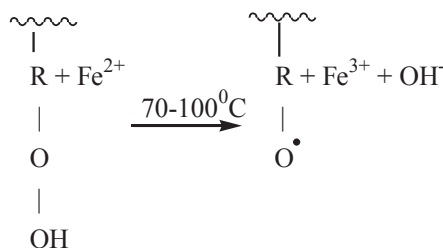
Жалғанған сополимерлерді де жоғарыда қаралған әдістермен алуға болады. Мұнда тек активті топ немесе жалқы электрон тізбектің шетінде емес, оның ортасында орналасуы керек. Өнеркәсіпте ең көп тараған әдіс тізбек берілу реакциясы. Мысалы, стиролдың полибутадиенге жалғану реакциясын қарастырайық:



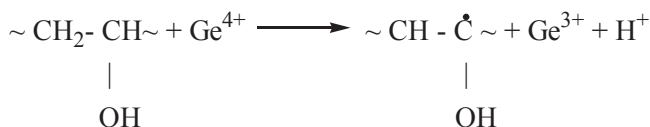
Жалғанған сополимер алу үшін полимерден қозғалғыш сутегі атомын үзіп алу керек. Сонда макромолекулада активті орта пайда болып, осы жүйеге қосылған мономер полимерленеді. Әдістің тиімділігі тізбек берілу реакциясының жылдамдығымен, үзіліп

алынатын атомның қозғалғыштығымен және макрорадикалдың реакциялық қабілеттілігімен анықталады.

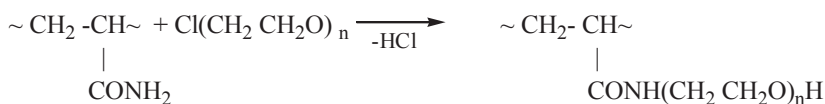
Жалғанған сополимерлерді пероксид және гидропероксид топтары бар полимерден алуға болады. Бұл қосылыстар белгілі бір жағдайда ыдырап, еркін радикалдар түзеді. Осы еркін радикалдар мономерлердің қатысында полимерленуге ұйытқы болады:



Кейбір жеңіл тотығатын полимерлерден тотығу-тотықсыздану жүйесін қолдану арқылы да жалғанған полимерлер алады. Тотықтырғыштар ретінде айнымалы валентті металдардың тұздары, мысалы, Ge^{4+} , V^{5+} , Mn^{3+} қолданылады. Тотықсыздандырғыш рөлін полимер, мысалы, целлюлоза немесе поливинил спирті атқарады:



Жалғанған полимерлерді функционал топтары бар ($-NH_2$, $-Cl$, $COOH$, $-OH$ және т.б) полимерден де алуға болады, ол үшін жалғайтын полимерде функционал тобы тізбектің бойында, ал жалғанатын полимерде тізбектің соңында болу керек. Мысалы, полиакриламидті модификациялау реакциясын қарастырайық:



Алмасу дәрежесі мен жанай тіркелген тізбектің ұзындығы реакция жүргізу жағдайына байланысты.

4.4. Полимерлену дәрежесін төмендететін реакциялар

Полимерлену дәрежесін төмендететін реакциялар макромолекуланың негізгі тізбегінің үзілуі арқылы жүреді және оларды деструкциялану (құрылымсыздану) деп атайды. Макромолекуланың

үзілуі полимердің құрылымына және деструкциялану факторларына сәйкес әр түрлі механизммен жүреді. Деструкцияланудың салдарынан полимерлік материалдардың қасиеттері едәуір өзгереді және одан жасалған бұйымдардың пайдалану мерзімі кемиді.

Бұл реакцияның тиімді жағы да бар. Деструкциялану реакциялары кейбір жағдайларда табиғи полимерлерден қажетті төмен молекулалық қосылыстар алу үшін, мысалы целлюлоза мен крахмалдан глюкоза алу және полимер өндеуді жеңілдету мақсатымен оның молекулалық массасын төмендетуге қолданылады.

Полимерлі тізбекті үзетін агенттің табиғатына байланысты деструкциялану физикалық және химиялық болып екіге бөлінеді.

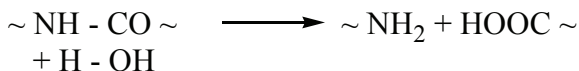
Физикалық деструкциялану физикалық әсерлердің, мысалы жылудың (термиялық деструкциялану), жарықтың (фотохимиялық), иондалған сәулелердің (радиациялық) және сыртқы күштің (механикалық) нәтижесінде жүреді.

Химиялық бұзылу химиялық реагенттердің (тотығу, гидролиз, ацидолиз, аминолиз, алкоголиз) және ферменттердің әсерінен болады.

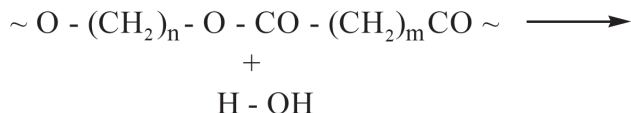
Іс жүзінде деструкцияланудың қай-қайсысы болса да жеке түрде жүрмейді.

4.4.1 Полимердің химиялық деструкциялануы

Гидролиз. Амид, күрделі эфир және ацеталь топтары бар полимерлер қышқылдар немесе сілтілер қатысында оңай *гидролизденеді*. Сонда полимердің негізгі тізбегі ыдырайды. Полиамидтің гидролизі былай жүреді:

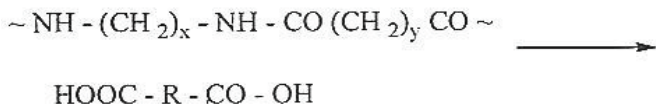


Полиэфирлердің гидролизі:



Карботізбекті полимерлер гидролизденбейді. Табиғи полимерлердің (полисахаридтер мен белоктар) гидролизінің практикалық маңызы бар.

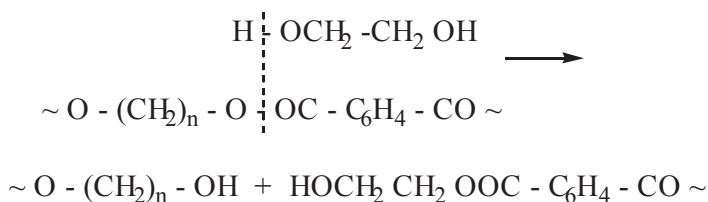
Ацидолиз. Полимер молекулаларының карбон қышқылдарының әсерінен ыдырауын ацидолиз дейді:



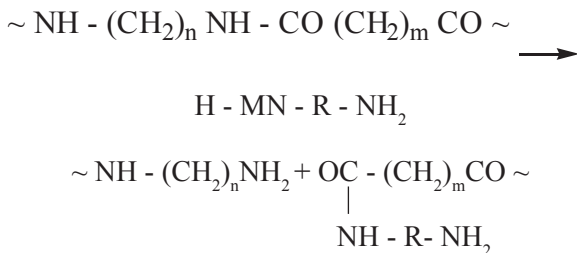
Ацидолиз жылдамдығы қышқылдың типіне байланысты.

Алкоголиз. Полимер молекуласының спирттердің әсерінен ыдырауын алкоголиз дейді. Поликарбонаттардың алкоголизі үлкен жылдамдықпен жүреді. Алифаттық күрделі эфирлердің алкоголизінің жылдамдығы ароматтық эфирлерге қарағанда басымырақ.

Полиэтилентерефталатты қайнаған этиленгликольмен өндегенде трефтал қышқылының дигликоль эфирі және соңғы буынында гликоль тобы бар төмен молекулалы полиэфир түзіледі. Түзілген заттар поликонденсациялану реакциясына түсе алады:



Аминолиз. Полимер молекуласының аминдердің әсерінен ыдырауын аминолиз дейді. Аминолизге полиамидтер, анилинформальдегид шайырлары және полиимидтер бейім. Бұл үдеріс полимерлерді синтездеу кезінде мономерлердің (диаминдер, анилин, амин қышқылдары және т.б) әсерінен жүреді:



Полимерлердің тотықтырғыштардың әсерінен деструкциялануы. Бұл процесс ауадағы оттегінің, озонның, пероксидтер

мен минералдық тотықтырғыштардың (KMnO_4 , HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ және т.б.) әсерінен болады. Деструкциялану нәтижесінде полимердің қаттылығы артады, түссізденеді және оның беткі қабаты өзгереді. Тотықтырғыштардың әсерінен жүретін деструкциялану тізбекті реакция механизмі бойынша жүреді. Иницирлеу реакциясы:



мұндағы RH -полимер молекуласы. Сутегі атомының көміртегімен байланыс энергиясы кейбір себептермен төмендеген. Оған мысалы, үшіншілік көміртегінің жанындағы, α - метилен тобындағы сутегі және т.б. жатады.

Гидропероксид ROOH молекулалары тұрақсыз. Олар ыдырап, тізбекті жалғастыра алатын қосымша радикалдар түзеді:

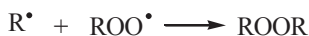


Гидропероксидтердің ыдырау жылдамдығы полимер құрылымына және тотықтыру реакцияларының жағдайына байланысты.

Тізбектің өсуі пероксид радикалдарының полимер молекуласымен әрекеттесуінен болады:

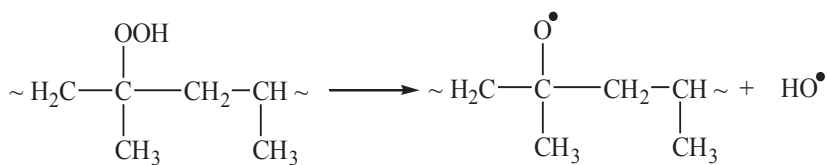
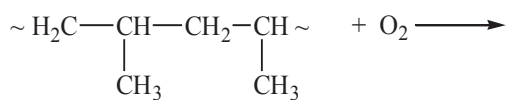


Тізбектің үзілуі пайда болған көптеген радикалдардың бір-бірімен қосылуынан жүреді:

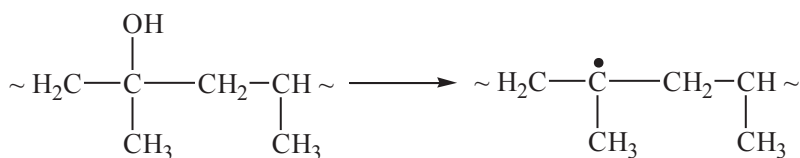
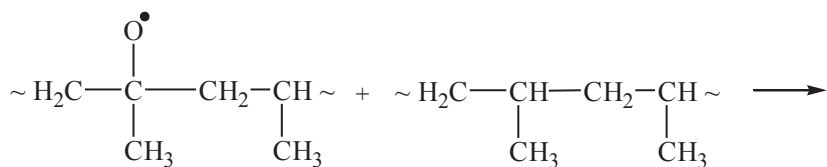


Полипропиленнің тотықтырғыштар әсерінен деструкциялануын қарастырайық:

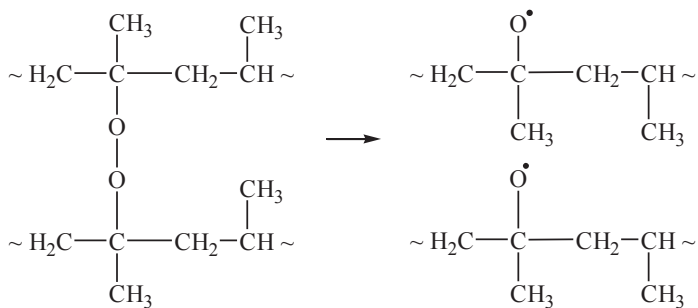
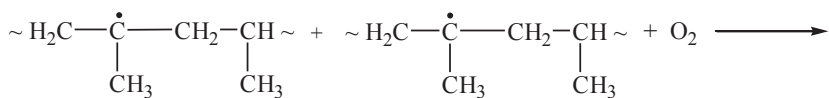
1. Иницирлеу:



2. Тізбектің өсуі



3. Тізбектің үзілуі:



Тізбекті химиялық реакциялар кейбір қосылыстардың аздаған мөлшерінің қатысуында өсуі (*күшейткіштер*) немесе бәсеңдеуі (тежелуі) (*ингибиторлар*) мүмкін. Өте активті күшейткіштерге ауыспалы валентті металдардың тұздары жатады. Бұл металл тұздарының каталитикалық активтігі полимер гидропероксидін еркін радикалдар түзе ыдыратады:

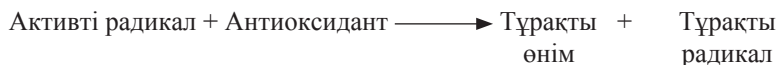


Кейбір органикалық қосылыстар (меркаптандар, хлорлы қосылыстар және т.б.) да катализдік активтік көрсетеді.

Полимердің тотықтырғыштардың қатысуында деструкциялануы олардың тотығуының негізгі себебі болып саналады. Осының салдарынан көптеген полимерлер пайдалану кезінде істен шығады. Сондықтан маңызды мәселе полимерлерді тозудан сақтау.

Полимер деструкцияланбау үшін оларға арнаулы қоспалар - стабилизаторлар қосады. Стабилизаторлардың рөлі – радикалдар түзілуін тежеу немесе өсіп келе жатқан радикалдарды активсіздендіру.

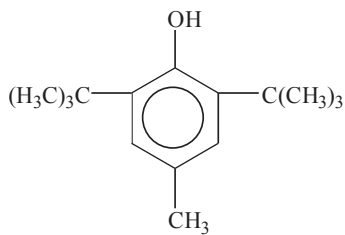
Тотықтырғыштардың қатысуымен жүретін деструкциялану реакцияларын тоқтататын стабилизаторлар *антиоксиданттар* деп аталады. Төменде келтірілген реакциялар антиоксиданттардың активті полимер радикалдарымен әрекеттесуін көрсетеді.



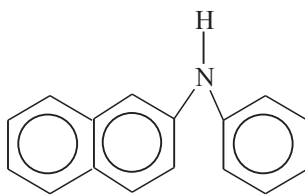
$\text{X}^\bullet$ радикалдарының полимер тізбегін атқылауға қабілеті жоқ. Олар рекомбинацияланып тұрақты өнім береді.



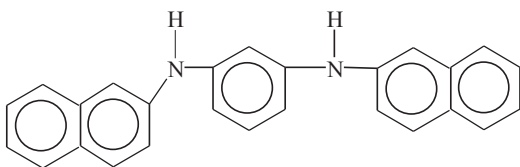
Жиі қолданылатын антиоксиданттар:



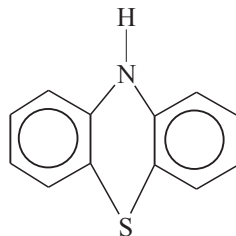
Ди-трет-бутил-п-крезол



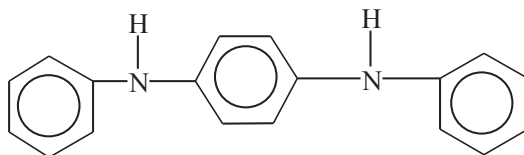
Фенил-β-нафтиламин



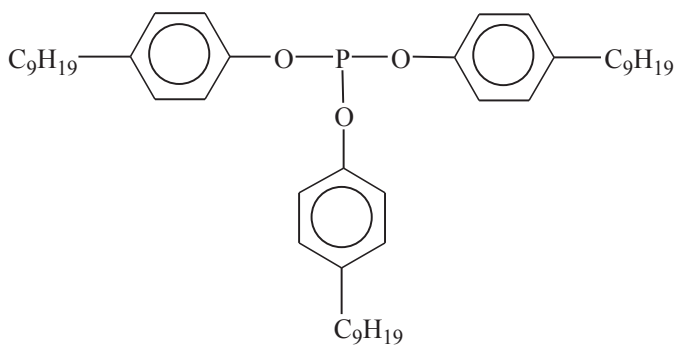
Ди-β-нафтил-п-фенилендиамин



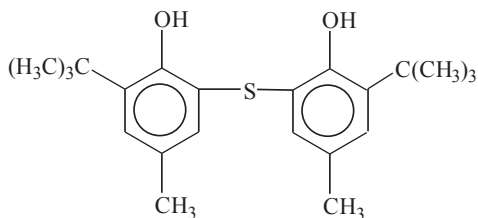
Тиодифениламин



Дифенил-п-фенилендиамин

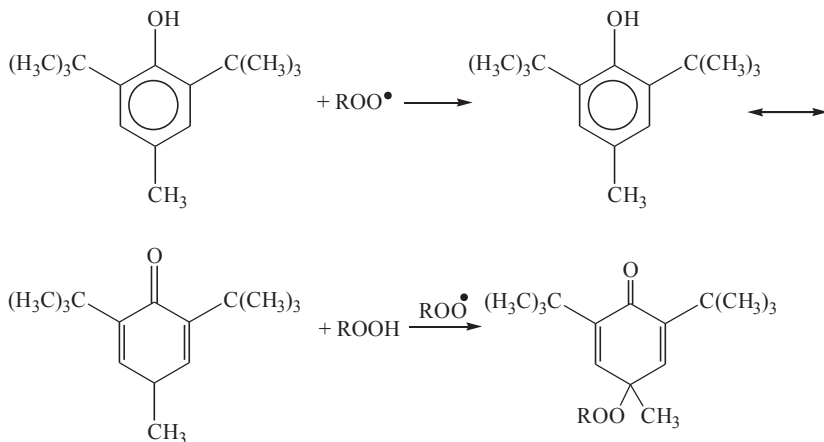


Трис-(нонилфенил) фосфат

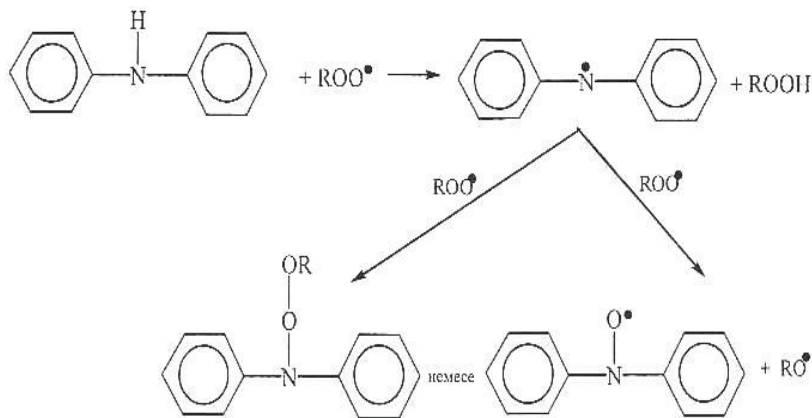


2,2' –Тио- бис- (4-метил-6-трет-бутилфенол)

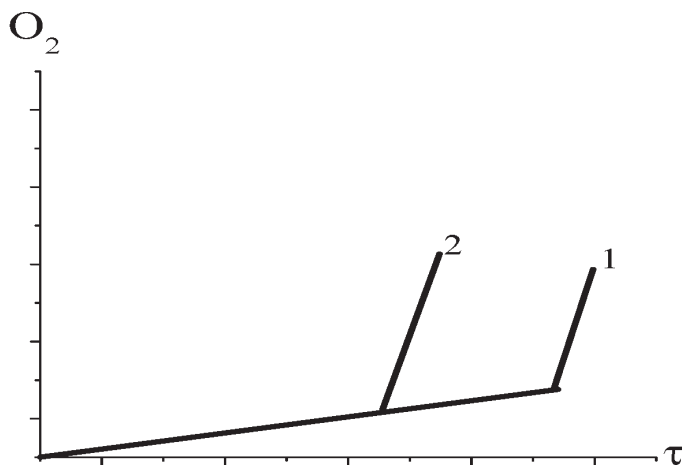
Ди-трет-бутил-п-крезол антиоксиданты екі пероксид радикалын активсіздендіруі мүмкін:



Амин мен фенол тобы бар антиоксиданттарда оңай сутегі атомын бере алатын N-H және O-H функционал топтары бар:



4.1- суретте антиоксиданттың аз мөлшерін қосқандағы полимердің оттегін сіңіруінің тежелуі көрсетілген



4.1-сурет. Антиоксиданттың тотығу деструкциясына әсері: 1-антиоксидантсыз, 2- антиоксидантпен

Қоршаған ортаға тұрақтылығын арттыру үшін полимерлерді берік қабықшамен қаптайды. Полимерлік талшықтарға арнайы төмен молекулалы заттарды сіңірсе, олардың суға төзімділігі артады.

4.4.2 Полимерлердің физикалық деструкциялануы

Термиялық деструкциялану. Термиялық деструкциялану деп полимердің молекулалық тізбегінің жылудың әсерінен үзілуін айтады. Полимерді қыздырғанда, бірнеше айырылу реакциялары жүруі мүмкін. Оларды негізінен екі түрге бөлуге болады: полимерсіздену (деполимерлену) және орынбасарлар реакциясы. 4.1-кестеде кейбір полимерлердің температураға төзімділігі көрсетілген.

Температураға онша төзімді емес полимерлер поливинилхлорид және полиметилметакрилат 150 және 220 $^{\circ}$ C-та ыдырай бастайды, ал полидиметилсилоксан мен политетрафторэтилен 300 және 400 $^{\circ}$ C-қа дейін төзімді.

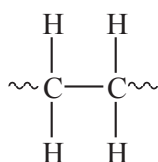
Деполимерлену полимердің негізгі тізбегі қаңқасының үзілуімен сипатталады және әр аралық сатыда түзілетін реакция өнімдері бастапқы мономерге ұқсас болады. Реакцияның соңғы өнімдері алкандар мен алкендер болуы мүмкін.

4.1-кесте. Полимердің ыдырау температуралары және термиялық ыдыраудың активтену энергиясы.

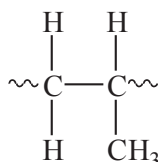
Полимер	Буынның формуласы	E_a , кДж/моль	Бастапқы ыдырау темпера- турасы, °C
1	2	3	4
Полиэтилен	$-CH_2-CH_2-$	263	320
Полиметилакри- лат	$-CH_2-CH-$ $COOCH_3$	142	292
Полиметилмет- акрилат	$-CH_3$ $-CH_2-C-$ $COOCH_3$	125	220
Полистирол	$-CH_2-CH-$ C_2H_5	229	310
Поливинилхлорид	$-CH_2-CH-$ Cl	83-158	150
Поливинилацетат	$-CH_2-CH-$ $COOCH_3$	167-288	170
Полиакрилонит- рил	$-CH_2-CH-$ CN	129	298
Полиизопрен	$-CH_2-CH=C-CH_2-$ CH_3	234	270
Полиэтилентере- фталат	$-OCH_2CH_2OC-C_6H_4-C\sim$ O O	158	290

1	2	3	4
Полидиметилсилоксан	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \sim \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	-	300
Политетрафторэтилен	$\sim \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \sim$	336	400

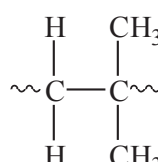
Карботізбекті полимердің температураға төзімділігі С-С байланыстардың беріктігіне байланысты. Көміртегі атомдарының арасындағы байланыстың беріктігіне әр түрлі факторлар әсер етеді. Мысал ретінде үш полимердің құрылымын келтірейік:



полиэтилен



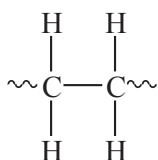
полипропилен



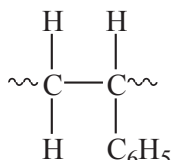
полиизобутилен

Осы қатарда солдан оңға қарай орынбасарлардың саны артқан сайын негізгі тізбектегі байланыстың беріктігі төмендейді, соған орай сәйкес полимерлердің температураға төзімділігі де кемиді.

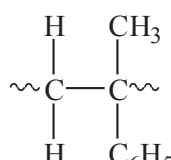
Полиэтиленнен полипропиленге өткенде буынындағы бір сутегі атомы метил тобына ауысқан. Сол сутегі атомы метил тобының орнына фенил тобымен алмасса, полистирол шығады. Оның температураға төзімділігі полиэтиленнен нашар. Егер полистирол буынындағы бір сутегі атомы метил тобына алмастырса, поли-α-метилстирол алынады. Бұл осы қатардағы температураға ең тұрақсыз полимер:



полиэтилен



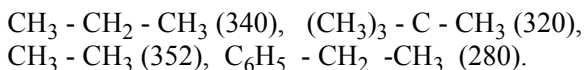
полистирол



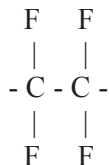
поли-α-метилстирол

Негізгі тізбектегі байланыстардың беріктігіне орынбасарлардың әсерін оларға сәйкес төмен молекулалық көмірсутектердің С-С

байланыстарының диссоциациялану энергиясының мәнін (кДж/моль) салыстыру арқылы байқауға болады:

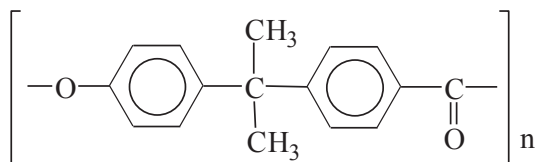


Орынбасарлардың бәрі бірдей полимердің температураға төзімділігін төмендете бермейтінін айта кету керек. Мысалы, политетрафторэтилен (тефлон) өте тұрақты полимердің бірі:

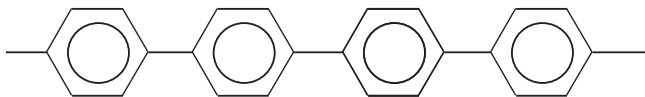


Тефлон 400°C дейін бұзылмайды, сондықтан өнеркәсіптің алуан салаларында қолданылады.

Полимердің негізгі тізбегіне ароматты топ енгізсе, оның температураға төзімділігі артады. Мысалға, поликарбонатты келтіруге болады:



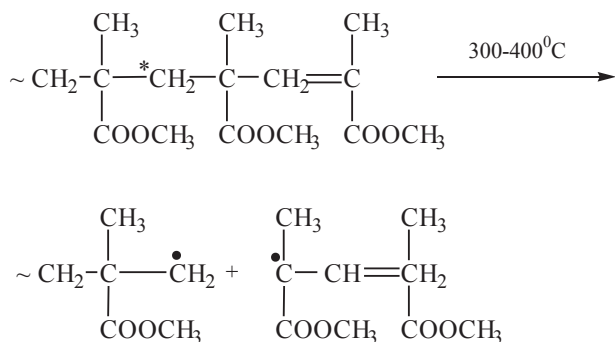
Негізгі тізбегі тек ароматты циклден тұратын полимердің температураға төзімділігі поликарбонаттан да жоғары:



Полифенилен

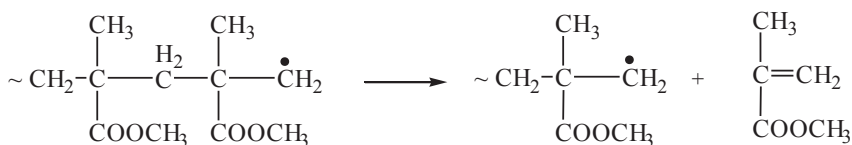
Полиметилметакрилаттың деполимерлену реакциясының толығырақ қарастырайық. Деполимерлену тізбекті радикалдық реакция екені дәлелденген. Температураны 300-400°C-қа көтергенде полимер тізбегі кез-келген жерден үзіліп, еркін радикалдар түзіледі. Бұл радикалдар полимерленудегі сияқты өсу реакциясының емес, керісінше, үзілу реакциясының активті орталығы болады.

Термиялық деструкциялану кезінде иницирлеу үдерісі макромолекуланың соңында, қос байланыс бар жерде жүреді:



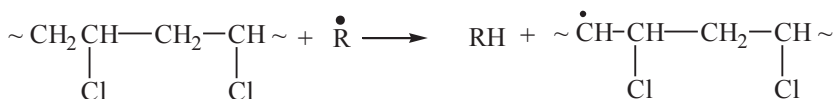
Полимер тізбегінің жұлдызшамен көрсетілген жеріндегі байланыс осалдау болады, себебі осы байланыс үзілгенде, тұрақты аллил радикалы түзіледі. Сонымен қатар деполимерлену үдерісі негізгі тізбектегі кез-келген басқа да байланыстың үзілуі арқылы да иницирленуі мүмкін.

Деполимерлену үдерісінде тізбектің өсуі деп мономерлердің иницирлену нәтижесінде түзілген макрорадикалдардан біртіндеп бөлінуін айтады.

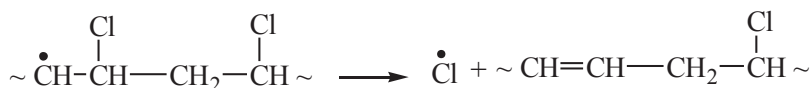


Радикалдар әдеттегідей рекомбинациялану және диспропорциялану жолдарымен жойылады.

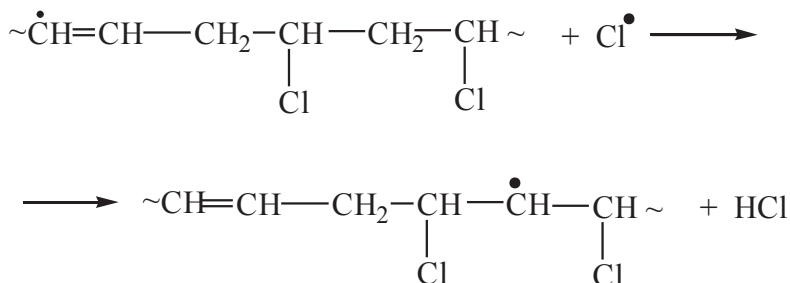
Орынбасарлар реакциясы деп полимер молекуласының қаңқасымен байланысқан топтардың қатысуымен жүретін реакцияларды айтады. Бұл реакция нәтижесінде қайталанатын буынның табиғаты өзгереді, ал тізбектің құрылымы бастапқы калпында қалады. Мысал ретінде поливинилхлоридтің 200°C -та HCl бөлу арқылы жүретін термиялық деструкциялануын келтіруге болады. Бұл үдерістің механизмі өте күрделі, әйтсе де негізгі рөлді еркін радикалдар атқаратыны айқын. Қоспаның немесе жоғары температураның әсерінен пайда болған радикал R^* деполимерленуге ұйытқы болады. Радикал тізбектің метилен тобынан сутегі атомын үзіп алады. Соның нәтижесінде жалқы электрон полимер тізбегіне беріледі:



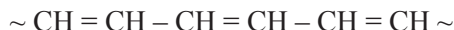
Жалқы электроны бар көміртегі атомына β – қалыпта орналасқан хлор атомы қозғалғыш келеді, ол оңай бөлініп шығады да, құрылым тұрақтанады:



Жүйедегі бос хлор – радикал макромолекула тізбегіндегі екі хлор атомының арасындағы метилен тобын атқылап, бөлініп шыққан сутегімен HCl түзеді, ал тізбекте жаңадан хлор атомы пайда болады:



Тізбекте реакция осылай жалғаса береді. Хлор атомдары түгел бөлініп шыққанда, қос байланысы бар тұрақты полимер-поливинилден түзіледі:



Термототығу деструкциясы. Термототығу деструкциясы деп бір мезгілде жылудың және оттегінің қатар әсерінен жүретін үдерісті айтады. Осының себебінен полимерлер тез істен шығады. Термототығу деструкциясының жылдамдығы термиялыққа қарағанда жоғары және химиялық табиғаты жөнінен жүру үдерісі өте күрделі. Термототығу деструкциясы гидропероксидтердің және еркін радикалдардың қатысуымен тізбекті реакция механизмімен жүретіні дәлелденді.

Активті орталықтың пайда болуы, яғни еркін радикалдардың түзілуі:

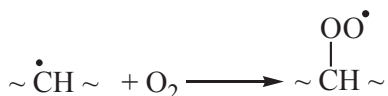


Бірақ бұл реакцияның жылдамдығы өте төмен. Нақты полимерлерде инициатор болатындар: инициатор қалдығы, ауыспалы валентті металл қосылыстары, оңай тотығатын заттар және т.б.

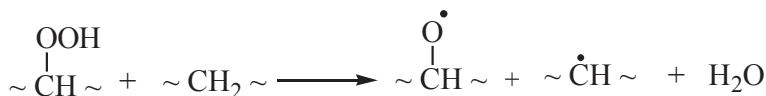
Осы қоспалар радикал береді және термототығу деструкциясын иницирлейді:



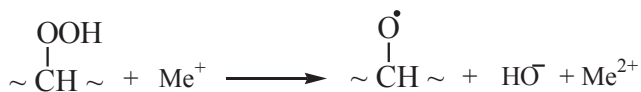
Тізбектің тотыға өсуі осылай жалғаса береді:



Жоғарыда келтірілген екі тізбектің өсу реакциясынан олар бір оттег молекуласын сіңіріп, бір гидропероксид тобын түзе жүретінін байқадық. Соңғы теңдеудегі гидропероксид жылу мен жарықтың әсерінен тез ыдырайды:

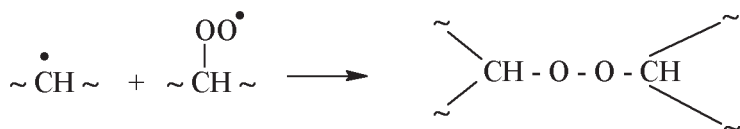
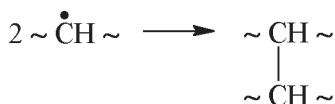


Гидропероксидтердің ыдырауы ауыспалы валентті металдардың қатысында жеделдейді:



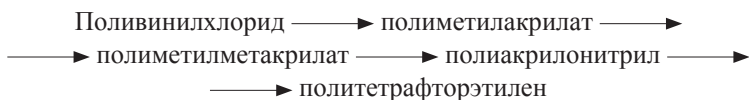
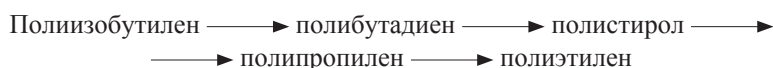
Гидропероксидтердің ыдырауы кинетикалық тізбектің тармақталуына мәжбүр етеді, соның салдарынан тотығу үдерісі автокаталитикалық сипат алады.

Тотығу деструкциясы кезінде тізбектің үзілуі былай жүреді:

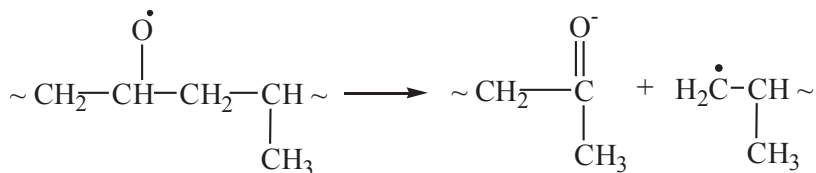


Тотығу жағдайына байланысты реакцияның біреуі басымырақ өтеді.

Термототығу деструкциясының жылдамдығы полимер табиғатына тәуелді. Белгілі полимерлер мынадай қатар құрайды:



Термототығу деструкциясының негізгі бір қалдыратын теріс әсері ол полимердің молекулалық массасының төмендеуі. Оны полипропиленнің ыдырауынан көруге болады:



Термототығу деструкциясы полимердің қасиеттеріне едәуір әсер етеді, әсіресе, диен каучуктеріне. Оның себебі бұл полимерлердің негізгі тізбегінде қос байланыстың болуында. Осыдан олардың молекулалық массалары төмендеп, қос байланыс бойынша тігілу де жүреді. Табиғи каучукті 80°C-қа дейін қыздырса тігілу басым, ал 80°C-тан жоғары болса, тізбектің ыдырауы жүреді. Егер табиғи

каучукті 100⁰С-та 80 сағат ұстаса, оның беріктігі мен серпімділігі жойылады.

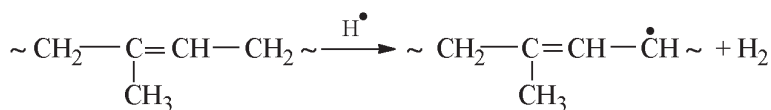
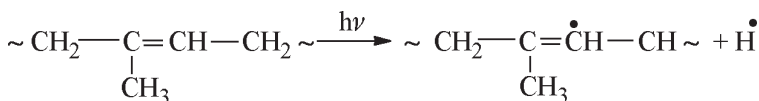
Термототығу деструкциясына қатысатын полимерлер белгілі бір жағдайда жанады немесе жануды қолдайды. Полимерлердің жанғыштығын өлшеудің стандартты әдісі – оның шекті оттектік көрсеткішін (ШОК) анықтау.

Тәжірибе кезінде полимер жолағын оттек пен азот қоспасы бар ыдысқа тік орналастырып, жоғары жағынан жағады. ШОК қоспадағы оттек мөлшерімен (моль %) көрсетіледі. Кейбір көп тараған полимер үшін ШОК мәні 4.2-кестеде көрсетілген. Ауада 21 моль % оттек бар, осыдан, мысалы, полиметилметакрилат ауада жанады, ал поливинилхлорид жанбайды.

4.2-кесте. Кейбір полимерлердің шекті оттектік көрсеткіші (ШОК)

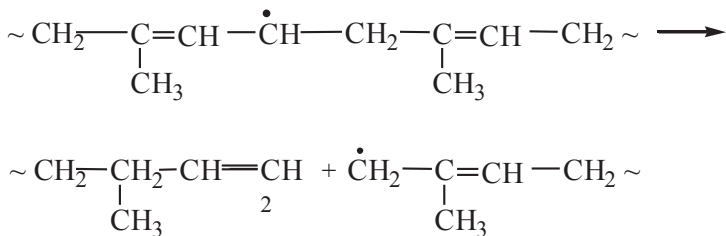
Полимер	ШОК, моль%	полимер	ШОК, моль%
Полиоксиметилен	16	Нейлон	25
Полиметилметакрилат	17	Полифениленоксид	30
Полиэтилен	17	Поливинилхлорид	47
Полипропилен	17	Поливинилиденхлорид	60
Полистирол	18	Политетрафторэтилен	95
Поливинил спирті	22		

Полимердің фотохимиялық деструкциялануы жарық энергиясының әсерінен радикалдық механизммен жүреді. Бұл үдеріске қысқа толқынды жарықты сіңіретін топтары бар полимерлер бейім келеді. Реакция механизмі жарық сіңіруге қабілетті полимердің негізгі тізбегінің құрылымымен және жанама хромофор тобының табиғатымен анықталады. Мысал ретінде полиизопреннің ультракүлгін жарық әсерінен деструкциялануын қарастырайық. Үдеріс сутегі атомының үзіліп шығып, еркін радикалдар түзілуінен басталады:



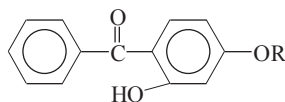
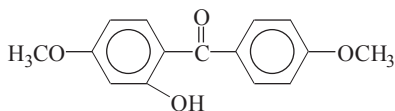
Сутегі атомы α – метилен тобынан үзіледі, өйткені С-Н байланыс энергиясы қос байланыспен қабысу есебінен азайған. Пайда

болған аллил типті еркін радикал изомерленгенде, полиизопрен макромолекуласы деструкцияланады:



Соңғы радикалдар бір-бірімен әрекеттесе, макромолекулаларда көлденең байланыстар түзіледі.

Полимерлерді фотохимиялық деструкцияланудан сақтау үшін фотостабилизаторлар қолданылады. Олардың рөлі жарық сәулелерін жұтып, қоршаған ортаға зиянсыз түрде шашырату. Стабилизатор есебінде көбінесе гидроксил және кетон топтары бар ароматтық қосылыстар пайдаланады:



2-гидроксibenзофенон туындылары

Полимердің жоғары энергия сәулелерінің әсерінен деструкциялануы (радиациялық бұзылу). Жоғары энергия сәулелеріне рентген α , β - және γ -сәулелері жатады. Бұл сәулелердің энергиясы 9-10 эВ, ал полимердегі химиялық байланыстардың энергиясы 2,5-4 эВ. Сондықтан мұндай сәулелер тізбектегі байланыстарды ыдыратуға қабілетті. Жоғары энергия сәулелерінің әсерінен полимердің бұзылуы, тігілуі, молекулалық тізбекте қос байланыстардың көбеюі, кристалды құрылымдардың өзгеруі мүмкін.

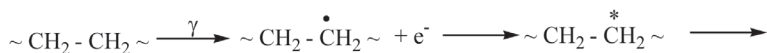
Сәулелердің әсерінен полимер молекуласы ионданады және қозады.



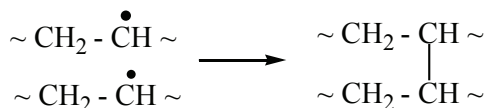
Қозған молекула екі радикалға ыдырауы мүмкін:



Осы радикалдар деструкция реакциясын бастайды. Мысалы, полиэтиленнің радиациялық деструкциялануын қарастырайық:

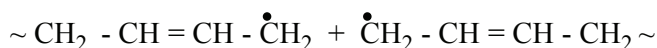


Тігілу былай жүреді:



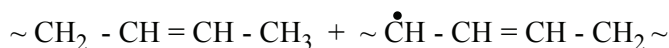
Деструкциялану және тігілу реакциялары бір мезгілде жүреді, бірақ полимерлердің химиялық құрылымына байланысты біреуі басымрақ болуы мүмкін.

Полимерлердің механикалық деструкциялануы. Мұндай үдеріске полимердің молекулалық тізбегінің механикалық әсерлерден ыдырауы жатады. Полимерлер өңдеу немесе пайдалану кезінде механикалық әсерлерге жиі ұшырайды. Механикалық деструкциялану – өздігінен жүретін үдеріс. Полибутадиенді механикалық жолмен өндеген кезде жүретін реакцияны қарастырайық:

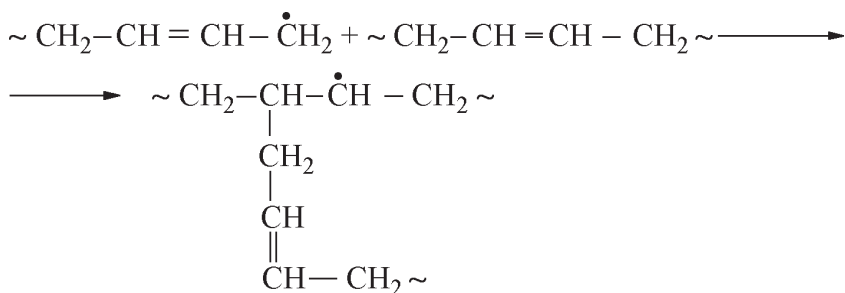


Түзілген біріншілік еркін радикалдар бір-бірімен немесе макромолекулалармен химиялық реакцияға түсе алады.

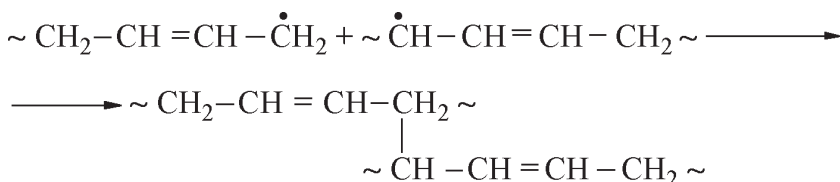
Мұнда түзілген макрорадикал қасындағы макромолекуладан сутегін үзіп алып, жаңа макрорадикал түзуі мүмкін:



немесе қатар орналасқан макромолекуланың қос байланысына қосылуы мүмкін:



Екі жағдайда да полимерлік еркін радикалдар түзіледі, олар тағы да реакцияға қатысуы мүмкін. Мысалы, біріншілік радикалдар бір-бірімен қосылып, тармақталған қосылыс түзеді:



немесе полимерлік радикалдар рекомбинацияланып, макромолекулалар арасында көлденең байланыс түзіледі:



Сонымен, полимерлерді өңдегенде немесе пайдаланғанда механикалық кернеудің әсерінен мынадай үдерістер жүруі мүмкін:

1. Механикалық деструкция – сызықты макромолекулалардың тізбектерінің үзілуінен олардың молекулалық массасы және полидисперстілігі кемиді. Механикалық кернеудің мөлшері негізгі тізбектегі атомдар арасындағы химиялық байланыс энергиясынан көп болған жағдайда тізбек үзіледі. Механикалық деструкция кезінде түзілген радикалдар макромолекулаға қосылуынан тізбек тармақталады.

2. Механикалық тігілу – екіншілік макрорадикалдардың бірігуінен торланған полимер түзіледі.

3. Механикалық синтез – біріншілік және екіншілік радикалдарға мономер молекуласы, басқа полимердің еркін радикалдары, тотықтырғыштар қосылады, нәтижесінде жаңа қосылыстар түзіледі. Мысал ретінде блок-сополимер алуды қарастырдық.

4. Механикалық ағу – торланған полимерлердің бұзылуы нәтижесінде жаңа құрылымдар пайда болады, оларды сызықты полимерлермен бірге өңдеуге мүмкіндік бар.

5. Полимерлердің химиялық реакцияларын механикалық жолмен активтендіру – механикалық кернеу реакциялардың активтендіру энергиясын төмендетеді.

Механикалық деструкцияға әсер ететін негізгі факторлар: полимерлердің химиялық табиғаты және физикалық күйі; молекуладан үлкен құрылымның деңгейі; үдерістің жүру шарттары (температура, реакциялық орта, қоспалардың болуы, механикалық күштің әсер ету жылдамдығы және т.б.).

5 - т а р а у

ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

5.1 Заттардың агрегаттық және фазалық күйлері

Заттар агрегаттық және фазалық күйлерде болады. Төмен молекулалық заттарға үш агрегаттық күй тән: газ тәріздес, сұйық және қатты. Бұл күйлердің бір-бірінен айырмашылығы атомдар мен молекулалардың қозғалу сипатына және олардың текшелену тығыздығына байланысты.

Заттардың газ тәріздес күйіне молекулалардың үдемелі, айналмалы және тербелмелі қозғалыстары тән. Молекулалардың бір-бірінен ара қашықтықтары алыс және текшелену тығыздығы аз.

Қатты күйдегі молекулалардың ара-қашықтығы жақын, текшелену тығыздығы жоғары. Молекулаларда үдемелі қозғалыс болмайды. Молекулалар немесе атомдар тобы тепе-теңдік орталығының бойымен тербелуі мүмкін.

Сұйық күй газ тәріздес және қатты күйлердің ортасында болады. Молекулалар қозғалысы жағынан газдарға, ал текшелену тығыздығы бойынша қатты денелерге жақын. Сұйық молекулалары едәуір қозғалыста болғандықтан шамалы күштердің әсерінен пішінін оңай өзгертеді, яғни ағуға бейім. Полимердің төмен молекулалық қосылыстарға қарағанда ерекшелігі оларға тек екі агрегаттық күй тән: қатты және сұйық. Полимерлер газ тәріздес күйде бола алмайды, себебі олардың ыдырау температурасы қайнау температурасымен салыстырғанда едәуір төмен.

Фаза деген ұғымға түсініктеме берейік. Фаза дегеніміз - жүйенің басқа бөлігінен беттік бөліну арқылы ажыратылған бөлік. Әр фазаның құрамы мен термодинамикалық қасиеттері басқа фазалардан ерекше және өздігінен өмір сүре алады.

Төмен молекулалық заттар үш физикалық күйде болады: кристалдық, сұйық және газ тәріздес. Олардың бір-бірінен басты айырмашылығы молекулаларының өзара ретімен орналасуына тікелей байланысты. Молекулалардың өзара орналасуы арғы және бергі реттілік болып екіге бөлінеді.

Арғы реттілік дегеніміз молекула мөлшерінен елеулі ара қашықтыққа дейін сақталатын реттілік.

Бергі реттілік деп молекула мөлшерімен өлшемдес қашықтықта сақталатын реттілікті айтады. Кез келген молекуланы алсақ, оған көрші орналасқан молекулалар белгілі бір ретпен орналасады да, ал молекула мөлшерінен алыс қашықтықта реттілігі жойылады.

Кристалдық фазалық күйге кристалдық тордың және атомдар немесе молекулалардың орналасуында үш өлшемді арғы реттіліктің болуы шарт. Сұйық фазалық күйде кристалдық тор болмайды, тек қана атомдар мен молекулалар бергі реттілікпен орналасады. Жүйенің мұндай күйін әдетте аморфтық деп атайды. Газ тәріздес фазалық күйде атомдар мен молекулалардың орналасуында ешқандай реттілік жоқ.

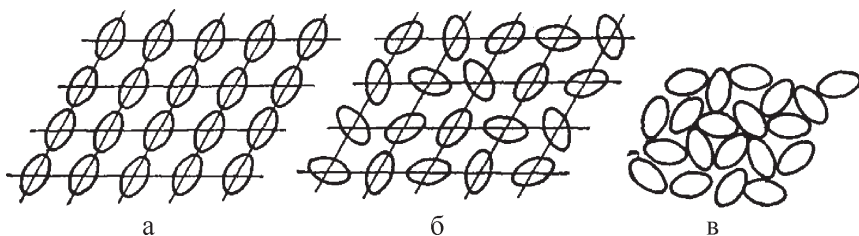
Полимерлерге екі фазалық күй тән: кристалдық және аморфтық. Алдымен полимерлерде ретті құрылым қалай түзілетінін анықтап алайық. Төмен молекулалық заттарда арғы және бергі реттілікті құруға молекулалар, атомдар немесе иондардың ретті орналасуындағы ара қашықтықтары негізгі белгі болып саналады. Полимерлерде екі типті құрылымдық элементтер бар: буындар және тізбектер. Демек, полимерлердегі арғы және бергі реттілікті қарастырғанда осы екі элементтің қайсысы реттілікті тудыратынын анықтауымыз қажет.

5.1-суретте тізбектер мен буындардың үш мүмкін болу реттіліктері келтірілген.

Бұл суретте тізбектердің де, буындардың да үш өлшемді арғы реттілікпен орналасқанын байқаймыз, яғни кристалдық фаза түзіледі (5.1-а сурет). 5.1, б-суретте буындардың орталықтары дұрыс бағдарланған, тізбектер ретті орналасқан, бірақ мұнда кристалдық фаза түзілмейді, себебі буындардың өзі ретсіз орналасып тұр. Сондықтан мұнда аморфтық фаза пайда болады. 5.1-в суретте тізбектердің де буындардың да бергі реттілікпен орналасуын көрсетеді, яғни полимер таза аморфты күйде болады.

Сұйық фазалық күйде барлық қатты заттар балку температурасынан жоғары температурада болады (мысалы, кәдімгі силикат шынысы, канифоль және т.б.).

Силикат шынысында кристалдық тор болмағандықтан, барлық қатты аморфты заттарды шыны тәріздес немесе шынылар дейді. Шыны тәріздес те, кристалды денелер де қатты аморфты күйде болады және бір-бірінен молекулалардың қозғалғыштығында айырмашылығы бар.



5.1-сурет. Полимер тізбегінің текшелену түрлері (сопақша белгімен буындардың проекциясы келтірілген). а-тізбектердің және буындардың үш өлшемді арғы реттілікпен орналасуы; б-тізбектер ретті, ал буындар ретсіз орналасқан; в-әр тізбек бойымен буындардың арғы реттілікпен және тізбектер өзара бергі реттілікпен орналасуы

Сонымен, полимердің қатты агрегат күйіне екі фазалық күй сәйкес: кристалдық және аморфтық (шыны тәріздес). Сұйық фазалық күйге екі агрегаттық күй сәйкес келеді: қатты (шыны тәріздес) және сұйық (балқу температурасынан жоғары болғанда).

5.2 Молекуладан ірі құрылым

Полимерлер макромолекулалары сутектік және молекулааралық күштердің әсерінен бір-бірімен әрекеттесіп, құрамы және өмір сүру мерзімі әртүрлі күрделі құрылымдар (агрегаттар) түзеді. Бұл күрделі құрылымның құрылысы әрекеттесуші макромолекулалардың конформациясы мен конфигурациясына, буындардың химиялық құрамына, атомдар мен топтардың саны мен шамасына және құрылым түзілгендегі шарттарға (температура, қысым, орта және т.б.) байланысты. Сонымен, макромолекулалардың кеңістікте өзара орналасуын, текшелену тәсілдерін және түзілген құрылымның пішіні мен шамасын полимердің молекуладан ірі құрылымы дейді. Молекуладан ірі құрылымдардың түрлері әртүрлі болғандықтан, олардың жоғары молекулалық қосылыстардың физикалық және химиялық қасиеттеріне елеулі әсер етеді.

Молекуладан ірі құрылымдар элементтерінің реттілігіне сәйкес полимерлер кристалды және аморфты болып екіге бөлінеді.

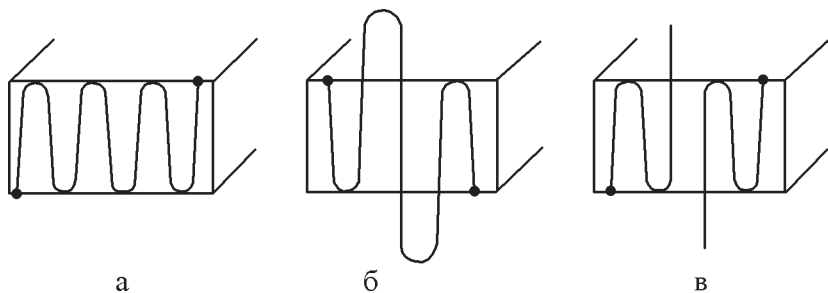
5.2.1 Кристалды полимерлер

Ретті құрылым, яғни макромолекулалардың орналасуындағы арғы реттілік тек қана кристалды полимерлерде білінеді. Аморфты полимерлер үшін бергі реттілік тән, яғни белгілі бір облыстарда макромолекуланың тізбек буындары азды-көпті ретті орналасады. Кристалданудың қажетті шарты тізбек буындарының орналасуында арғы реттіліктің болуы, ол көбінесе стереоретті полимерлерде кездеседі. Атактикалық полимерлер кристалдануға бейім емес. Кристалдану үшін өздігінен жүретін үдерістің термодинамикалық шарты орындалуы керек, яғни $\Delta G < 0$. Кристалдану кезінде тізбектің бөлімдері тураланады, ол энтропияның азаюына әкеліп соғады, $\Delta S < 0$. Сондықтан кристалданудың энтальпиясы әрқашанда теріс, $\Delta H < 0$. Мұның себебі кристалды полимерлерде аморфты полимерлермен салыстырғанда молекулааралық өзара әсерлесу энергиясы көп болады, осыған байланысты олардың текшелену тығыздығы жоғары. Соңғысы текшелену коэффициентін сипаттайды. $K = V_3/V$, мұнда V – жалпы көлем, V_3 – полимер көлемі, ал $(V - V_3)$ – оның бос көлемі. Кристалдық полимер үшін $K = 0,71-0,75$, ал аморфты болса, $K = 0,63-0,68$.

Кристалды полимерлер көбінде біркелкі болмайды, кристалдығымен бірге аморфты фазалары да болады. Сондықтан мұндай полимерлерді сипаттау үшін кристалдану дәрежесі деген ұғым қолданылады. Кристалдану дәрежесінің мәні полимердегі кристалды фаза көлемінің, аморфты және кристалды фазалардың жалпы көлеміне қатынасымен анықталады. Көптеген полимерлер үшін кристалдану дәрежесі 20-дан 80%-ға дейінгі аралықта болады. Бұл шама полимердің белгілі-бір физикалық қасиетінің көмегімен табылады. Ескере кететін бір жайт, полимерлердің кристалды және аморфты фазаларын бір-бірінен түбегейлі бөлуге болмайды. Демек, кристалды полимер екі фазалы құрылым.

Кристалды полимерлердің құрылымын анықтаудағы қазіргі кездегі ең сенімді әдіс – рентгенқұрылымдық анализ әдісі. Полимерлердің кристалдану дәрежесі көбінесе дилатомерлік әдіспен анықталады, себебі кристалды және аморфты фазалардың тығыздықтары әртүрлі. Кейбір жағдайларда, мысалы, поливинилхлоридтің кристалдану дәрежесін инфрақызыл спектр әдісімен анықтау тиімді.

Полимердің кристалды құрылымының негізгі элементі – монокристалл. Монокристалдар полимерлердің сұйытылған ерітінділерінен түзіледі, пластина тәрізді болып келеді. Концентрациясы 0,01%-дық полиэтиленнің ксилолдағы ерітіндісінен температура 80-100°C болғанда, қырының ұзындығы бірнеше



5.2-сурет. Макромолекуланың кристалда қатпарлануы: а-ретті; б, в-ретсіз

микрон, қалыңдығы 10 мкн жуық жазық ромба тәрізді кристалдар түзіледі. Кристалдағы макромолекула осі кристалл пластинкасының жазықтығына перпендикуляр орналасқандығы рентгенографиялық зерттеулер арқылы анықталған. Макромолекуланың жалпы ұзындығы пластинаның қалыңдығынан 1-2 есе артық шама болғандықтан мынадай тұжырымға келеміз: монокристалдағы макромолекула қатпарланған конформация күйінде болады.

Полимер монокристалдары негізінен бір-бірінің үстіне орналасқан пластинкалардан (ламельдерден) тұрады. Ал ламель дегеніміз 180°C-қа майысып, қатпарланып, тығыз орналасқан пластинкаға ұқсас түзілістер. Ламельдер қабаттанып, дұрыс кристалл түзуге себепші болады.

Кристалдағы макромолекуланың қатпарлануы ретті және ретсіз болуы мүмкін. 5.2-суреттегі а-жағдайда кристалды макромолекула тізбегі ретті орналасқан. Тізбектегі 5-6 атомнан тұратын тұзақ кристалл қырларында орналасқан. Келесі көріністерде (5.2-сурет б және в) монокристалдағы полимер тізбегінің иілуі кристалл қырларынан алшақ жатады да, көлемі үлкен тұзақ түзеді. Сондықтан тізбектің соңы басынан алшақ жатады немесе монокристалдың көлемінде жатпауы да мүмкін. Соңғы жағдайда макромолекула екінші монокристалды денені түзуге қатысады. Мұндай макромолекулалар өтпелі полимерлі тізбек деп аталады. Молекулалық массасы $1,5 \cdot 10^6$ шамаға тең изотактикалық кристалды полипропиленнің макромолекуласы орта есеппен жиырма бес рет қатпарланып, он сегіз монокристалл түзуге қатысады.

Кристалда макромолекуланың ретсіз қатпарлануы жиі кездеседі. Бұл жағдай полимер денесіндегі ретті (кристалды) және ретсіз облыстардың бір-біріне берік байланысуын қамтамасыз етеді. Сондықтан кристалды және аморфты фазаларды бір-бірінен толық бөлу мүмкін емес.

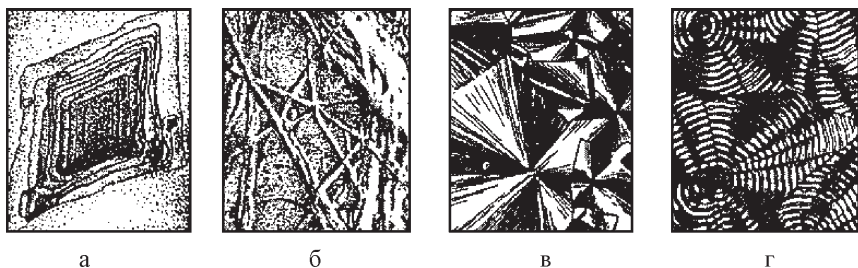
Макромолекула кристалдарының текшелену тәсілі кристалдану шартымен анықталады. Молекулалық массасы біршама жоғары емес полимердің сұйытылған ерітінділерінің қозғалғыштығы едәуір жоғары. Мұндай жағдайда тізбектің қатпарлануы тепе-теңдікте жүреді және көбінесе ретті болады. Көп жағдайда кристалдану макромолекуланың қозғалғыштығы баяу жағдайда, яғни концентрлі ерітіндіде немесе балқымада, өте төмен температурада және молекулалық массасы үлкен полимерде жүреді. Мұндай жағдайда макромолекуланың кристалға текшелену жылдамдығы оның сегменттерінің диффузия жылдамдықтарынан едәуір жоғары, сондықтан, кристалға оның кейбіреулері ғана енеді. Концентрлі ерітінділер мен балқымаларда макромолекула шумақтары шатысқан, осының әсерінен монокристалға бір мезгілде бірнеше макромолекулалар қатпарланады.

Біріншілік ламельдердің едәуір беттік энергиясы бар, сондықтан олар бірігіп, молекуладан ірі құрылым түзеді. Сұйық ерітінділерден кристалдану болғанда пластинкаға ұқсас монокристалдар бір-біріне қабаттасып, сатылы «терасса» тәрізді құрылым түзіледі.

Балқымадан және концентрлі ерітінділерден кристалдану болғанда, полимердің күрделі кристалдық құрылымы түзіледі. Мұндай құрылымдардың біріншілік элементтері – монокристалдар немесе кристаллиттер. Олардың ең қарапайымын фибрилла дейді. Ол лента тәрізді құрылым, макромолекула кесінділері ұзын оське перпендикуляр түрінде орналасқан. Фибриллалардың түзілуі пластинка тәрізді кристалдардың бір бағытта өсуінен деп есептелінеді. Бұдан күрделі екіншілік құрылымға сферолит жатады. Оның мөлшері бірнеше миллиметр және кейде сантиметрге жетуі мүмкін. Аморфты және кристалды облыстардың орналасуына байланысты сферолиттер радиалды және сақина тәрізді болып бөлінеді. Тарамдалған сферолиттерде қаңқа лента тәріздес кристалдық құрылымдардан, орталықтан шетке қарай бағытталып түзіледі. Кристалды облыстардағы макромолекула осьтері сферолит радиусына перпендикуляр түрінде бағытталған. Сақина тәріздес сферолиттерде полимер қаңқасы спираль тәрізді оралған ленталардан тұрады.

Полимердің кристалдық құрылымының кездейсоқ түріне сфералық полимер бөлшектерінен тұратын ретті құрылым – глобула жатады. Глобулалы кристалдар табиғи полимерлерге ғана тән.

Сонымен, синтетикалық полимерлердің құрамы кристалды және аморфты, біркелкі емес, ретті және ретсіз облыстардан тұрады. Полимердің құрамының біркелкі еместігі оның физикалық және химиялық қасиеттеріне әсер етеді. Кристалдық полимерлердің қарастырылған құрылымдық түрлері 5.3-суретте келтірілген.



5.3-сурет. Полимердегі кристалдық құрылымдардың түрлері. а-кристаллит, б- фибрилла, в- радиалды сферолиттер, г- сақиналы сферолиттер

5.2.2 Аморфты полимерлер

Аморфты полимерлерде бергі реттіліктің болатынын жоғарыда келтірдік. Сонымен қатар полимердің аморфты күйінде ешқандай реттілік болмайды деп қарастырмау керек, себебі аморфты күйде белгілі бір реттіліктің барын кейбір факторлар дәлелдейді:

1. Аморфты және кристалды полимерлердің тығыздықтарының мәндері бір-біріне жақын. Мысалы, идеал түрдегі кристалдық полиэтиленнің тығыздығы 1000 кг/м^3 , ал аморфты – 800 кг/м^3 . Егер аморфты полимерде ретті аймақтар болмаса, оның тығыздығы түгелдей кристалды полимермен салыстырғанда едәуір төмен болар еді.

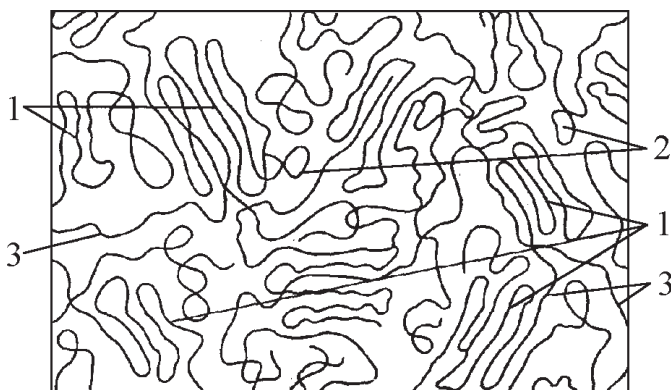
2. Полимердің кристалдану жылдамдықтарының жоғары болуы. Егер аморфты полимерлерде ретті құрылымдар болмаса, кристалдану жылдамдығы біршама жоғары болар еді.

3. Әртүрлі физика-химиялық әдістермен (электрондық микроскопия, рентген сәулелерінің және нейтрондардың дифракциясы) аморфты полимерлерде белгілі бір аймақта буындардың орналасуында бергі реттілік бар екендігі көрсетілді.

Жоғарыда келтірілген тұжырымдардың нәтижесінде Иея аморфты полимерлер үшін мынадай модуль ұсынды (5.4-сурет):

– аморфты полимерлерде ретті аймақтар бар, оны домендер дейді, мөлшері $30\text{-}100 \text{ \AA}$. Домендерде полимер тізбегі параллель орналасып, қатпарлы конформация түзеді. Домендердің реттілік дәрежесі, мөлшері, саны және өзара орналасуы полимерлерді салқындатқандағы жағдайларға байланысты;

– домендер бір-бірімен өтпелі тізбектер арқылы байланысқан. Сондықтан кейбір макромолекулалар бірнеше домендердің құрамына кіреді де, үш өлшемді құрылым түзуі мүмкін;



5.4-сурет. Аморфты полимердің құрылым моделі: 1-ретті домен; 2-доменаралық кеңістік; 3-өтпелі макромолекулалар

- домендердің арасында доменаралық аймақтар бар. Мұнда негізінен тізбектердің соңы, өтпелі тізбектер, молекулалық массасы төмен молекулалар бар;

- домендер бір-бірімен қосылып, доменнен ірі құрылым түзуі мүмкін.

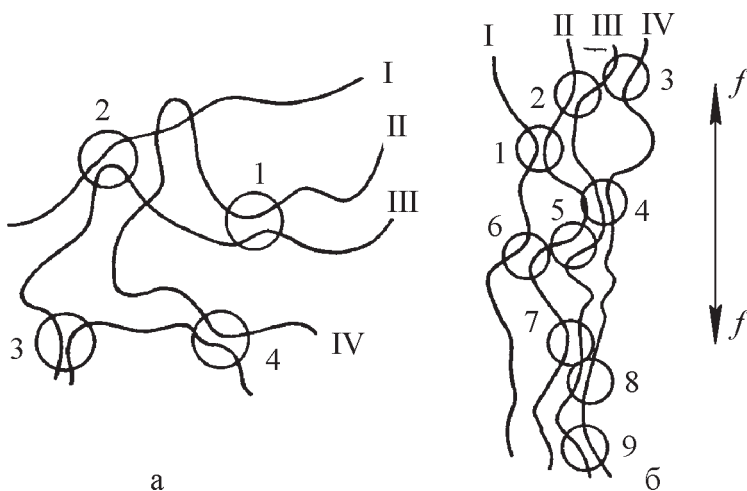
Аморфты полимерлердің ретті құрылым түзуі блок-сополимерлерде дәлелденген және мұндай құрылымдар полимерлердің физика-механикалық қасиеттеріне едәуір ықпал етеді.

5.2.3 Полимерлердің бағдарланған күйлері

Полимердің бағдарланған күйі дегеніміз макромолекула мен макромолекуладан ірі құрылым осьтерінің бағдарлану осі бойынша орналасуы. Полимерлер мұндай күйінде анизотропиялық қасиетке ие, яғни олардың қасиеттері барлық бағытта бірдей болмайды. Сондықтан бағдарланған полимерлерден алынған талшықтар бағдарлану осі бағытында өте берік болады. Бағдарланған полимерлер табиғатта жиі таралған: мақта, зығыр талшықтары, жүн және т.б.

Бағдарланған синтетикалық полимерлерді оларды синтездеу барысында алуға болады. Мысалы, қатты фазада полимерлеу, мұнда мономер монокристалл пішінінде болады; сұйық полюсті мономерді тұрақты электр өрісінде полимерлеу.

Өнеркәсіпте полимерлерді бағдарлаудың екі тәсілі қолданылады: бір және екі бағытта созу. Бағдарланған созуды жүргізу үшін поли-



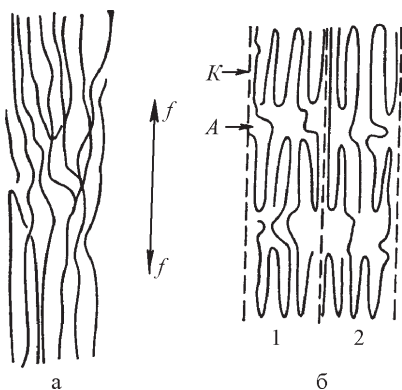
5.5-сурет. Макромолекуланың бағдарланбаған (а) және әсер етуші күш бағытында бағдарланған полимерде орналасуы (I, II, III, IV-макромолекулалар; 1,2,3,4...- тор түйіндері)

мерді белгілі бір жағдайда созады. Бір бағытта созуды талшықтар алу үшін қолданады, яғни полимер үлгісін бір бағытта созады, үлгі ұзындығы ұзарады, ал көлденең мөлшері кемиді. Екі бағытта созуды үлдір (пленка) алуда қолданады. Созатын күштердің әсерінен полимердің барлық құрылымдық элементтері (жеке макромолекулалар, молекуладан ірі құрылым) күштің бағытына қарай бағдарланады. Мұның нәтижесінде макромолекуладағы байланыстар бұзылады, макромолекулалар конформациясын өзгертеді, жазылады және өзара жақындасады. Макромолекулалардың түзуленуі және жақындасуы әрекеттестікті арттырады, тізбектің қаттылығын жоғарылатады (5.5-сурет).

Бағдарлану нәтижесінде полимер фибриллалы құрылымда болады (5.6-сурет).

Аморфты полимерлерде фибриллалар гомогенді, ал кристалды полимерлерде аморфты және кристалды аймақтардың болуына байланысты көлденең гетерогенділік бар. Микрофибриллалар бір-бірімен фибрилла аралық тізбектермен бірігіп, ірі фибриллалық құрылымдар түзеді және ол құрылымдар бағдарланған полимердің құрылымын анықтайды.

Бағдарлану дәрежесін анықтау үшін $\cos^2\theta$ шамасы қолданылады, мұндағы θ – полимердің құрылымдық элементінің бастапқы осі мен бағдарланған үлгінің осінің арасындағы бұрыш. Аморфты



5.6-сурет. Аморфтық (а) және кристалдық (б) полимерлердегі фибрилла құрылымы (А-аморфтық бөлік, К-кристалдық; 1,2-микрофибрилдер); f -созу бағыты

полимерлерде бағдарлану толық болмайды, сондықтан $\cos^2\theta$ мәні 0,5-тен аспайды. Кристалдық полимерлерде екі молекулалық бағдарлану болады, кристаллиттерде бағдарлау өте жоғары, $\cos^2\theta$ мәні 0,95 кейде 1-ге дейін жетеді, ал аморфты аймақтарда $\cos^2\theta$ мәні 0,6-0,7-ден аспайды. Алайда, бұл мән таза аморфты полимерлерге қарағанда жоғары. Бұл факт бағдарланған кристалдық құрылымдардың беріктігін көрсетеді, ал деформация кезінде бұзылу өтпелі тізбектерде, яғни аморфты аймақтарда болады.

Сонымен бағдарланған полимерлердің бағдарлану бағытында беріктігі тізбек түйіндері санымен, жиілігімен, кристалды және аморфты аймақтардың жоғары дәрежеде бағдарлануымен түсіндіріледі.

Полимерлерді бағдарлау екі түрлі тәсілмен жүреді:

– бүтін кристаллиттерді бұрып немесе жылжытып, оларды бағдарлану осі бойына орналастыру керек, яғни макромолекуланың үзінділерін жылжыту қажет. Бұл полимер тұтқыраққыш күйде болғанда мүмкін.

– кристаллиттерді механикалық кернеулердің әсерінен бұзып, молекулалық деңгейде бағдарлап, жаңа молекуладан ірі құрылымды қайта құру керек.

5.3 Аморфты полимерлердің үш физикалық күйі

Аморфты полимерлер үшін температураға байланысты әртүрлі үш физикалық күй тән – шыны тәріздес, жоғары эластикалық және тұтқыраққыштық. Алғашқы екеуі қатты агрегат күйге, ал соңғысы – сұйық күйге жатады. Жоғары эластикалық күй тек қана полимерлерге тән.

Полимерлердің әртүрлі физикалық күйлерін анықтау үшін олардың қандай болса да температураға тәуелді бір қасиетін зерттеу керек. Сондай қарапайым және сенімді әдістердің бірі – термомеханикалық әдіс. Бұл әдісте белгілі бір уақытта полимер үлгісіне тұрақты күш

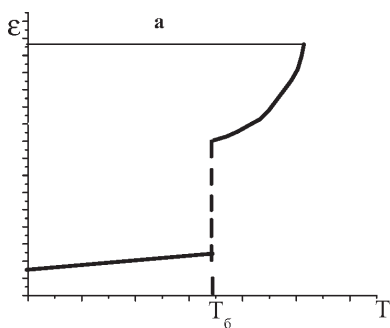
түскендегі деформацияның температураға тәуелділігі қаралады. Полимердің деформация шамасының температураға тәуелділігінің графиттік бейнесі *термомеханикалық қисықтар* деп аталады.

5.3.1 Полимерлерді термомеханикалық әдіспен зерттеу

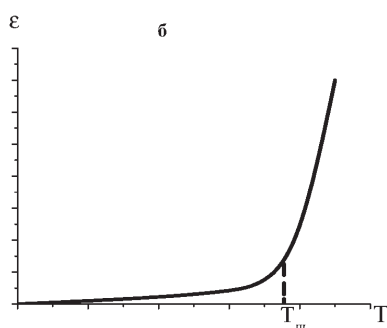
Кіші молекулалық кристалдық заттардың термомеханикалық қисығы 5.7-суретте келтірілген. Кристалдардың балқу температурасынан төмен температурадағы аймақта деформацияның шамасы аз және қайтымды, яғни дене қатты түрде. Балқу температурасынан жоғары аймақта деформация күрт өседі және қайтымсыз болады, ол қатты кристалдық дененің сұйыққа ауысқанын көрсетеді.

Кәдімгі шыныланатын сұйықтардың (глицерин, канифоль, аморфты силикаттар) термомеханикалық қисығы өзгеше (5.8-сурет). Температураны жоғарылатып, зат үлгісін қыздырғанда деформация бірқалыпты және үздіксіз өсіп, тұтқырлықтың кемитінін көрсетеді. Төмен температурада, зат шыны тәріздес күйде болғанда, кристалдық заттар сияқты деформация аз және қайтымды. Демек, шыныланған аморфты денелер қатты кристалдық денелерге ұқсас, бірақ қатты шыны тәріздес күйден сұйық (тұтқыраққыш) күйге өтуі, кристалдық денелерден өзгеше, біршама температура аралығында болады. Осы аралықтан шынылану температурасын $T_{ш}$ анықтайды.

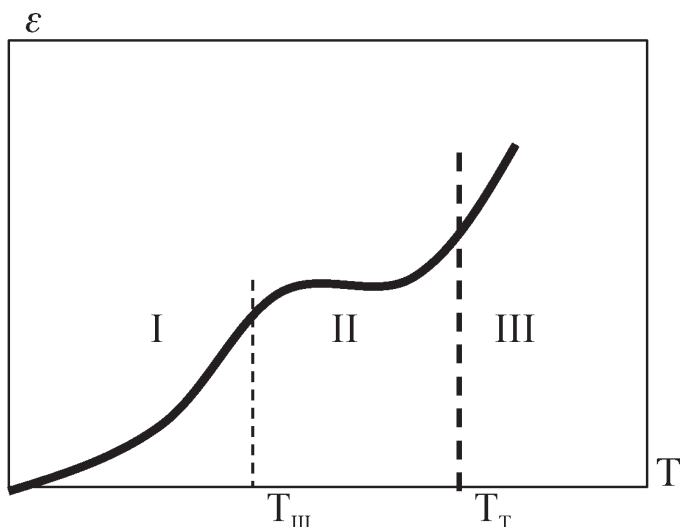
5.9-суретте түзу сызықты аморфты полимерлердің термомеханикалық қисығы көрсетілген. Қисық үш физикалық күйге



5.7-сурет. Төмен молекулалық кристалды заттың термомеханикалық қисығы



5.8-сурет. Шыныланатын төмен молекулалық сұйықтың термомеханикалық қисығы



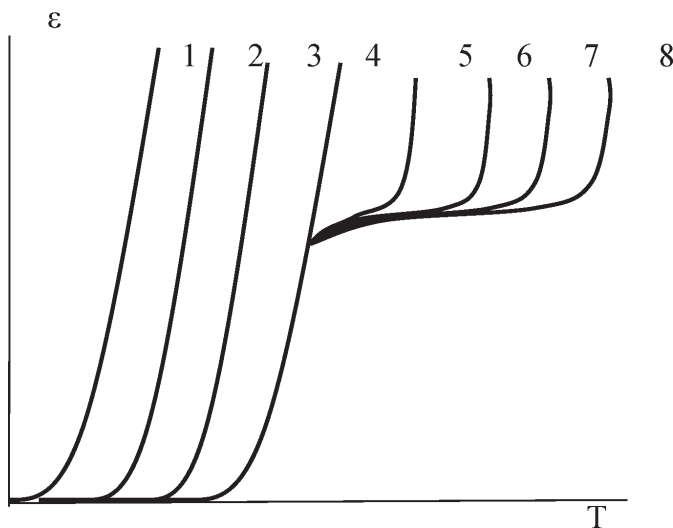
5.9-сурет. Аморфты полимердің термомеханикалық қисығы: I-шыны тәріздес күй; II- жоғары эластикалық күй; III - тұтқыраққыштық күй

сәйкес үш бөлімнен тұрады. I бөлім шыны тәріздес, II бөлім жоғары эластикалық, ал III бөлім тұтқыраққыштық күйді білдіреді.

Шыны тәріздес күйдегі температуралық аралықта жылулық қозғалыс энергиясының шамасы макромолекула бөліктерін бір-бірімен салыстырғанда жылжытуға жеткіліксіз, сондықтан макромолекула пішіні (конформациясы) мен өзара орналасуы уақытқа байланысты өзгермейді. Бұл күйде тізбектің атомдары немесе атомдар топтары тепе-теңдік төңірегінде тербелмелі қозғалыста болады. Сондықтан шыны тәріздес күйде полимерлерге аздаған қайтымды деформация тән.

Температура шынылану температурасына (T_{III}) жеткенде макромолекула буындарының қозғалысы едәуір артады, соның әсерінен тізбектің кейбір бөліктері жылжып, макромолекуланың пішіні өзгереді. Сыртқы күш бұл өзгерістерге бағыт беріп, үлгіде деформация шамасы артады және қайтымды болады. Бұл күй тек полимерлерге тән ерекше жоғары эластикалық күйді білдіреді. Жоғары эластикалық күй ұзын тізбекті заттарда ғана болады және оның пайда болу себебі макромолекуланың иілгіштігінен. Макромолекула бұл күйде өз конформациясын сегменттердің дара байланыс бойынша айналуына байланысты оңай өзгертеді.

Температураны одан әрі жоғарылата берсе сегменттердің қозғалысы арта түсіп, макромолекула шумақтары бір-бірімен салыстырғанда



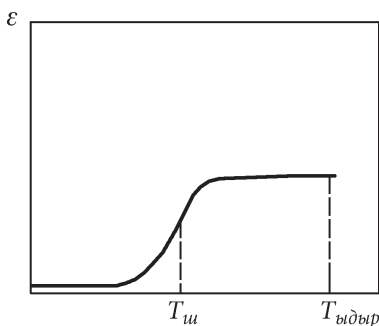
5.10-сурет. Сызықты полимергомологтардың термомеханикалық қисықтары. Қисықтардың рет саны артқанда, молекулалық масса да артады

жылжиды. Соның салдарынан полимерде қайтымсыз деформация болады, яғни ол ағады. Бұл күй тұтқыраққыштық күй деп аталады. Полимердің жоғары эластикалық күйден тұтқыраққыштық күйге өткен температураны аққыштық температура (T_t) дейді.

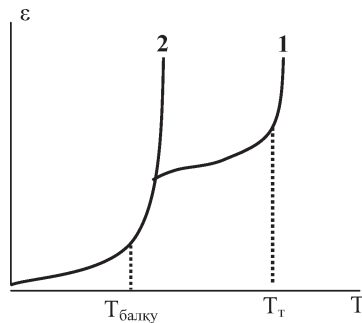
Сонымен полимерлердің төмен молекулалық заттардан ерекшелігі оларға үш физикалық күй (шыны тәріздес, жоғары эластикалық, тұтқыраққыштық) тән және бұл күйлердің бір-біріне өтуі бір нүктеде болмайды, бір шама температуралық аралықта байқалады. Осы температуралық аралықтардың орташа мәндерінен $T_{ш}$ және T_t табылады.

5.10-суретте полимергомологтар қатарының әртүрлі мүшелерінің термомеханикалық қисықтары көрсетілген.

Суреттен төмен молекулалық заттар тек екі күйде, яғни шыны тәріздес және тұтқыраққыштық күйде болатынын көреміз (басқаша айтқанда $T_{ш}$ және T_t қабысады). Молекулалық масса өскен сайын $T_{ш}$ және T_t бір-бірінен ажырайды, яғни жоғары эластикалық күй пайда болады және термомеханикалық қисықтарда жоғарыда айтылған үш бөлім түзіледі. Молекулалық масса одан әрі өскенде $T_{ш}$ тұрақталады да, ал T_t арта береді. Демек, жоғары эластикалық күйді анықтайтын $T_t - T_{ш}$ айырымы неғұрлым үлкен болса, полимердің молекулалық массасы да соғұрлым жоғары болады.



5.11-сурет. Торланған аморфты полимерлердің термомеханикалық қисығы



5.12-сурет. Кристалды полимерлердің термомеханикалық қисықтары: 1-полимердің $T_g < T_t$; полимердің $T_g > T_t$

Торланған аморфты және кристалды полимерлердің термомеханикалық қисықтары 5.11-суретте көрсетілген.

Торланған полимерде тұтқыраққыштық күй жоқ, себебі макромолекулалардың арасында көлденең химиялық байланыстар полимер тізбектерінің ауырлық центрінің жылжуына кедергі жасайды. Сондықтан өте жоғары температурада да аққыштық байқалмайды. Жоғары эластикалық температуралық аймақ өсе береді және оның жоғары шекарасында полимер ыдырайды. Полимер кристалдық күйге ауысқанда, оның жоғары эластикалық қасиеттері жоғалады (5.12-сурет). Балқу температурасынан T_g төмен облысында кристалдық полимерлерде азғантай күштерден болатын деформацияның шамасы да аз. Кристалды полимерлер қасиеттері балқу температурасы облысында едәуір өзгереді. Балқу температурасында полимердің кристалдық фазасы жойылады, оның деформациялануы күрт өседі. Егер полимерлену дәрежесі өте жоғары болмаса, онда T_t мәні T_g төмен болады, сондықтан полимер бірден тұтқыраққыштық күйге көшеді. Полимерлену дәрежесі едәуір жоғары болса, T_t мәні T_g жоғары болуы мүмкін, мұнда термомеханикалық қисықта T_g және T_t аралығында жоғары эластикалық күй пайда болады.

Полимерлердің фазалық және физикалық күйлерінің температура-лық аралығы олардың механикалық қасиеттерін анықтайды. Мысалы, бөлме температурасында кристалдық және аморфты полимерлер шыны тәріздес күйде болса, онда оларды пластиктер немесе талшық түзгіш материал ретінде қолдануға болады. Егер алдыңғы полимерлер бөлме температурасында жоғары эластикалық күйде болса, каучук

тәріздес резеңке бұйымдар алады. Ал тұтқыраққыштық күйдегі полимерлерден әртүрлі пішінді бұйымдар жасауға болады.

5.3.2 Жоғары эластикалық күй

Жоғары эластикалық күй тек полимерлерге тән қасиет және ол белгілі бір жағдайларда ғана байқалады. Полимерлердің жоғары эластикалық күйінің ерекше белгілерінің біріне үлкен қайтымды деформацияның болуы жатады. Мысалы, табиғи каучукті созғанда ол өзінің ұзындығынан 700-800%-ға ұзарады, ал созу күштерін тоқтатқанда, каучук бастапқы қалпына қайтып келеді.

Жоғары эластикалық күй макромолекуланың барлық бөліктерінің: атомдардың, атомдық топтардың, сегменттердің аса қозғалғыштығымен сипатталады. Макромолекулалар эластомер тобына жататын иілгіш тізбектерге тән статистикалық шумақ конформациясында болады. Сыртқы күштің әсерінен оның конформациясы оңай өзгереді. Құрылымдық элементтердің қозғалғыштығынан олар тепе-теңдік қалыпқа тез жетеді. Жоғары эластикалық күйдің табиғатын түсіндіру үшін үш теория қолданылады: молекулалық, термодинамикалық және статистикалық.

Молекулалық теория. Иілгіш тізбек үшін тепе-теңдік жағдайда ең ықтимал термодинамикалық күй – оның оралған шумақ түріндегі конформациясы.

Жоғары эластикалық полимер деформацияланғанда, оның иілу дәрежесі өзгеріп, біртіндеп жазыла бастайды. Мұнда валенттілік бұрыш пен байланыс ұзындығы өзгермейді, полимер үлгісі ұзындығының ұзара түсуі байланыс осі арқылы сегменттердің айнала жылжуынан болады. Сыртқы деформациялаушы күштің әсеріне буындардың, сегменттердің жылулық қозғалысы қарсы әсер етеді. Бірақ оның үлесі болымсыз. Деформациялаушы күштің әсерінен макромолекулалар ішкі жылулық қозғалыстың салдарынан өздерінің бастапқы конформациясына қайта келеді, үлгі алғашқы ұзындығына дейін қысқарады.

Сонымен, молекулалық көзқарас бойынша жоғары эластикалық деформацияның мәні – оралған ұзын иілгіш тізбектердің берілген кернеудің әсерінен жазылып, кернеуді кейін түсіргенде, олардың алғашқы қалпына қайта оралуы.

Термодинамикалық теория. Жоғары эластикалықтың табиғатын түсіну үшін полимердің жоғары эластикалық деформация кезіндегі термодинамикалық функциялардың өзгеруін қарастырайық. Идеалды

каучуктің созылуын қарастырамыз, мұнда деформация кезінде оның көлемі және температура өзгермейді, яғни V және T тұрақты. Термодинамиканың бірінші заңына сәйкес:

$$dQ = dU + dA, \quad (5.1)$$

яғни тепе-теңдіктегі жүйеге берілген жылу dQ оның ішкі энергиясын өзгертуге dU және сыртқы күшке қарсы жұмысқа dA жұмсалады.

Термодинамиканың екінші заңына сәйкес қайтымды үдеріс үшін жүйе Q жылу сіңіргенде, T температурада энтропияның өзгеруі былай анықталады:

$$dS = dQ / T, \text{ яғни } dQ = TdS \quad (5.2)$$

Осы келтірілген екі теңдеуден

$$-dA = dU - TdS \quad (5.3)$$

Каучукті созғанда, механикалық жұмыс жүреді. $-dA = fdl$, мұндағы f – жұмсалған күш мөлшері ; dl – деформация. Сонда:

$$fdl = dU - TdS \quad (5.4)$$

деп жазамыз. Осыдан:

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_{T,V} - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_{T,V} \quad (5.5)$$

Бұл теңдеуден серпімділіктің екі типі барын анықтаймыз: біріншісі, ішкі энергияның өзгерісіне, екіншісі, жылулық қозғалыс пен энтропияның өзгеруіне байланысты.

Идеал каучук деформацияланғанда валенттілік бұрыш, байланыс ұзындығы және молекулааралық күй өзгермейді, демек, ішкі энергия да өзгермейді $\left(\frac{dU}{dl} \right)_{T,V} = 0$. Сондықтан серпімділік күш тек

энтропияның өзгеруімен анықталады:

$$f = -T \left(\frac{dS}{dl} \right)_{T,V} \quad (5.6)$$

Демек, эластомердің жоғары эластикалық деформациясы температура мен энтропияның өзгеруіне байланысты, ол бұл үдерістің кинетикалық сипатын көрсетеді.

Статистикалық теория. Қарапайым статистикалық теориялар полимер молекуласын еркін-мүшеленген тізбек ретінде қарастырады. Бұл модель бойынша жеке буындар жылу қозғалысының әсерінен ретсіз орналасады. Егер еркін-мүшеленген тізбектің бір ұшын кез-келген бір нүктеге бекітіп, екінші ұшы l қашықтықта орналасқан dV көлемде деп ұйғарсақ, онда Гаусстың таралу функциясын аламыз:

$$W(r)dV = Ae^{-b^2 r^2} dV, \quad (5.7)$$

мұнда b және A макромолекуланы сипаттайтын параметрлермен анықталады:

$$b = \left(\frac{3}{2Nl^2} \right)^{1/2}; A = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2} \right)^{3/2} 4\pi, \quad (5.8)$$

Мұндағы N – буындар саны, l – буындар ұзындығы.

$W(r)dV$ шамасы тізбектің термодинамикалық ықтималдығына пропорционал, яғни тізбектің мүмкін болар конформация санын көрсетеді. Больцман теңдеуі бойынша энтропия мен жүйенің термодинамикалық ықтималдығы мына теңдеумен байланысқан:

$$S = k \ln W, \quad (5.9)$$

мұндағы k – Больцман константасы. Больцман теңдеуіне (5.7) теңдеу мәнін қойсақ, макромолекуланың энтропиясы былай анықталады:

$$S = k \ln W(r) = k \ln A - kb^2 r^2 \quad (5.10)$$

Жоғарыда келтірілген термодинамикалық қатынастарды пайдалана отырып, макромолекулаға түскен күш пен тізбектің ұзаруы арасындағы байланысты табамыз:

$$f = -T \left(\frac{dS}{dl} \right)_{T,V} = -T \left(\frac{dS}{dr} \right)_{T,V} = 2kTb^2 r \quad (5.11)$$

Бұл өрнектен полимер тізбегінің серпімділігі тізбектің мүмкін болатын конформация санының, яғни энтропияның азаюымен түсіндіріледі. Сонымен қатар, серпімділік күші – тізбек ұштарының ара қашықтығына r және температураға T тура пропорционал. Тізбекті созғанда (r ұзарады) серпімділік өседі, жиырылғанда ($f=0$) тізбек шумақталады және r орта мәні конформация бойынша нөлге

тең. Екінші қорытынды – температураның серпімділік күшке әсері. Бұл жоғары эластикалық күйдің кинетикалық сипаты буындардың қозғалысымен анықталатынын көрсетеді.

Жоғары эластикалық күйде пайдаланылатын полимерлер – көбінесе сирек торланған полимерлік материалдар. Осындай полимерлер деформацияланғандағы кернеу σ былай анықталады:

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right), \quad (5.12)$$

мұндағы ρ – полимердің тығыздығы; M_c – тордың екі түйіні арасындағы тізбектің молекулалық массасы; $n_c = \frac{\rho}{M_c}$ – кеңістікті тордың жиілігі; $\lambda = \frac{\ell_t}{\ell_0}$, мұнда ℓ_t және ℓ_0 үлгінің созылғандағы

ұзындығының бастапқы ұзындығына қатынасы.

Бұл теңдеуден серпімділік модулін E анықтауға болады:

$$E = \frac{3\rho RT}{M_c} \quad (5.13)$$

Қарастырылған жоғары эластикалық механизм идеал полимерлерге арналған. Бірақ нақты полимерлердің деформациясында өзгешіліктер бар. Ол өзгешеліктер мынадай себептермен түсіндіріледі:

- полимер деформацияланғанда, көлемдері өзгереді, соның әсерінен ішкі энергия да өзгереді;

- деформация үдерісі абсолютті изотермиялық емес, полимер созылғанда, аздаған жылу мөлшері бөлінеді, ол температураны 1-2 К көтереді;

- жоғары эластикалық деформациямен қатар тұтқыраққыштық та байқалады, оның себебі деформация кезінде атомаралық байланыстар үзіліп, сызықтық полимерлер пайда болады және олар аққыштық қасиет көрсете алады;

- шынылану температурасына жақындағанда, жоғары эластикалық деформация баяулайды.

Қорыта келе, полимерлік денелер жоғары эластикалық қасиет көрсету үшін белгілі шарттар орындалуы қажет:

- макромолекула өте иілгіш болуы керек және белсенді жылу қозғалысы қажет. Осыдан сегменттердің жылжымалылығы қамтамасыз етіледі және статистикалық шумақтар түзіледі;

- полимерлену дәрежесі жоғары болуы керек;

- торланған құрылымның болуы қажет;
 - макромолекулалардың бір-бірімен молекулааралық әрекеттесуі әлсіз болуы керек;
 - полимердің кристалдану дәрежесі төмен болуы тиіс.
- Осы шарттарды табиғи және синтетикалық каучуктерден алынған эластомерлер атқара алады.

5.3.3 Полимерлердің релаксациялық қасиеттері

Термодинамика заңдарына сәйкес кез келген өздігінен жүретін үдеріс тепе-теңдік жағдайға ауысады. Алайда, ауысудың өзі соңғы жылдамдықпен анықталса, онда ауысу үдерісін бірнеше тепе-теңсіз жағдайда қарауға болады. Жүйелердің тепе-теңсіз жағдайдан тепе-теңдікке ауысу үдерісін *релаксациялық* деп атайды.

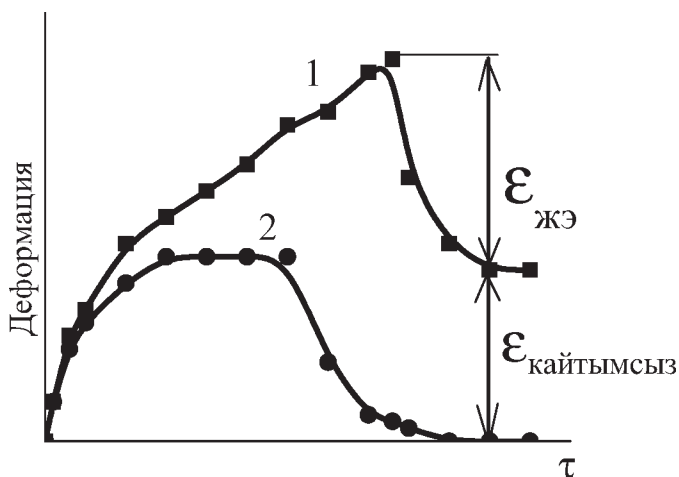
Осы тұрғыдан қарағанда, жоғары эластикалық деформация релаксациялық үдеріске жатады, шумақ конформацияның жазық конформацияға ауысуы және керісінше ауысу, сегменттердің жылжымалылығын тудырады. Кез келген релаксациялық үдерісте құрылым элементтерді қайта құруға кететін уақыт *релаксация уақыты* t деп атайды. Құрылым элементтеріне: буындар, сегменттер, макромолекулалар және молекуладан үлкен түзілімдер жатады. Олардың әрқайсысына өзіндік релаксация уақыты тән, сондықтан релаксация уақыты спектрімен сипатталады. Дегенмен, әдетте орташаланған релаксация уақыты қолданылады. Жоғары эластикалық деформацияға нағыз релаксациялық сипат тән болғандықтан деформациялық тепе-теңдік $\varepsilon_{\max}$ мәніне жетуіне едәуір уақыт қажет. Уақытты қысқарту үшін температураны жоғарылатуға болады, сонда жылу қозғалысының интенсивтілігі артады да релаксация жылдамдығы өседі.

Релаксация уақытының шамасы жүйенің тепе-теңдікке қандай жылдамдықпен жететінін көрсетеді. Осындай өзгерістің жылдамдығы экспоненциалды заңдылықпен өрнектеледі:

$$\Delta x = \Delta x_0 e^{-t/\tau} \quad (5.14)$$

мұнда Δx_0 және Δx бастапқы және осы моменттегі уақыт бойынша өлшейтін шаманың тепе-теңдік жағдайдан ауытқуы, t – уақыт, τ – релаксация уақыты.

Деформация релаксациясы. Бұл релаксацияны *жорғалану релаксация* деп те атайды. Егер сызықтық аморфты полимер үлгісіне



5.13-сурет. Тұрақты кернеудегі полимер деформациясының уақытқа тәуелділігі. 1-сызықты полимер, 2-сирек тігілген полимер

тұрақты кернеумен әсер етсе, үлгінің деформациясы біртіндеп уақыт бойынша өседі (5.13- сурет).

Жалпы деформация (ϵ) серпімді деформациядан ($\epsilon_{\text{сер}}$), жоғары эластикалық ($\epsilon_{\text{жэ}}$) және қайтымсыз ағу деформациясынан ($\epsilon_{\text{кайт}}$) тұрады: $\epsilon = \epsilon_{\text{сер}} + \epsilon_{\text{жэ}} + \epsilon_{\text{кайт}}$. Серпімді деформацияның мәні басқа деформациямен салыстырғанда, аз шама болғандықтан оны ескермейміз. Олай болса, жорғалану қисығын жоғары эластикалық және қайтымсыз деформациялардың қосындысы деп қараймыз.

Осындай тұжырымды қисықтың екінші бөлігі растайды. Егер үлгіге түсірілген жүк алынып тасталса, жоғары эластикалық деформация біртіндеп азайып, белгілі бір уақыт өткенде мүлдем жойылады, ал үлгі қайтымсыз деформация салдарынан толық жиырылмайды. Егер кернеу ұзағырақ әсер етсе, температура жоғары және молекулаларлық әрекеттесу энергиясы аз болса, қайтымсыз деформацияның мәні үлкен болады. Осы айтылған тұжырымды сирек тігілген полимердің жорғалану қисығы дәлелдейді. Полимер тізбектері көлденең байланыстармен тігілген, соның әсерінен тізбек жылжи алмайды, тек жоғары эластикалық деформация ғана болады.

Созу күші сегменттердің жылжымалығын тудырады да макро-молекулалардың шумақ конформациясы біртіндеп жазылады. Бірақ жылулық қозғалыстар жазылған макромолекуланы шумақ күйге жақындатуға әрекет етеді. Осы қарама-қарсы әсер ететін факторлардың салдарынан макромолекуланың жылжуы, яғни қайтымсыз дефор-

мация – ағу болады. Неғұрлым созу температурасы жоғары, жүйенің тұтқырлығы және молекулааралық әрекеттесуі аз болса, соғұрлым жүйенің аққыштығы жоғары болады, яғни ағу деформациясы үлкен жылдамдықпен жүреді.

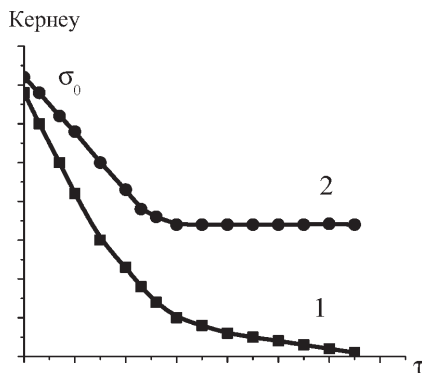
Кернеу релаксациясы.

Сызықтық аморфты полимер үлгісін тез деформацияға түсіріп, осы күйде ұстаймыз, яғни $\varepsilon = \text{const}$. Деформацияны тұрақты етіп ұстап тұрған кернеу уақытқа байланысты біртіндеп азаяды, бара-бара кернеу шамасы нөлге жетеді (5.14-сурет). Осы үдеріс *кернеу релаксациясы* деп аталады.

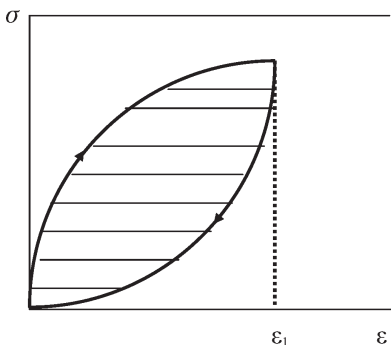
Сызықтық полимер үлгісіндегі кернеудің төмендеуінің себебі үлгіні тез созғанда, шумақ макромолекула жартылай жазылады, негізінен валенттік бұрыштар мен атомаралық қашықтықтың өзгеруінен болады. Жүктеме ұзақ уақыт созылған үлгіге әсер етсе, жылулық қозғалыстар қарсы әсер етіп, макромолекуланы бастапқы шумақ конформациясына әкеледі. Макромолекуланың шумақталуымен қатар тізбектің бір-бірімен салыстырғанда жылжуы мүмкін, сондықтан ағу деформациясы болады. 5.14-суреттегі 1-релаксация қисығы жоғары эластикалық деформацияның қайтымсыз деформацияға өткенін көрсетеді. Осындай ауысу жылдамдығы сегменттердің жылжымалылығына байланысты, бірдей температурада иілгіш полимерлерде жоғары болады. Бірдей полимерлерде температура жоғарыласа, ауысу жылдамдығы артады.

Торланған полимерлерде сегменттердің қозғалғыштығы болмайды, сондықтан кернеу релаксациясы белгілі бір шекке дейін жүреді. Кернеу релаксациясы (5.14-сурет, 2-қисық) тек физикалық түйіндердің ыдырауымен түсіндіріледі. Үлгіні жүктемеден босатса, полимер бастапқы күйіне қайта келеді.

Гистерезис. Релаксациялық үдеріс *гистерезис* тудырады. Гистерезис дегеніміз кернеуді біртіндеп ұлғайтып және оны біртіндеп азайтқанда, деформациялық қисықтардың $\varepsilon = f(\sigma)$ бір-біріне сәйкес келмеуі. Полимер үлгісіне кернеу түсіргенде, осы уақыт аралығында деформация толық болмайды, яғни деформация шамасы тепе-теңдіктегі мәнінен төмен болады. Үлгіден кернеуді босатса, макромолекула толық жиырыла алмайды және уақыттың әр кезеңіндегі деформация



5.14-сурет. Аморфты полимер үшін кернеу релаксациясының уақытқа тәуелділігі



5.15-сурет. Гистерезис құбылысы (қисықтардағы бағдарлар деформация бағытын көрсетеді)

шамасы тепе-теңдіктегіден жоғары болады. Сондықтан тепе-теңдіктегі деформация қисықтары сәйкес келмейді. Осы тәуелділікті көрсететін график тұзаққа ұқсас, ол *гистерезис тұзағы* деп аталады (5.15-сурет).

Гистерезис тұзағының ауданын екі интегралдың қосындысынан табуға болады:

$$S_n = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma d\varepsilon + \int_{\varepsilon_1}^0 \sigma d\varepsilon \quad (5.15)$$

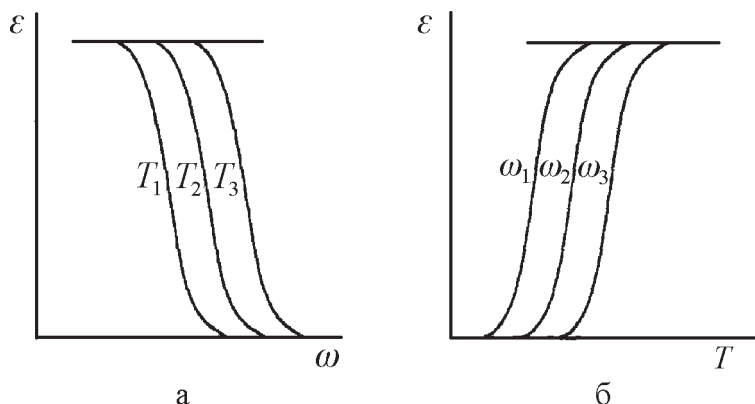
Гистерезис тұзағының ауданы – полимер үлгісіне күшпен әсер еткендегі және күшті босатқанда меншікті жұмыс айырмашылығы. Неғұрлым гистерезис тұзағының ауданы көп болса, соғұрлым механикалық энергияның шығымы да көп. Ол энергия жылуға айналады және жартылай қосалқы химиялық үдерістерді активтендіруге жұмсалады.

Гистерезис тұзағының ауданы – полимер үлгісіне күшпен әсер еткендегі және күшті босатқанда меншікті жұмыс айырмашылығы.

Гистерезис құбылысын полимерлік материалдардан циклді режимде қолданылатын әртүрлі бұйымдар жасағанда еске алу қажет. Мысалы, автомобиль шинасының механикалық шығымын максималды түрде азайту қажет, өйтпесе шинаны пайдаланған кезде тез қызып, істен шығуы мүмкін.

Температура — уақыт суперпозиция принципі. Полимерлерді динамикалық жағдайда сынау температура мен жиілік деформацияның кернеуден артта қалуына эквивалентті түрде әсер етеді (5.16-сурет). Осы суреттен жоғары жиіліктерде және төменгі температураларда әсер ететін уақыттың тапшылығынан және макромолекула сегменттерінің аз жылжымалылығынан деформация өріс ала алмайтынын көреміз. Аз жиіліктерде және жоғары температураларда деформация ең үлкен мәніне жетеді, себебі осы шарттарда макромолекула сегменттері жылжымалылығын толық игереді.

Осы сынаулардағы деформацияның кернеуден артта қалуы релаксация уақытының тербеліс периодына әсер ететін уақыттан қалып қоюынан. Алайда, осы уақытты температураны арттыру арқылы едәуір қысқартуға болады, яғни температураның әсерінен молекулалық қозғалыстардың әртүрлі формаларының интенсивтілігін жоғарылатуға болады. Жалпы жағдайда:



5.16-сурет. Деформация амплитудасының температураға (а) және жиілікке (б) тәуелділігі. $T_1 > T_2 > T_3$, $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$

$$\tau = B \cdot \exp \left\{ E_0 / kT \right\}, \quad (5.16)$$

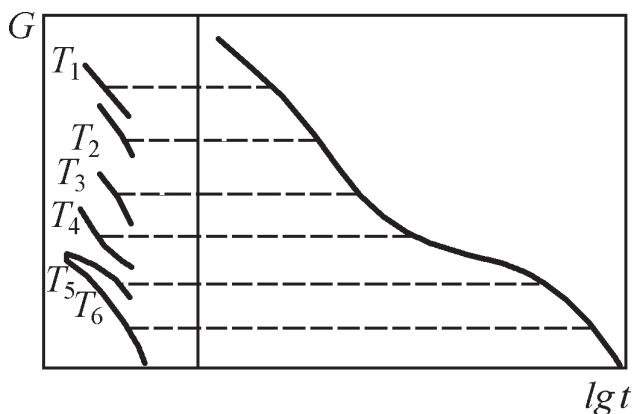
мұндағы B – құрылымдық элементтердің өлшеміне байланысты константа. Демек, релаксация тереңдігі екі фактормен анықталады: уақыт және температура және олардың әсері эквивалентті түрде беріледі. Уақыт және температура факторларының эквиваленттігі *температура – уақыт суперпозиция* принципі деп аталады. Осы принцип арқылы күштің әсер ету жиілігінің механикалық қасиеттерге тәуелділігін есептеуге болады.

Мысал ретінде осы принциптің релаксация кернеуіне қатысты қолданылуын қарастырайық. 5.17-суретте әртүрлі температурадағы релаксациялық кернеу қисықтары келтірілген. E – релаксациялық

модуль ($E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$) Температура-уақыт суперпозиция принципі

бойынша әртүрлі температурада алынған релаксациялық кернеу қисықтарын бір жалпы графикке салуға болады.

Ол үшін әртүрлі температурада алынған кернеу қисықтарын абцисса осіне салынған уақыт логарифміне оңай жылжытып салу керек. Кез келген бір температураны келтіру температурасы T_0 деп алып, мысалы T_3 , қалған қисықтарды стандартты қисықпен қиылысқанша логарифм арқылы жылжытып, жалпы қисық аламыз. (5.17-сурет, оң жағы).



5.17- сурет. Полимердің жалпы релаксациялық кернеу қисығы. Суреттің сол жағында полимердің әртүрлі температурадағы релаксациялық кернеу қисықтары ($T_6 > T_5 > T_4 > T_3 > T_2 > T_1$)

Бастапқы қисықтың жалпы қисыққа дейінгі логарифм осіндегі кесінді *ығысу факторы* немесе *келтіру параметрі* α_T деп аталады. Ығысу факторы мына өрнекпен анықталады:

$$\lg a_T = \lg \frac{\tau_T}{\tau_{T_0}}$$

Демек, келтіру параметрінің α_T температураға байланыстылығы полимердің релаксациялану уақытының температураға тәуелділігін көрсетеді.

Стандартты температура ретінде шынылану температурасын $T_{ш}$ алып, ал α_T , $T_{ш}$ және тәжірибе температурасының айырым функциясы деп қарастырсақ, көп жағдайда бұл функциялар бірдей өрнекпен анықталады:

$$\lg a_T = \lg \frac{\tau_T}{\tau_{T_{ш}}} = -\frac{17,44(T - T_{ш})}{51,6(T - T_{ш})} \quad (5.18)$$

Температура-уақыт суперпозиция принципінің практикалық мәні зор. Жоғарыда келтірілген өрнектерді пайдаланып, полимерлерді әртүрлі жағдайда қолдану үшін олардың механикалық сипаттамалары туралы мәлімет алуға болады.

5.3.4 Шыны тәріздес күй

Шыны тәріздес күй - аморфты полимерлердің қатты күйі. Полимердің жоғары эластикалық және тұтқыраққыштық күйінен шыны тәріздес күйге температураны төмендеткенде немесе қысымды жоғарылатқанда көшуін шынылану дейді. Шыныланған кезде жылу сыйымдылық, көлемдік ұлғаюдың температуралық коэффициенті, термиялық сығылу коэффициенті секіrmелі түрде өзгереді, ал меншікті көлемнің, энтальпияның, энтропияның температураға тәуелділік қисықтарында тек сынық байқалады. Шынылану - фазалық ауысу емес, шынылану – релаксациялық үдеріс. Қазіргі кезде шынылану үдерісін түсіндіретін бірнеше теориялар бар: кинетикалық, термодинамикалық және бос көлем.

Шынылану теориялары

Шыныланудың кинетикалық теориясы. Күшті молекулааралық әрекеттесетін полюсті полимерлер үшін кинетикалық теория жақсы нәтиже береді. Ол шынылану теориясының ең алғашқысы. Осы теорияға сәйкес полимерлердің шынылануы, яғни сегменттердің жылулық қозғалысының тоқтауы, донорлық немесе донорлық-акцепторлық әлсіз молекулааралық когезиялық байланыстың кеңістіктік тор түзуімен түсіндіріледі.

Молекулааралық әрекеттесу энергиясы температураға аз тәуелді, ал буындардың жылулық қозғалыс энергиясы kT -ға пропорционал. Температура төмендеген сайын жылулық қозғалыс энергиясы азаяды және молекулааралық әрекеттесуші күштерді тудыруға жеткіліксіз болса, онда молекулааралық байланыс торы түзіледі, яғни шынылану болады. Шыны тәріздес күйге ауысу үшін Кун сегменттерінің қозғалысының тоқтауы жеткілікті, бұл кезде басқа құрылымдық бөліктердің, буындардың, орынбасарлардың қозғалысы сақталады.

Шынылану релаксациялық үдеріс болғандықтан, полимер температурасын төмендеткенде тепе-теңдік бірден қалыптаспайды, біршама уақыт τ қажет. Бұл уақытты құрылымдық релаксация уақыты (τ^*) дейді. Шынылану кезінде құрылымдық релаксация уақыты мына өрнекпен анықталады:

$$\tau^* = A \exp(U / kT),$$

мұндағы A – константа, мәні $\cong 10^{-12}$ с; U – сегменттердің қозғалу активті энергиясы; k – Больцман константасы; T – температура.

Осы теңдеуден температура төмендегенде, релаксация уақыты артатынын көреміз және белгілі бір температурада өте үлкен мәнге ие болады. Бұл жағдайда полимердің тепе-теңдік күйге жетуі мүмкін емес, сондықтан полимер шыны тәріздес күйге өтеді.

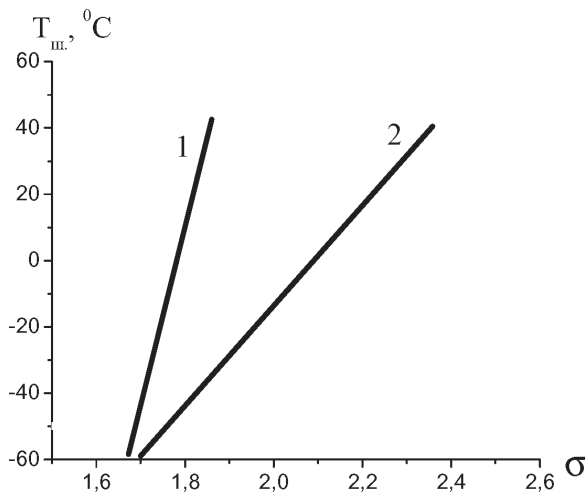
Сегменттердің қозғалу активті энергиясы температураға тәуелді:

$$U = U_{\infty} \frac{T}{T - T_0},$$

мұндағы U_{∞} – тұрақты, $T \rightarrow \infty$ ұмтылғанда, активтену энергиясын береді; T_0 – сипаттамалық температура, балку температурасынан T_0 шамамен 50°C -қа жоғары. Бұл теңдеуден белгілі бір температура аралығында активтену энергиясы күрт өсетінін көреміз. Осы температура аралығынан шынылану температурасын $T_{\text{ш}}$ табамыз.

Сонымен шыныланудың кинетикалық теориясы бойынша шынылану релаксациялық үдеріс және шынылану кезінде бұл үдеріс баяулайды.

Шыны тәріздес күйге ауысу кезінде молекулааралық байланыстардың полярлы полимерлер (полиамидтер, поливинил спирті, желатин) түзуі ИҚ спектр әдісімен дәлелденген. Журков теориясына сәйкес полимер полярлығы жоғарылаған сайын, яғни тізбектің қатаңдығы артқанда, шынылану температурасының мәні де жоғарылайды (5.18-сурет).



5.18-сурет. Полимердің шынылану температурасы және иілгіштік факторы: 1-гетеротізбекті полимер, 2-карботізбекті полимер

Орынбасарлардың полярлығын арттырғанда, олардың айналу еркіндігі тежелгендіктен тізбектің иілгіштігі төмендейді, оған сәйкес шынылану температурасы да төмендейді (5.1-кесте).

5.1- кесте. Әртүрлі полимерлердің шынылану температурасы, стериялық факторы (иілгіштік) σ және Кун сегменті

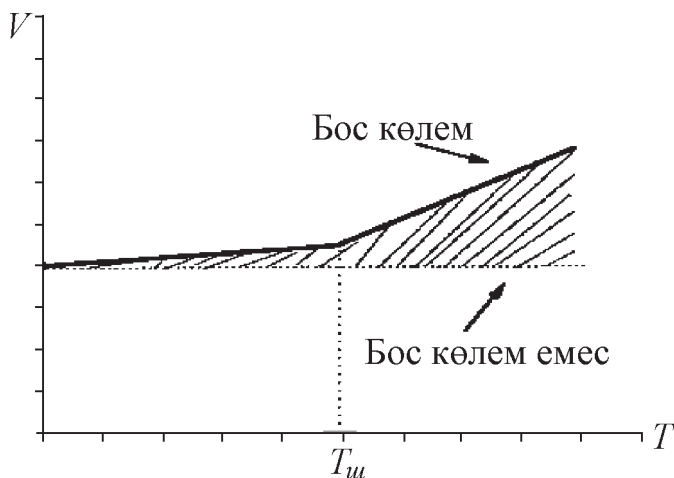
Полимер	σ	Кун сегменті, нм	$T_{ш}, ^\circ\text{C}$
1	2	3	4
Иілгіш тізбекті полимерлер:			
Полихлоропрен	1,4	-	-40
Полидиметилсилоксан	1,4-1,6	1,4	-123
Күрделі эфирлер	1,3-1,8	-	-23
Цис-полиизопрен (табиғи каучук)	1,7	-	-70
Полибутадиен	1,7	-	-40
Алифатикалық полиамидтер	1,65-1,85	-	77
Полиметилметакрилат	1,8-2,2	1,51	105
Полиметилакрилат	2,05	2,0	7
Полибутилакрилат	-	-	-40
Поливинилацетат	2,1-2,3	1,74	28
Полистирол	2,2-2,4	2,0	81
Полиэтилен	2,3-2,4	2,08	100
Полипропилен	2,4	2,17	-10
Полиакрилонитрил	2,6-3,2	3,17	227
Поливинилхлорид	2,8	2,96	80
Полимер	σ	Кун сегменті, нм	$T_{ш}, ^\circ\text{C}$
Қатаң тізбекті полимерлер:	> 4	> 6,0	-
Фенолфталеин мен терефталъ қышқылының полиамиді	-	320	-

1	2	3	4
Анилинфталейн мен терефталей қышқылының полиамиді	-	360	-
Анилинфлуорен мен 3,3',4,4'-тетракарбоксифенилоксидтің полимиді	-	405	-

Бос көлем теориясы. Бос көлем теориясы бойынша полимердегі сегменттердің бірлескен сипаттағы қозғалуының интенсивтілігі полимердің бос көлемінің шамасына тәуелді. Бос көлем полимерде микроқуыс түрінде таралған. Егер $T > T_{\text{ш}}$ болса, полимерлер көлемінің өзгеруі негізінен бос көлемнің ұлғаю себебінен, ұлғаю көлемінің температуралық коэффициентімен α_t сипатталады. Температураны төмендеткенде, бос көлем және сонымен қатар сегменттердің жылжымалылығы кемиді, ал $T = T_{\text{ш}}$ болғанда, бос көлем ең аз мәніне жетеді және одан кейін өзгермейді (5.19-сурет). Бұл жағдайда сегменттер жылжымалылығын жоғалтады, ал полимер шыныланады. Бос көлем былай анықталады:

$$V_{\text{бос}} = V - V_{\text{бос емес}} \quad (5.19\text{-сурет})$$

мұндағы V – толық көлем, яғни полимерлік дененің нақты көлемі, $V_{\text{бос емес}}$ – бос емес көлем, яғни макромолекуланың көлеміне тең.



5.19-сурет. Полимердің бос және бос емес көлемдерінің температураға тәуелділігі

$T < T_{ш}$ болғанда, полимердің бос көлемі аса көп өзгермейді. Ол өзгеру қатты кристалды денелерге тән заңдылықпен, көлем ұлғаю коэффициентімен α_2 сипатталады. $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ шамасының бос көлемнің температуралық ұлғаю коэффициенті деген физикалық мәні бар. Ол шынылану температурасымен Бойер-Симха эмпирикалық теңдеуі арқылы байланысқан:

$$\Delta\alpha T_{ш} = 0,113 \quad (5.20)$$

Термодинамикалық теория бойынша шынылану кезінде жүйенің конформациялық энтропиясы S кемиді. Энтропия S шамасы ең аз болғанда жүйеде шынылану жүреді. Энтропия өзгерісі мына өрнекпен анықталады:

$$\Delta S = \Delta C_p \ln(T_{ш} / T_2),$$

мұндағы C_p – тұрақты қысымдағы меншікті жылу сыйымдылық.

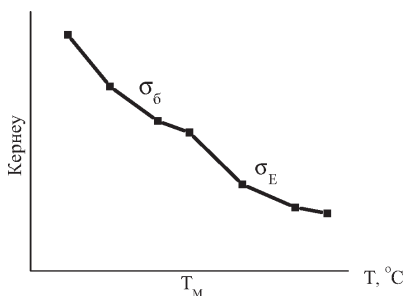
Егер $T > T_{ш}$ болса, полимерлер үшін әр түрлі конформациялық мүмкіндіктер жоғары, яғни конформациялық энтропия S мәні едәуір. Температура төмендеген сайын сегменттердің жылулық қозғалысы азаяды, тізбек иілгіштігі кемиді. Белгілі бір температурада $T = T_2$ болғанда, сегменттердің жылулық қозғалысы тоқталады. Демек, $\Delta S = 0$, яғни шынылану қалыптасады. Егер жүйені салқындату үдерісі өте баяу жүрсе, осы шарт орындалады. Мұнда релаксация құбылысының ең аз мәні болады. Іс жүзінде $T_{ш} > T_2$ және релаксациялық жаратылысы бар.

Полимерлік шынылардың морттық құбылысы. Кәдімгі терезе шынылары өте морт келеді. Ал органикалық шынылардың (полиметилметакрилат) морттылығы төмендеу. Егер басқа шыны тәріздес полимерлерді, мысалы, полистирол, поливинилхлорид, поликарбонат және т.б. қарастырсақ, біріншіден олардың морттығы кәдімгі шыныға қарағанда төмендеу болса, екіншіден, морттығы жөнінен көп айырмашылығы бар. Іс жүзінде морттығы төмен полимердің маңызы зор.

Морттық дегеніміз не?

Морттық деп шыны тәріздес полимерлердің еріксіз эластикалық шегіне сәйкес деформациядан аз деформацияда қирауын айтады.

5.20-суреттегі 1 қисық морт полимерге тән. Егер қирауға дейінгі уақыт релаксация уақытымен салыстырғанда едәуір аз болса, полимерде морттық болады, сондықтан күштің әсерінен сегменттер қайта топталып үлгермейді. Деформация шамасының аз болуы да осыдан. Полимерде еріксіз эластикалық деформация болуға уақыт жетпегендіктен, морттық қирау байқалады.



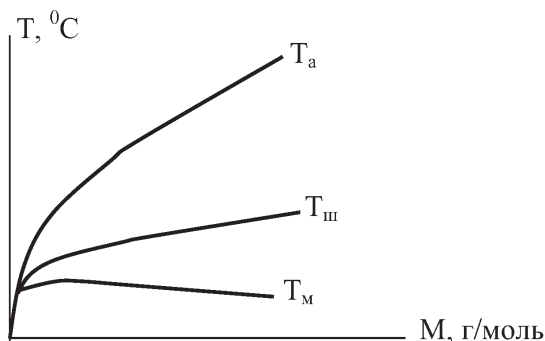
5.20-сурет. Беріктік σ_b және еріксіз эластикалықтың шегінің σ_E температураға тәуелділігі

Полимердің морттығын морттық температурасының T_M мәнімен бағалайды. Оның мәні неғұрлым жоғары болса, соғұрлым полимерде морттық құбылыс айқын байқалады. Морттық температура деп полимердің еріксіз эластикалық шегіне жеткендегі қирау температурасын айтады. Оны табу үшін еріксіз эластикалық шегінің σ_E температураға тәуелділігін сызамыз (5.20-сурет).

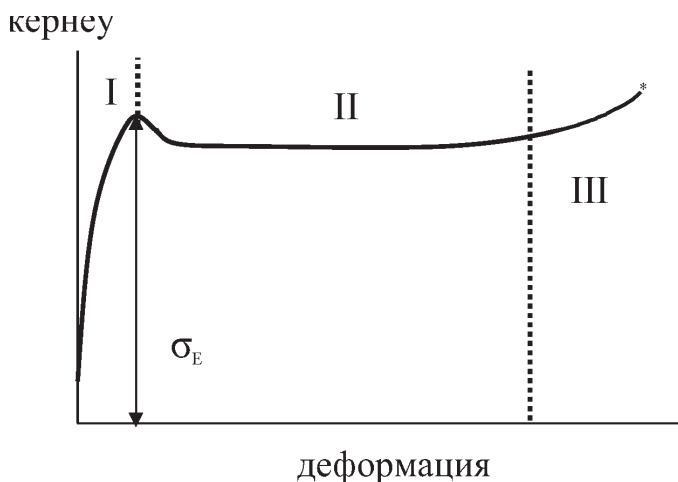
T_M және $T_{ш}$ мәндерінің аралық температурасында полимер серпімділік қасиетте болады. Сондықтан шыны тәріздес полимерлерді осы аралық температура шеңберінде қолданады. Төменде кейбір полимерлер үшін T_M және $T_{ш}$ мәндері келтірілген:

Полимер	$T_{ш}, ^\circ\text{C}$	$T_M, ^\circ\text{C}$	$T_{ш}-T_M, ^\circ\text{C}$
Полистирол	100	90	10
Полиметилметакрилат	100	10	90
Поливинилхлорид	80	-90	170
Табиғи каучук вулканизаты	-60	-80	20

Морттық температура полимердің молекулалық массасына тәуелді (5.21-сурет).



5.21-сурет. Тұтқырақшылық (T_a), шынылану ($T_{ш}$), морттық (T_M) температуралардың полимердің молекулалық массасына тәуелділігі



5.22-сурет. Шыны тәріздес полимерлердің кернеу-деформацияға тәуелділігі

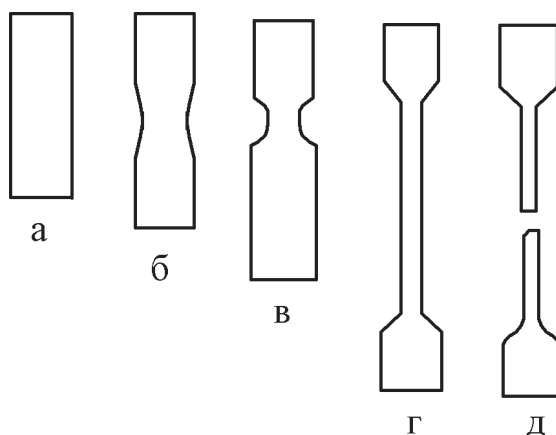
Молекулалық массаның шамасы аз болғанда, олигомерлердің T_m және $T_{ш}$ мәндері сәйкес келеді. Молекулалық масса артқанда, иілгіштік пайда болады, $T_{ш}$ мәні T_m қарағанда тезірек өсіп, екеуінің арасында еріксіз эластикалық аралық температура ($T_{ш} - T_m$) пайда болады. Молекулалық масса одан да жоғарылаған сайын T_m мәні төмендейді, содан аралық температураның шамасы өседі.

Кейбір полимерлерге қажетті аралық температура алу үшін молекулалық массаның артқаны жеткіліксіз. Сондықтан басқа тәсілдер қолданылады. Мысалы, эластомерді вулкандайды, ал пластмассаларды модификациялайды.

Шыны тәріздес полимерлер кернеуінің мөлшерін біртіндеп арттырғанда, алғашында деформация кәдімгі қатты денелерге ұқсас болады (5.22-сурет, I-бөлік).

Деформация серпімді сипатты, яғни ол валенттік бұрыштың, байланыс ұзындығының және молекулааралық қашықтықтың өзгеруіне байланысты. Іс жүзінде тұрақты жүктемеде II бөлікте полимердің едәуір ұзаруы байқалады. Бұл кезде үлгіде «мойынша» пайда болып, оның біртіндеп ұзаруы болады. Мойыншаның пайда болуы $\sigma - \epsilon$ қисығында максимумға сәйкес келеді. Мойынша пайда болғаннан кейін үлгіде кернеу шамалы төмендейді. $\sigma - \epsilon$ қисығындағы максимумға сәйкес кернеуді σ_E деп белгілейміз.

Үлгіні одан әрі соза берсе, мойынша біртіндеп өсе береді де, үлгі түгелдей мойыншаға айналады (5.23-сурет). Кернеу бұл кезде тұрақты



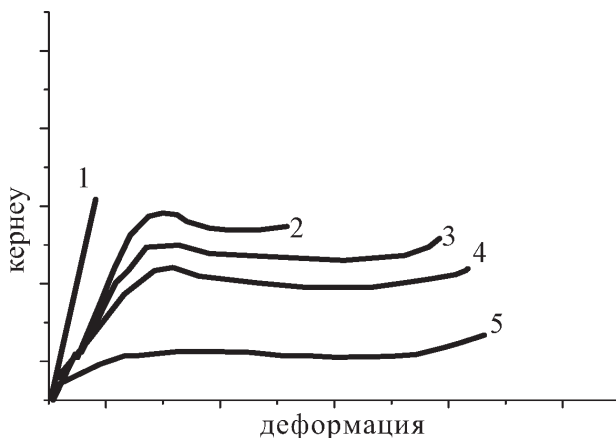
5.23- сурет. Шыны тәріздес полимердің әр сатыдағы деформациялануы: а-бастапқы үлгі; б-көлденең қиманың жалпы ұзындықтың өсуіне байланысты аздап кішіреюі; в-мойыншаның пайда болуы; г-үлгінің түгелімен мойыншаға айналуы; д-үлгі мойыншасының үзілуі

болады. және σ - ε кисығында горизонталь бөлік пайда болады. (5.18-сурет, II бөлік). Мойынша сегменттердің бағдарлануы шекті. Бұл бөлікте деформацияның мәні жүздеген пайызға жетеді.

Егер үлгіні созуды тоқтатып, кернеуден босатсақ, үлгі қайтадан жиырылмайды. Тек қана серпімді деформация жойылады. Үлгіні қыздырып, $T_{ш}$ жоғары көтерсек, сегменттерде жылу әсерінен жылжымалық қабілет қайта пайда болады да, үлгі бастапқы қалпына жақын қысқарады. Сонымен, шыны тәріздес полимерді созғанда, сегменттер күштің бағыты бойынша бағдарланады, яғни шумақ конформация жазылады, ал $T_{ш}$ жоғарыға дейін қыздырғанда макромолекула жиырылып, бастапқы қалпына статикалық шумақ түріне ауысады. Бұл құбылыс сырттай қарағанда, жоғары эlastикалық деформацияға ұқсас. Алайда шумактың жазылуы едәуір сыртқы кернеудің әсерінен еріксіз жүреді.

Сондықтан шыны тәріздес полимерлердің үлкен деформацияға қабілеттілігін еріксіз эlastикалық құбылыс, ал деформацияны *еріксіз эlastикалық деформация* деп атайды. Шыны тәріздес полимерде еріксіз эlastикалық деформация пайда болған кернеу *еріксіз эlastикалық кернеу* деп аталады.

Мойынша тұрақталғаннан соң созу үдерісі III-сатыға өтеді. Мұнда үлгі біртұтас болып созылады және молекуладан үлкен құрылым өзгермейді. Деформация механизмі бірінші сатыға ұқсас, тек жоғары деңгейде бағдарланған үлгіде қолдау табады.



5.24-сурет. Шыны тәріздес полимер үшін температураның кернеу-деформация қисығының түріне әсері
 $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$; $1 - T_1 < T_m$; $5 - T_5 > T_m$

Еріксіз эластикалық деформация болғанда, сегменттердің жылжуы жылулық қозғалыстан емес үлкен кернеуден болатынына көз жеткіздік. Бірақ $T < T_m$ болғанда, полимерде жылудың белгілі бір қоры қалады. Температура артқан сайын T_m төмен облыста сегменттердің жылу энергиясы артады, сондықтан еріксіз эластикалық деформация тудыру үшін сырттан берілетін кернеудің шамасы да аз болады. Демек, еріксіз эластикалықтың шегі температура өскен сайын төмендейді. 5.24-суретте әртүрлі температурада $\sigma - \varepsilon$ қисықтардың түрлері көрсетілген. Температураны төмендеткенде, еріксіз эластикалықтың шегі артуымен қатар, қисықтар толық болмайды. Үлгінің үзілуінен еріксіз эластикалықтың шегіне жетпеуі де мүмкін.

Шыны тәріздес күйдегі полимерлердің жоғары эластикалық релаксация уақытының мәні өте жоғары. Сегменттердің қайта топтасу жылдамдығы релаксация уақытын көрсетеді және мына өрнекпен анықталады:

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT} \quad (5.21)$$

мұндағы U – активтену энергиясы, яғни сегменттердің қайта топтасуы кезіндегі потенциалдық тосқауыл; τ_0 – сегменттердің тепе-тендік қалыпқа байланысты өзіндік тербелу периоды; T – температура.

Сегменттердің қайта топталу активтену энергиясы тек полимердің табиғатына емес, берілген кернеудің σ шамасына да байланысты. Бұл байланыс А. П. Александров теңдеуімен анықталады:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - a\sigma}{RT}}, \quad (5.22)$$

мұндағы a - көлем өлшеміндей бірліктегі константа. Релаксациялық үдерістер тек жылулық қозғалыстың нәтижесінде ғана емес, сонымен қатар әсер етуші күштің септігінен де, яғни сегмент энергетикалық тосқауылдан өтетіндей жылулық және механикалық энергия қорларын жинағанда да болады. Шыны тәріздес полимерлер үшін механикалық энергияның үлесі шешуші рөл атқарады, онсыз релаксациялық құбылыстар жүрмейді.

5.3.5 Тұтқыраққыш күй

Заттардың сұйық (аққыш) күйіне қайтымсыз деформация тән, ол бөлшектердің (жиі түрде молекулалардың) жылжуынан болады. Аққыш жүйелердің механикалық қасиеттерін зерттейтін ғылым *реология* («рео»—«ағу» және «логос» — «ғылым» деген грек сөздерінен) деп аталады. Полимерлер реологиясы кернеудің, деформацияның және температураға байланысты деформация жылдамдығының өсуін, деформация режимінің бір-біріне байланысын қарастырады.

Бұл байланыстарды анықтау полимерлерді балқымадан немесе ерітіндіден әр түрлі пішін беріп, өндеген кезде қажет.

Полимерлердің ұзын тізбекті құрылымы сұйық күйдегі полимерлерге бірқатар ерекшеліктер береді:

Сұйық полимерлердің тұтқырлығы өте жоғары, сондықтан оларды тұтқыраққыш деп атайды.

Тұтқыраққыш полимерлерге қайтымсыз деформациямен қатар жоғары эластикалық деформация да тән. Жоғары эластикалық деформацияның байқалуы полимер аққан кезде макромолекуланың конформациясы өзгеріске ұшырайды, яғни полимер жүйесінің құрылымында өзгеріс болады.

Тұтқыраққыш полимерлердің ағуы күрделі үдеріс, мұнда ағу жағдайға байланысты тізбектің бөлігі (сегменттері), бүтіндей макромолекула немесе олардың агрегаттарының қозғалуымен жүруі мүмкін.

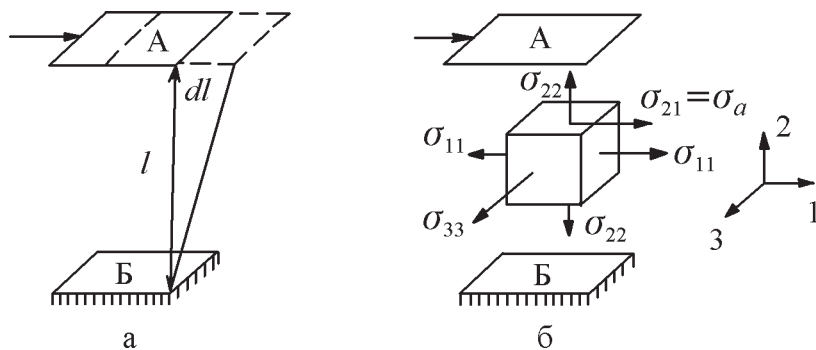
Ағу механохимиялық құбылыстармен бірге жүреді. Тұтқырлығы жоғары полимер балқымасы ағу үшін температура мен механикалық жүктемені көтеруді қажет етеді. Сонымен қатар, механохимиялық үдеріс кезінде тармақталған немесе торланған құрылымдар түзіліп, ағу бәсеңдеуі мүмкін.

Полимер ағуы кезіндегі деформация. Полимер балкымасы ағу үшін қажет механикалық жүктемемен әсер еткенде, деформацияның қарапайым үш түрі байқалады: *ығысу, бойлық созылу, барлық жаққа сығылу*. А жазықтығы Б жылжымайтын жазықтықпен салыстырғанда, (5.25-сурет) полимер қабатымен ығысқан жағдайда болатын ығысу деформациясының мәні $\varepsilon = dl / l = \gamma$ тең. Егер екі жазықтық арасындағы полимерді ойша қарапайым горизонталь қабаттарға ұсақтап бөлсек, онда әрбір қабат өзінің көрші қабатымен салыстырғанда, ығысқан болып шығады. Осы себептен деформацияның мұндай түрі *ығысу деформациясы* деп аталады. γ – ығысу деформациясы өлшемсіз шама. Ығысу деформациясының жылдамдығы мынаған тең:

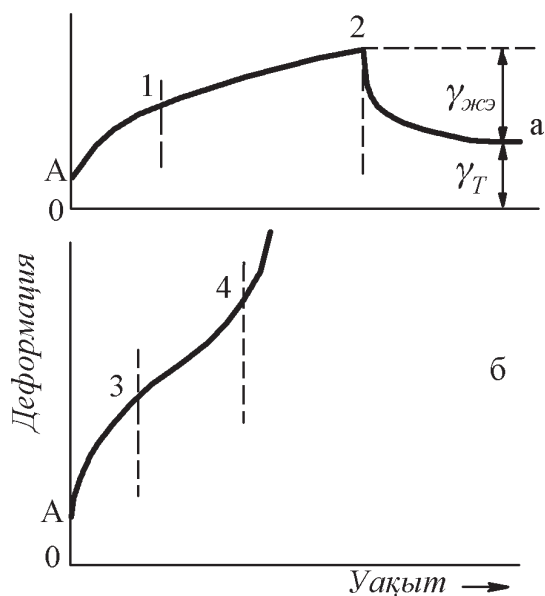
$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma}, \text{ яғни ол деформация өзгеруінің уақытқа қатынасымен}$$

анықталады, өлшем бірлігі – с^{-1} . А және Б жазықтықтарының арасында полимер көлемінің элементтеріне созу кернеулері σ_{11} , σ_{22} және σ_{33} , сонымен қатар жанама (тангенциаль) кернеулер $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_a$ әсер етеді.

Аққан полимерлерге түсірілген кернеудің нәтижесінде қайтымсыз және жоғары эластикалық қайтымды деформация бір уақытта болатынын бұдан бұрын ескерткенбіз, сонда жалпы деформация $\gamma_{жс} = \gamma_{жэ} + \gamma_a$ тең. Жоғары эластикалық деформация уақытқа байланысты тұрақты мәнге жетеді, ол қайтымсыз деформация уақытқа байланысты бірқалыпты өсіп, ағу жылдамдығы тұрақталады. Оны *тұрақталған ағу* деп атайды. Аққан полимер жүйесінің құрылымын флуктуациялық тор деп қарайды, яғни тор макромолекулалардың және олардың ассоциаттарының бір-біріне жанасуынан пайда болады.



5.25-сурет. Ығысу деформациясының сызбанұсқасы (а) және аққан полимер көлеміне әсер ететін күштер (б)



5.26-сурет. Тұтқырақкыш полимердің уақытқа байланысты деформациясының өзгеруі. а-тұрақты кернеу ығысуы төмен; б-тұрақты кернеу ығысуы жоғары

Егер жүктеме болмаса және тұрақты температурада флуктуация торларының түйіндерінің тығыздығы тұрақты, ал ағуға қажетті жүктеме берілгенде, ол деформацияны тежеп тұрған түйіндердің бір бөлігін ыдыратады. Бұл ағу кедергісін күрт төмендетіп, релаксациялық құрылымға әкеледі. Осыдан жүйеде тұрақталған ағу болады.

5.26-суретте жалпы деформацияның төмен және жоғары тұрақты ығысу кернеуінде өрбуі көрсетілген. Көрсетілген тәуелділіктегі бірінші бөлігі (ОА кесінді) шартты-серпімді деформацияға сәйкес келеді.

Қисықтың екінші бөлігі, бірінші вертикаль үзік-үзік сызығына дейін, шекті жоғары эластикалық деформацияға жетуін көрсетеді. Жүктеменің мөлшері аз болғанда, шамалы құрылымдық өзгеру байқалады және тұрақталған ағу басталады (5.26-сурет, а). Ал аз жүктемені түгелдей кез келген мезгілде алса, онда жоғары эластикалық деформация релаксациясына әкеледі және қайтымсыз деформация қалыптасады.

Жоғары ығысу кернеуі әсер еткенде, жоғары эластикалық деформацияның өрбуі 3 нүктеге дейін тежеледі және бір мезгілде молекулааралық байланыстар ыдырай бастайды. 5.26-суреттегі 3-4

аралығында бұл байланыстың ыдырауы жылдамдайды. Флуктуациялық тор түгелдей ыдырап болғанда, тұрақталған ағу басталады (5.26-суретте 4-нүктеден кейінгі аралық). 3-4 өту аралығының ұзындығы жүктеменің шамасына байланысты, егер ол шама үлкен болса, аралық нүктеге айналуы мүмкін.

Полимерлік жүйелердің тұтқырлығы. Идеал сұйықтардың ағу үдерісі Ньютон заңымен анықталады:

$$\sigma_{\tau} = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (5.23)$$

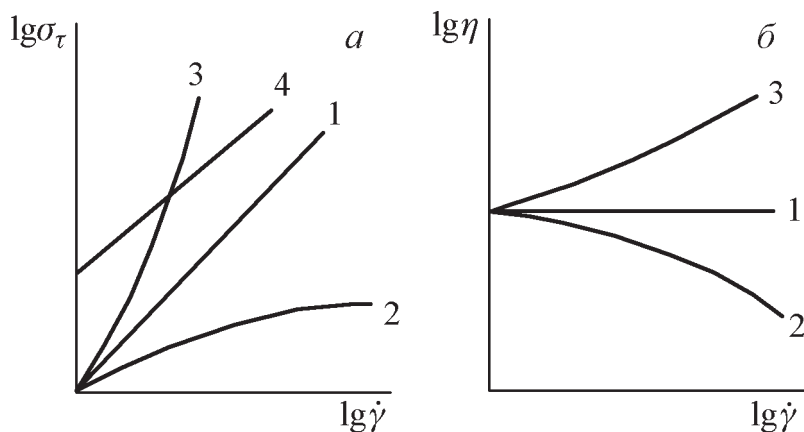
немесе

$$\lg \sigma_{\tau} = \lg \eta_0 + \lg \dot{\gamma}$$

мұнда σ_{τ} – ығысу кернеуі; $\dot{\gamma}$ ығысу жылдамдығы, яғни $\dot{\gamma} = \frac{d\epsilon_{\tau}}{dt}$; η_0 – пропорционалдық коэффициент, тұтқырлық деп аталады. Тұтқырлық η_0 осы температурада константа және жүйенің ығысуға немесе ішкі үйкеліске кедергісін білдіреді.

Бұл теңдеу ығысу кернеуі мен ығысу жылдамдығының арасында тура пропорционалдық бар екенін көрсетеді (5.27-сурет).

Алынған қисықтар ағу қисықтары деп аталады. Кейбір полимерде кернеудің ығысу жылдамдығына тәуелділігі қисық сызықты болып келеді. (5.27- сурет. 3-қисық).



5.27-сурет. Ағу қисықтары: 1-идеал сұйық; 2-псевдопластикалық сұйық; 3-дилатантты жүйе; 4-бингамдық жүйе

Ньютон заңына сәйкес $\sigma_t = f(\dot{\gamma})$ графиктік тәуелділігі координата осінен өтетін түзу сызық береді (5.27-сурет, 1-түзу). Көптеген газдар және төмен молекулалық сұйықтар үшін Ньютон заңы сақталады. Оларды ньютондық сұйықтар дейді. Нақты полимерлер үшін бұл заң σ_t мәні өте аз болғанда орындалады.

Жылулық қозғалыстың салдарынан мұндай сұйықтықтың құрылымы үздіксіз тез бұзылып және қайтадан қалыптасып үлгеріп тұрады да, іс жүзінде сыртқы әсерлер бұл үдеріске онша әсер етпейді. Сондықтан қалыпты кернеу мен ығысу жылдамдығында сұйықтар құрылымының өзгерісі байқалмайды.

Нақты сұйықтардағы кернеудің ағу жылдамдығына қатынасы тұрақты болмайды, ол кернеуге байланысты өзгеріп тұрады. Кернеу мен ығысу жылдамдығына тәуелді тұтқырлықты *эффективті (тиімді) тұтқырлық* дейді:

$$\eta_{эф} = \frac{\sigma_t}{\dot{\gamma}}$$

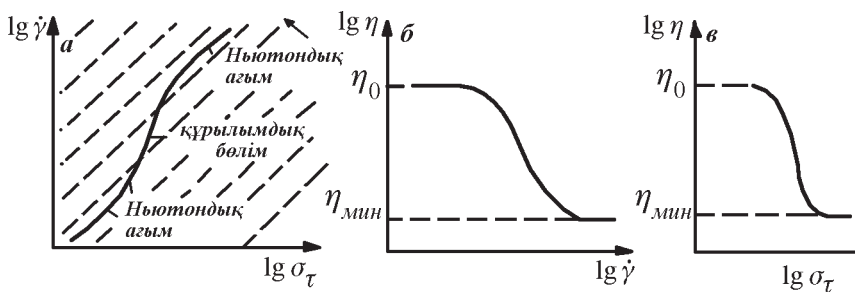
Кернеудің әсерінен полимер құрылымы өзгертіндіктен (бағдарланбаған макромолекулалар кернеудің бағытына қарай бағдарланады), мұндай тұтқырлықты құрылымдық тұтқырлық деп те атайды.

Кернеу ығысу жылдамдығына пропорционал емес өзгерсе, оны ньютондық емес немесе аномальды сұйық деп атайды.

Ньютондық емес сұйықтарды үш топқа бөлуге болады: псевдопластикалық, дилатанттық және бингамдық.

Псевдопластикалық жүйеде ығысу кернеуі өскен сайын эффективті тұтқырлық біртіндеп төмендейді (5.27-сурет, 2-кисық). Бұларға полимерлердің ерітінділері және балқымалары жатады. Псевдопластиктердің тұтқырлық қасиеттері деформация ұзақтығына байланысты емес, яғни эффективті тұтқырлықтың өзгеруі өте шапшаң жүреді.

Кейбір екіфазалық жоғары концентрлі полимерлік жүйелерде ығысу жылдамдығының өсуі тұтқырлықтың да артуына әкеледі, себебі жүйедегі бөлшектердің өзара жанасуынан құрылымдану үдерісі жүреді. Мұндай жүйелерді дилатантты (5.27-сурет, 3-кисық) дейді. Егер полимерлік жүйелерге толықтырғыштар енгізілсе, онда олар құрылым тізбектерін біріктіріп, кеңістіктік қаңқа түзіледі. Ығысу кернеуі әсер еткенде, мұндай жүйелер алғашында ақпайды, яғни ығысу кернеуі артады, ал ағу жылдамдығы бастапқы қалпында болады (5.27-сурет, 4-түзу). Осының нәтижесінде ығысу кернеуінің



5.28-сурет. Ньютоновдық емес сұйықтардың әртүрлі тәсілмен тұтқырлық қасиеттерін сипаттау

шекті мәніне жеткенде ғана жүйеде идеал сұйық тәрізді ағу болады. Мұндай сұйықтар бингамдық деп аталады.

Ньютон заңының математикалық өрнегін логарифмдік координатада әртүрлі етіп көрсетуге болады. Алдымен 5.28-суретті (а)

қарастырайық. $\lg \dot{\gamma}$ және $\lg \sigma_{\tau}$ мәндерін бірдей масштабта саламыз. Бұл қисық S-пішіндес. Жылдамдық пен кернеудің төменгі және жоғары мәндерінде олар өзара тура пропорционалдық тәуелділікте болады. Мұндай тұтқырлықты ең үлкен және ең кіші ньютон тұтқырлығы (η_0 және $\eta_{\min}$) деп атайды.

Ең үлкен ньютон тұтқырлығын бастапқы тұтқырлық деп те атайды. Ағу қисығының ортадағы қисық сызықты аралығы құрылымдық тұтқырлықты білдіреді. σ_{τ} және $\dot{\gamma}$ бір мәндерінен басқаға ауысқанда ығысу кернеуінің әсерінен полимер құрылысында өзгерістер пайда болады.

Ағу қисықтарынан басқа да тәуелділіктер жиі қолданылады, мысалы, $\lg \eta - \lg \sigma_{\tau}$ немесе $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$ координаттарында (5.28-сурет а,б).

5.28(б)-суреттегі қисықтың бастапқы бөлігінде ағу кезінде тұтқырлықтың мәні өте жоғары, оны η_0 деп белгілейміз, бұл ең жоғарғы ньютон тұтқырлығы екенін жоғарыда келтірдік.

Кернеуді арттырсақ, ығысу жылдамдығы да артады, содан ағу облысына көшеді. Мұнда ығысу жылдамдығы өте жоғары болғандықтан полимердің құрылымдық бөліктері ыдырайды да, тұтқырлық күрт төмендейді.

σ_{τ} мәнін өсіре берсек, белгілі бір сәтте $\dot{\gamma}$ артқанда, тұтқырлық өзгермейді. Бұл тұтқырлық ең кіші ньютон тұтқырлығы $\eta_{\min}$ деп аталады.

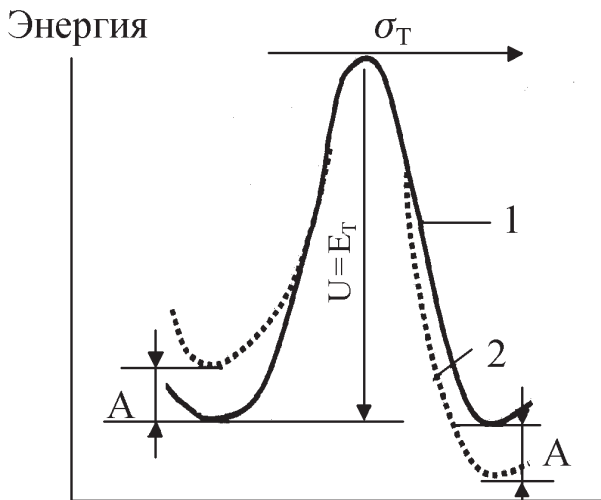
$\lg \eta - \lg \sigma_T$ тәуелділік қисықтары $\lg \eta - \lg \gamma$ тәуелділік қисықтарына қарағанда, тіктеу келеді. Осы суреттерде келтірілген барлық ағу қисықтары эквивалентті түрде полимер қасиетерін сипаттайды.

Ағу механизмі. Төмен және жоғары молекулалық сұйықтардың құрылысы әр түрлі болғандықтан ағу механизмдерінде айырмашылықтар бар. Төмен молекулалық сұйықтардың жылжуы атомдар мен молекулалардың бір орыннан екінші орынға шапшаң секіруінен болады. Мұндай секірулер ағу болмағанда да байқалады. Бұл жағдайдағы секіру жиілігі ν_0 потенциалдық тосқауылдың (5.29-сурет) биіктігіне, молекулярлы-кинетикалық бірліктің мөлшеріне, сұйықтың құрылысына және температураға байланысты:

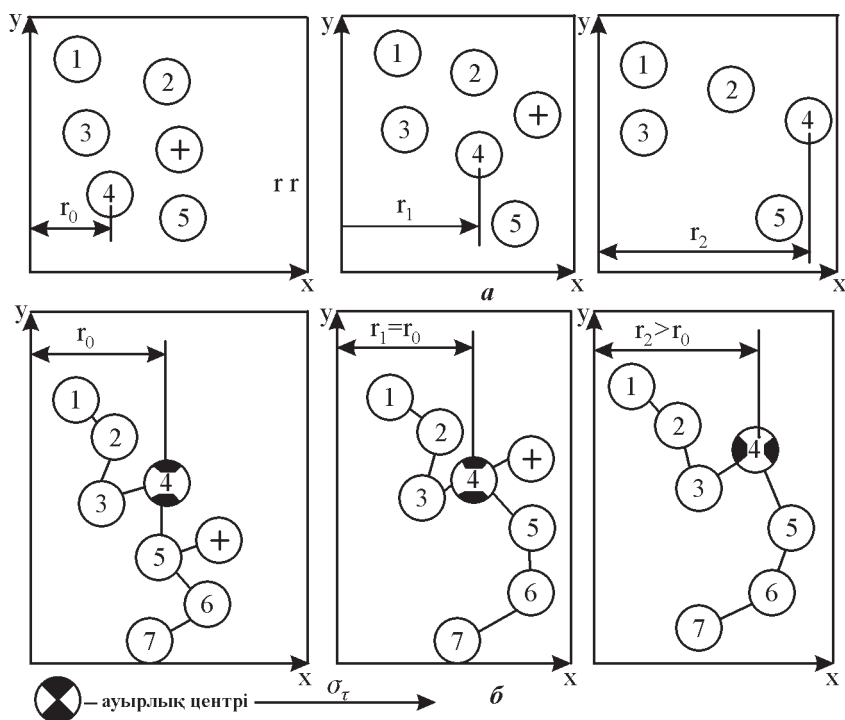
$$\nu \approx \exp(-E_T / kT), \quad (5.24)$$

мұндағы E_T – ағудың активтендіру энергиясы, ол потенциалдық тосқауылдың биіктігімен анықталады. Молекулалардың жылу энергия қоры молекулалааралық байланыс энергиясынан артық болғанда ғана секіру болады. Бұл – ағудың бірінші шарты. Ал екінші шартына бос көлемнің болуы жатады, яғни молекула секіретін «тесіктердің» бос болуы. «Тесіктердің» көлемі молекула көлеміне жуық.

Демек, секірудің болу ықтималдығы W активтік тосқауылдан өту ықтималдығы (W_E) және «тесіктің» болу ықтималдығымен (W_V) анықталады:



5.29-сурет. Ағудың потенциалдық тосқауылының (U) ығысу кернеуі σ_T (2) бар және кернеу (1) жоқ кездегі өзгеруі



5.30-сурет. Төмен молекулалық заттар (а) мен полимердің (б) ағу сызба нұсқасы.
 r_0, r_1, r_2 - шартты түрде алынған ординат осьтерімен молекуланың ауырлық орталығына дейінгі қашықтық

$$W = W_E \cdot W_V \quad (5.25)$$

Полимердің ағу механизмін де осылай қарастыруға болады (5.30-сурет). Тек мұнда төмен молекулалық заттардағыдай атомдар мен молекулалар емес, ұзын тізбекті макромолекула біртұтас ауысады деп түйіндейміз. Полимерлердің құрылымдық элементтері бір-бірімен химиялық және физикалық (молекулалааралық) байланыстармен қосылған, сондықтан кез-келген құрылымдық бірліктің жылжуы біртұтас түрде жүреді, яғни, көрші орналасқан топтар, буындар және сегменттермен бірге қозғалады. Макромолекуланың кинетикалық бірлігі – сегмент. Сегменттер ылғи жылулық қозғалыста болады. Соның нәтижесінде макромолекула сан алуан конформация түзеді. Бұл жағдайда макромолекуланың ауырлық центрі координат осьтерімен салыстырғанда, қозғалыссыз болуы мүмкін.

Полимерлердің күш әсерінен ағуы сегменттердің бір орыннан екінші орынға («тесіктерге») секіруінен болады. Барлық сегменттер

өзара байланыста болғандықтан, олардың біреуінің жылжуы бүкіл макромолекуланы деформацияға ұшыратады, яғни ол тепе-тең емес конформацияға өтеді. Егер бос көлем едәуір болса, бір сегменттің қозғалысы басқа сегменттерді де қозғалтып, бүкіл макромолекуланың жылжуына әкеледі. Сегменттердің жылжу жиілігі ν_0 температура, потенциалдық тосқауылдың биіктігі, әсер ететін кернеудің шамасымен айқындалады.

Сегменттің бір орнынан екінші орынға секіру ықтималдығы мына өрнекпен анықталады:

$$W_{1-2} = \nu_0 e^{-U/RT}, \quad (5.26)$$

мұндағы U – бір сегментке шаққанда молекулааралық және молекулаішілік әрекеттесу энергиясы. Сонымен, жүйенің жылу энергиясы көп және потенциалдық тосқауылдың биіктігі төмен болса, сегменттің көрші орынға жылжуы тез жүреді.

Полимерлер ағу үшін бос көлемнің болуы – қажетті шарт. Егер бос көлемнің (тесіктердің) мөлшері жалпы көлемнің 2,5%-нан кем болмаса, тұтқыр ағу орын алады. Бос көлем осы шамаға жетсе, полимер шыны тәріздес күйге өтеді.

Полимерлердің ағу заңы. Полимерлердің ағуы идеал сұйықтардың ағуына қарағанда, ерекше болатынын айттық. Полимерлерді өңдеу үдерісінде параметрлерді есептеу үшін ағу заңын білу қажет.

Полимерлердің ағу қисықтарын қарастырғанда, псевдопластикалық сұйықтарда сипаттайтын қисық ең көп кездесетінін байқадық (5.31-сурет). Осы қисықты математикалық түрде былай өрнектейді:

$$\sigma_{\tau} = \eta \dot{\gamma}^n, \quad (5.27)$$

мұндай өрнектің Ньютон заңынан өзгешелігі ығысу жылдамдығының дәрежесі - n . Бұл өрнек *дәрежелі ағу заңы*, ал n – *ағу индексі* деп аталады. Ол ығысу жылдамдығы мен кернеуге онша тәуелді емес. Ньютон теңдеуі мен дәрежелі ағу теңдеуін логарифмдік түрде салыстыруға болады:

$$\lg \sigma_{\tau} = \lg \eta_0 + \lg \dot{\gamma}$$

Екі теңдеудегі логарифмдік координаталар түзу сызық береді (5.31-сурет), бірақ идеал ерітінділер үшін алынған түзу сызықтың түсу бұрышының тангенсі бірге тең (5.31-сурет, 1-қисық), ал аномальды тұтқыр сұйықтардың түсу бұрышының тангенсі n -ге тең түзу береді (5.31-сурет, 2-қисық).

Егер полимердің дәреже көрсеткіші n белгілі болса, оның тұтқырлығын кернеудің немесе ығысу жылдамдығының бір мәні деп өлшеп алып, ағу жылдамдығын есептеп шығаруға болады. Ағу индексінің кернеуге және ығысу жылдамдығына тәуелділігі аз.

Кейбір көп тараған полимерлер үшін ағу индексі – кестелік мән. Осы көрсеткіш арқылы кернеу мен ығысу жылдамдығының бір мәні арқылы полимердің барлық дәрежелі ағу қисықтарын есептеуге болады. Дәрежелі ағу заңы ығысу кернеуінің едәуір аралық шекті мәндерінде (100-1000) қолданылады.

Температураның тұтқырлыққа әсері. Тұтқырлыққа температура мен полимердің құрылысы едәуір әсер етеді. Сұйықтың ағуы екі фактормен анықталады: бос көлемінің («тесіктердің») болуы және молекулааралық байланыс күштерді жеңу. Сұйықтың бос көлемі мен тұтқырлығының арасындағы байланысты Дулиттл теңдеуі айқындайды:

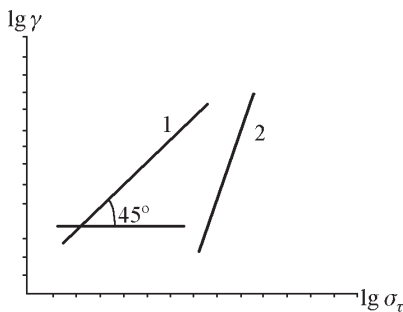
$$\ln \eta_0 = a + b \frac{V_{мен}}{V_0}, \quad (5.28)$$

мұндағы a және b – сұйықтың (полимердің) табиғатын сипаттайтын константалар; $V_{мен}$ – заттың бірлік массалық бөлігіндегі молекуланың өзіндік көлемі; V_0 – молекуланың бос меншікті көлемі.

Аморфты полимерлерде молекуланың жылжуы $T_{ш}$ жоғары температурада басталады. $T = T_{ш}$ болып 1г полимердің бос көлем үлесі 2,5%-ға жеткендегі шынылану температурасын $T_{ш}$ есептетудің бас нүктесі деп санап, бос көлемнің шамасын кез келген температурада былай анықтайды:

$$V_0 = V_0^w + \alpha V_0^w (T - T_{ш}), \quad (5.29)$$

мұндағы V_0^w және V_0^w – полимердің T және $T_{ш}$ температуралардағы меншікті бос көлемі; α – $T > T_{ш}$ болғандағы термиялық ұлғаю коэффициенті.



5.31-сурет. Ньютон (1) және псевдопластичалық (2) сұйықтардың логарифмдік координаталық ағу қисықтары

Төмен температурада ($T \rightarrow T_{\text{ш}}$) полимер тұтқырлығы бос көлеммен және температураның өзгеруімен анықталады. Олай болса, Вильямс-Ланделл-Ферри теңдеуін аламыз:

$$\lg \eta_0 = \lg A + \frac{B(T - T_{\text{ш}})}{C + (T - T_{\text{ш}})}, \quad (5.30)$$

мұндағы A , B және C – константалар.

Егер бос көлем мөлшері 2,5%-дан жоғары болса, полимер тұтқырлығының температураға тәуелділігіне молекулааралық әрекеттесу негізгі рөл атқарады. Френкель-Эйрингтің активациялық теориясына сәйкес тұтқырлықтың температураға тәуелділігі мына өрнекпен анықталады:

$$\eta_0 = A \exp + \left(\frac{\Delta G_{\text{тұтқ}}}{RT} \right), \quad (5.31)$$

мұндағы Гиббстің еркін энергиясы тұтқыр ағу үшін мынаған тең: $\Delta G = \Delta H_{\text{тұтқ}} - T \Delta S_{\text{тұтқ}}$. Осы мәнді (5.33) теңдеуге қойып және

$$A \exp + \left(\frac{\Delta S_{\text{тұтқ}}}{R} \right) = A_0 \text{ белгілеп, логарифмдегеннен кейін мына}$$

өрнекті аламыз:

$$\ln \eta_0 = \ln A_0 + \frac{\Delta H_{\text{тұтқ}}}{RT} \quad (5.32)$$

Осы теңдеуге сүйенген тұтқырлық логарифмінің $\ln \eta_0$ кері температураға $1/T$ тәуелділігі түзу сызық береді және еңкею бұрышының тангенсінен тұтқыр ағудың активтену энтальпиясының $\Delta H_{\text{тұтқ}}$ мәнін есептеуге болады.

Полимерлер үшін $\Delta H_{\text{тұтқ}}$ мәнін анықтау өте маңызды. Осының нәтижесінде полимерлердің ағу механизмін түсінуге мүмкіндік туады. Полимер тұтқырлығының температураға тәуелділігі макромолекула мөлшерімен анықталмайды, оны кішкене бөліктерімен – сегменттерімен түсіндірген жөн. Сегменттер – полимер құрылысының дербес кинетикалық бірлігі. Жылу қозғалысының әсерінен сегменттер бір орыннан екінші орынға жылжиды (секіреді). Сегменттердің негізгі тізбегінде 30-40 атом болады. Полимерлердің ағу механизмі сегменттік болғандықтан, ΔH шамасын бір моль сегментке есептейді.

Тұтқыр ағудың активтендіру жылуына (ΔH) макромолекуланың иілгіштігі, тізбектің ретті құрылымы, жанама тізбекте ионды және полюсті топтардың болуы әсер етеді.

Тұтқырлыққа молекулалық массаның әсері. Макромолекуланы түгелдей жылжыту үшін көптеген сегменттерді біртұтас түрде қозғалту қажет. Бұл макромолекуланың қозғалуы молекулалық массаға едәуір тәуелді екенін білдіреді, яғни молекулалық масса артқан сайын тұтқырлық та өседі.

Егер тұтқырлықтың логарифмінің $\lg \eta_0$ молекулалық масса логарифміне тәуелділігін координата жүйесінде қарасақ, қиылысатын екі түзу көреміз (5.32-сурет).

Екі түзудің қиылысу нүктесіне сай молекулалық масса критикалық (дағдарыстық) молекулалық масса $M_{\text{крит}}$ деп аталады.

Иілгіш тізбекті полимерлер үшін тұтқырлықтың $M_{\text{крит}}$ дейінгі тәуелділігі былай анықталады:

$$\eta_0 = k_1 M, \quad (5.33)$$

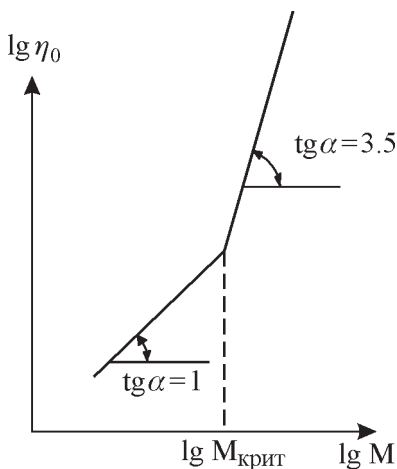
ал $M_{\text{крит}}$ кейін

$$\eta_0 = k_2 M^{3,5} \quad (5.34)$$

Бұл теңдеулердегі M – орташамассалық молекулалық масса, ал k_1 және k_2 – тұрақтылар. $M_{\text{крит}}$ мәні сегмент мөлшерінен бір рет жоғары, полюссіз және нашар полюсті полимерлер үшін 4 пен 40 мың аралығында болады. Тұтқырлықтың η_0 молекулалық массаға тәуелділігінің $M_{\text{крит}}$ кейін күрт өсуіне молекулааралық түйісуі, макромолекуланың бірігуі және тұрақты флуктуациялық кеңістік торының түзілуі басты рөл атқарады.

Ең үлкен Ньютон тұтқырлығына температура мен молекулалық массаның бірге әсері Флори-Фокс теңдеуімен айқындалады:

$$\eta_0 = f_1(T)f_2(M) \quad \text{немесе} \quad \lg \eta_0 = \lg f_1(T) + \lg f_2(M) \quad (5.35)$$



5.32-сурет. Полимердің тұтқырлық логарифмінің молекулалық масса логарифміне тәуелділігі

Макромолекуланың полидисперстілігі ($\overline{M}_w$ белгілі мәнінде) η_0 шамасына онша әсер етпейді, ал тізбектің тармақталуы артқанда, ең үлкен Ньютон тұтқырлығы азаяды.

Сонымен, полимерлер үшін тұтқырақыштық қасиет өте маңызды. Полимерлерге әртүрлі пішін беру ағу үдерісі арқылы жүреді. Полимерден бұйымдар алғанда, тұрақты пішін беру де тұтқыр ағудың заңдылықтарына бағынады.

5.4 Полимерлердің кристалдық күйі

Қатты денелер кристалдық және аморфтық (шыны тәріздес) күйде болатындықтан, тепе-теңдік жағдайда тұрған сұйық күйден қатты күйге өтудің екі жолы бар: кристалдану және шынылану.

Кристалдану дегеніміз бергі реттіліктен арғы реттілікке өту, яғни жаңа фазаның түзілуі. Кристалдану – фазалық ауысудың бірінші түрі.

Шынылану дегеніміз өте қозғалғыш сұйықтың фазасы өзгермей қатты күйге өтуі, яғни бергі реттілік сақталады. Демек, шынылану фазалық ауысу емес.

Балқыған полимерлерді салқындатқанда, кристалдану және шынылану болады. Мұнда екі түсінікті ажырату керек: кристалдық және кристалданатын полимерлер. Кристалдық деп тап осы жағдайда кристалдық күйдегі полимерлерді, ал кристалданатын деп кристалдануға қабілеті бар полимерді айтады.

Кристалдануды термодинамикалық тұрғыдан қарайтын болсақ, үдеріс өздігінен жүрсе, мына өрнек орындалады:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5.38)$$

мұндағы ΔG – термодинамикалық потенциалдың кристалдану кезіндегі өзгеруі; ΔH – энтальпияның өзгеруі; ΔS – жүйедегі энтропия өзгерісі. Кристалдану кезінде $\Delta H < 0$ анық, себебі кристалдану жылуы бөлінеді. Алайда бір мезгілде $\Delta S < 0$ (реттілік артады). Егер мына

шарт орындалса $|\Delta H| > |T\Delta S|$, яғни $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ болса,

кристалдану термодинамикалық тұрғыдан мүмкін. Егер $|\Delta H| = |T\Delta S|$ болған жағдайда кристалдану өте жай жүреді немесе мүлдем кристалданбауы мүмкін.

Полимерлердің кристалдану механизмі мен кинетикасы. Полимерлердің кристалдану механизмі төмен молекулалық

қосылыстарға ұқсас. Кристалдану екі сатыдан тұрады: сұйық аморфты фазада кристалдану туынтектері пайда болуы және олардың өсуі. Мұндай механизм нуклеация механизмі деп аталады.

Полимер балқымасын балқу температурасынан төмен температураға дейін тез салқындатқанда, кристалдану туынтектері жүйенің кез-келген көлемінде пайда болады, туынтек түзілуі гомогенді болуы мүмкін.

Гомогенді туынтек түзілу. Агрегат мөлшері аумалы шамаға жеткенде агрегация қайтымсыз болады. Тұрақты агрегат түзілген температураны полимердің кристалдану температурасы $T_{кр}$ деп атайды. Кристалдану үдерісінде жылулық қозғалыс екі жақты рөл атқарады. Бір жағынан, макромолекуланың ретті орналасуын бұзады, ал екінші жағынан, бергі реттілікпен арғы реттілікке өтуін жеңілдетеді. Кристалдану туынтектері кристалдану температурасына жеткенше бірден (бір мезгілде) немесе біртіндеп белгілі бір жылдамдықпен түзілуі мүмкін. Бірінші жағдайда туынтектер саны уақытқа байланысты емес, ал екінші жағдайда мынадай тәуелділік бар:

$$n = \vartheta_y t, \quad (5.39)$$

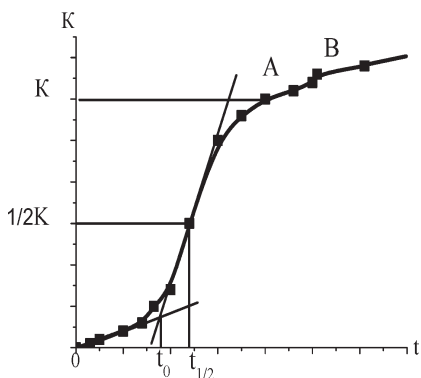
мұндағы n – бірлік көлемі, t – уақыттағы кристалдану туынтектер саны; ϑ_y – кристалдану туынтектер түзілу жылдамдығы.

Гетерогенді туынтек түзілу сұйық фазаның бүкіл көлемінде кездейсоқ қоспалардың қатысуымен жүреді. Соның нәтижесінде технологиялық практикада молекулалардан ірі құрылымды реттеуге мүмкіндік туды. Балқымаға туынтек туғызатын арнайы заттар қосу арқылы кристалдану жылдамдығын және полимердің қасиеттерін мақсатты түрде өзгертуге болады. Кристалдану туынтектері пайда болғаннан соң, олардың өсуі жүреді. Туынтектердің өсуі бір, екі және үш өлшемді болады. Егер әр туынтек радиусы r сфера пішінді бір кристалдың өсуіне байланысты болса, сферолиттің шамасы уақытқа байланысты мына өрнек бойынша өседі;

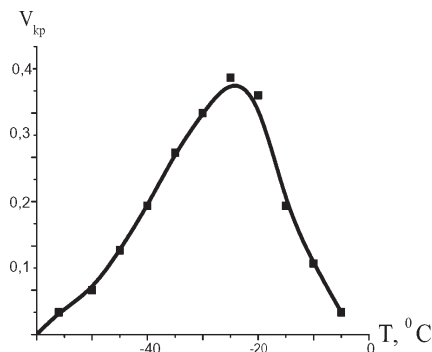
$$r = \vartheta_o t$$

мұндағы ϑ_o – өсу жылдамдығы.

Кристалданудың жалпы жылдамдығы туынтек түзу және оның өсу жылдамдықтарымен анықталады. Балқымадан кристалдық фазаға өту жылдамдығына кристалдану изотермасы арқылы көз жеткізуге болады. Ол дилатометрлік әдіс бойынша тұрақты температурада полимер көлемінің уақытқа тәуелділігін анықтайды (5.33-сурет).



5.33-сурет. Полимердің кристалдану изотермасы



5.34-сурет. Табиғи каучуктің температураға байланысты кристалдану жылдамдығы

Изотерма екі бөліктен тұрады: S тәрізді қисықтан және түрлендіру дәрежесінің түзу сызық бойынша өсетін кесіндіден. S тәрізді қисықпен анықталатын үдерісті біріншілік кристалдану деп атайды. Қисық бойындағы нүктелер кристалданудың біріншілігінен екіншілігіне өтуін көрсетеді. Негізінен екі үдеріс те бір мезгілде өтеді, алайда біріншілік кристалдану көп жағдайда жылдам жүреді. S тәрізді қисықтың бастапқы бөлігі тәжірибе нәтижесіне сәйкес келеді, үдерістің соңына қарай кейбір ауытқулар байқалады.

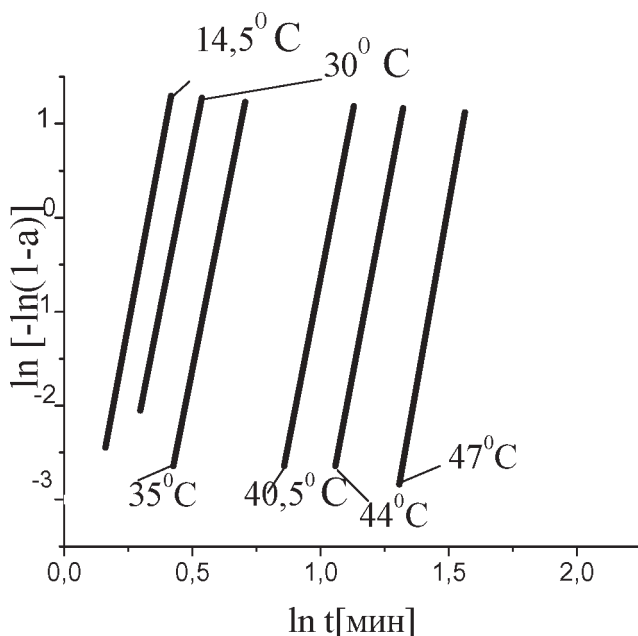
Полимердің кристалдану жылдамдығы температураға байланысты (5.34-сурет). Бұл тәуелділік қисығы максимум арқылы жүреді. Төмен және жоғары температурада кристалдану жылдамдықтарының жай жүру себебі - сегменттердің кристалдық торға ену қозғалғыштығының әртүрлі болуы, бірінші жағдайда қозғалғыштығы өте нашар, ал екіншісінде - өте шапшаң.

Кристалдану изотермалары полимер құрылымының өте аз ақауларына сезімтал. Полимердің кристалдану жылдамдығы Авраами теңдеуімен анықталады:

$$a = 1 - e^{-k_0 t^n}, \quad (5.41)$$

мұндағы a – фазалық өзгеріске ұшыраған заттың t – уақыттағы үлесі; k – кристалдану жылдамдық константасы; n – осы зат үшін туынтек түзілудің түрін және өсіп бара жатқан кристалдың құрылысын сипаттайтын константа.

Егер $n = 4$ болса, онда кристалдың өсуі үш өлшемді болады, ал $n = 3$ болса, пластинка тәрізді, $n = 2$ болса, фибриллалы кристалдар түзіледі.



5.35-сурет. Полиэтиленадипинаттың әртүрлі температурадағы кристалдануы

Егер Авраами теңдеуін екі рет логарифмдесек, мына өрнекті аламыз:

$$\ln[-\ln(1-a)] = \ln k_0 + n \ln t \quad (5.42)$$

Координаттарға $\ln[-\ln(1-a)] = f(\ln t)$ салсақ, түзу сызықты тәуелділікті аламыз (5.35-сурет).

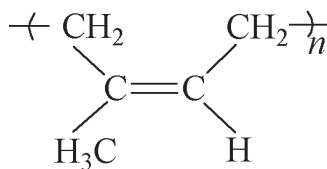
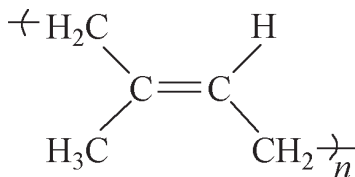
Түзу сызықтың еңкею бұрышынан $-n$, ал түзудің ординат өсімен қиылысындағы кесіндіден $-k_0$ мәндерін табуға болады. $(1-a)$ – мәні кристалданбаған сұйық полимердің үлесі.

Полимерлердің кристалдануына әртүрлі факторлардың әсері. Полимерлердің ретті құрылысын негізінен екі құрылымдық элементтер - буындар және тізбектер айқындайды. Негізгі факторлардың бірі - тізбектің конфигурациясы. Мысалы, стереоретті, изотактикалық және синдиотактикалық полимерлер кристалданады, ал атактикалық полимер кристалданбайды. Сызықты полиэтилен ретті құрылымды, сондықтан кристалдану дәрежесі жоғары (90%). Алайда, тармақталған полиэтиленнің кристалдану дәрежесі төмен (40%), яғни тармақталу молекулалық құрылымға ретсіздік береді, нәтижесінде текшелену

[illegible]

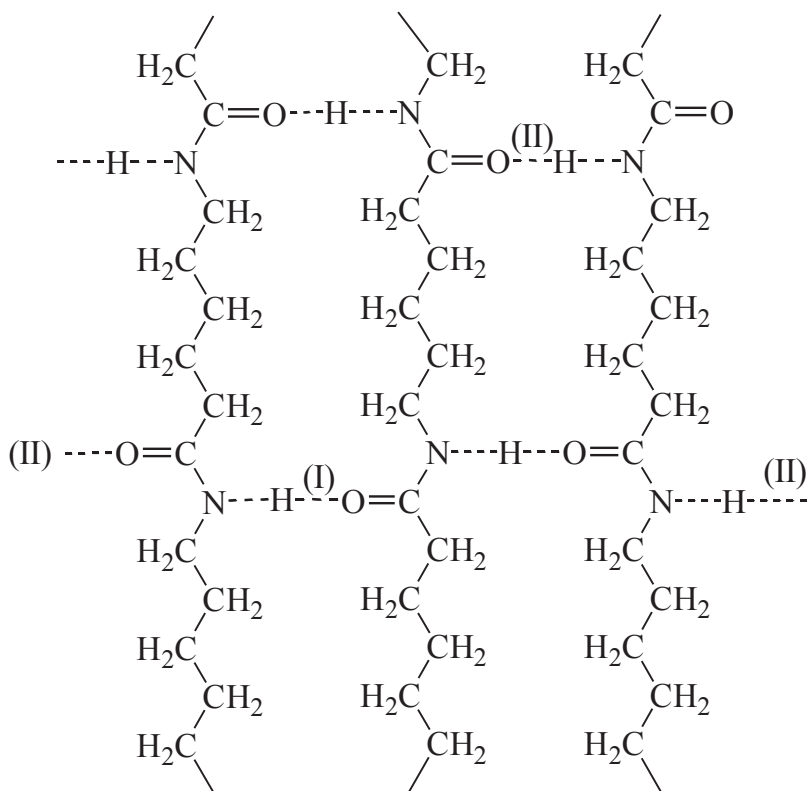
6

Макромолекула конформациясының кристалдануға әсері табиғи каучук пен гуттаперча құрылымынан көруге болады. 5.37- суретте осы полимерлердің формулалары келтірілген. Табиғи каучукке цис-изомер тән, конформациясы спираль тәрізді, себебі изопрендік буындар иілген. Транс-изомер гуттаперча-изопрендік буындар тураланғандықтан таяқша тәрізді конформацияда болады, сондықтан таяқша тәрізді конформациядағы макромолекула спираль тәрізді макромолекулаларға қарағанда бір-біріне бағдарлана орналасады.

 a 

6

218



5.38-сурет. Полиамидтің химиялық құрылысы

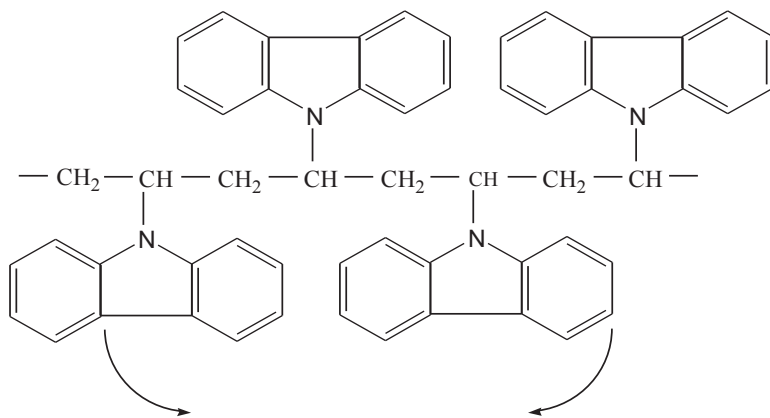
және тығыз текшеленеді. Демек, гуттаперчаның кристалдану дәрежесі жоғары болады.

Реттілік құрылымның кристалдануға бейімділігін гомо- және сополимерлерді салыстырғанда, айқын байқалады. Сызықтық полиэтиленнің кристалдығы жоғары, ал этилен мен пропиленнің статистикалық сополимерлері кристалды емес. Пропилен буындарының тізбекте кездейсоқ орналасуы полимердің реттілік құрылымын бұзады және оның кристалдануға бейімділігі нашарлайды. Сондықтан статистикалық сополимерлер негізінен кристалданбайды.

Кристалдануға әсер ететін факторлардың бірі – полимерлердің полюстілігі. Полиамидтердің кристалдығының жоғары болуы тізбектегі полюсті топтардың сутектік байланыс түзуінен (5.38-сурет).

Суреттен бір полимер тізбегіндегі карбонил тобының оттегі атомдары NH- топтарымен сутектік байланыс түзетіні көрсетілген, нәтижесінде тізбекаралық күштер артып, тізбектер өзара байланысқандықтан, текшелену тығыздығы да жоғарылайды.

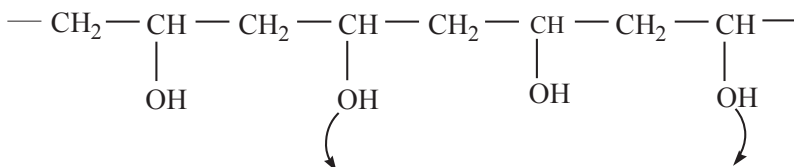
Кристалдануға полимер тізбегіндегі орынбасарлар да әсер етеді. Поливинилкарбозолдың ауқымды орынбасарлары негізгі тізбекте ретсіз орналасқандықтан, макромолекуланың тығыз текшеленуіне кедергі келтіріп, кристалдану үдерісін тежейді (5.39-сурет). Ал егер орынбасарлар мөлшері поливинилспирт немесе поливинилфторидтегі сияқты кішігірім болса, полимерлер кристалданады.



Ауқымды бүйір топтары

а

Поливинилкарбозолдың құрылымы



Ауқымды емес бүйір топтары

б

Поливинил спиртiнiң құрылымы

5.39- сурет. Поливинилкарбазол (а) мен поливинил спиртiнiң (б) құрылымы

Сонымен қатар, полимерге енгізілетін пластификаторлар, толықтырғыштар да кристалдану ұрықтарының түзілуімен кристалдардың өсуіне әсер етеді.

Кристалдану дәрежесі полимердің физика-механикалық қасиеттеріне: тығыздығына, қаттылығына, өткізгіштігіне, жылу сыйымдылығына және т.б. едәуір әсер етеді.

5.5 Полимерлердің механикалық қасиеттері

Механикалық қасиеттері құнды болғандықтан полимерлік материалдар көп қолданылады. Ең басты қасиеттер – өте беріктігі және қайтымды деформациялануы. Мұндай ерекше қасиеттер полимерлер тізбегінде өзіне тән энергиясы мен ұзындығы бойынша айырықша екі түрлі байланыс болуында: тізбек атомдары арасындағы берік химиялық және әлсіздеу молекулааралық байланыстар.

Сонымен қатар полимерлердің механикалық қасиеттері сыртқы күштердің мөлшері мен әсер ету уақытына тәуелді. Осыған сәйкес полимерлер деформацияланады немесе бұзылады.

5.5.1 Полимерлердің беріктігі мен мәңгілігі

Полимерлердің беріктігі деп олардың механикалық күштердің әсерінен бұзылуға қарсы қабілетін айтады. Бұзылу әртүрлі күштерден болуы мүмкін: механикалық, электрлік және т.б. Біздің қарастыратынымыз – полимердің тек механикалық беріктігі.

Полимерлік материалдардың беріктігі әртүрлі факторларға байанысты. Атап айтсақ, молекуладан ірі құрылымның түріне, бағдарлануына, молекулалық массаға, температураға, сынау уақытына, кернеуге, беттік-активті ортаға. Демек, полимерді синтездеу және өңдеу кезінде технологиялық факторлардың мүмкіндігін кең пайдаланып, беріктігі тиімді материалдар алуға болады.

Беріктік денені бұзуға қажетті кернеудің шамасымен сипатталады. Ол кернеу *беріктік шегі* немесе *үзілу кернеуі* σ_p деп аталады.

Материалға күш түсірілгеннен бастап үзілуге дейінгі уақыт аралығы *үзілу уақыты* немесе *материалдың мәңгілігі* τ делінеді. Үзілу кернеуі және мәңгілік материалдың беріктігін сандық түрде сипаттайды. Журковтың еңбектерінде мәңгілік пен түсірілген кернеудің арасындағы байланыс мына өрнекпен анықталады:

$$\tau = Ae^{-a\sigma_p}, \quad (5.43)$$

мұндағы A және a – материалдың табиғаты мен температураға байланысты константалар.

Мәңгіліктің температураға тәуелділігі мына өрнекпен анықталады:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}} \quad (5.44)$$

немесе логарифмдік түрде

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma\sigma}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (5.45)$$

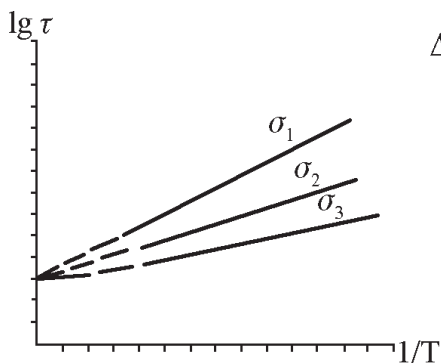
мұндағы U_0 – активтендіру энергиясы, τ_0 және γ – полимерлік материалдың беріктігін айқындайтын константалар, R – Больцман тұрақтысы; T – абсолют температура.

Полимерлердің беріктік параметрлерін анықтау үшін полимер үлгілерінің мәңгілігін әртүрлі кернеуде және температурада зерттейді. Алынған мәліметтерден $\lg \tau$ -ың кері температураға тәуелділік графигін тұрғызады (5.40-сурет). Графиктегі түзулерді ордината осіне дейін экстраполяциялағанда, бір нүктеде қиылысады.

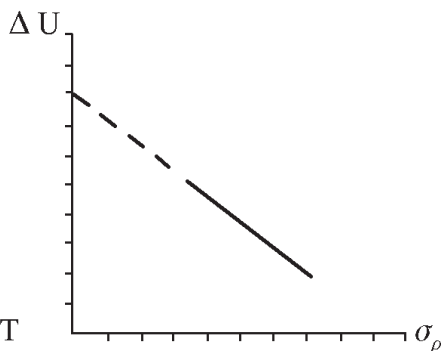
$\lg \tau_0$ – түзулердің ордината осін қиғандағы кесінді; ал түзулердің еңкею бұрышының тангенсінен ΔU есептеуге болады, неғұрлым σ мәні аз болса, соғұрлым ΔU көп болады. $\Delta U = U_0 - \gamma\sigma$ – тиімді потенциалдық тосқауыл деп аталады, ол қатты полимердің бұзылу жылдамдығын айқындайды. ΔU бұзу кернеуіне тәуелділігі түзу сызық береді (5.41-сурет). Түзудің ординат осін қиғандағы кернеуі U_0 береді, ал түзудің еңкею бұрышының тангенсінен γ табамыз.

Сонымен, мәңгіліктің температураға және кернеуге тәуелділіктерін эксперимент түрінде анықтап, полимердің беріктік параметрлерін U_0 және γ табамыз. U_0 – бастапқы кернеу болмағандағы активтілік тосқауыл. $\gamma\sigma$ – көбейтіндісі кернеудің (σ) әсерінен байланыс үзілгендегі энергетикалық тосқауыл шамасының төмендеу мөлшері. γ мәні полимердің құрылымына және оның молекуладан ірі құрылымына тәуелді. Сондықтан γ *құрылымдық коэффициент* деп аталады және полимердің құрылысы өзгергенде, мысалы, пластификациялануда, бағдарлануда және т.б., ол да өзгереді.

Әртүрлі полимердің мәңгілігін және беріктік параметрлерін U_0 , γ және τ_0 жүйелі түрде зерттеу нәтижесінде полимердің бұзылуы



5.40- сурет. Мәңгілік
логарифмінің кері температураға
әртүрлі



5.41-сурет. ΔU кернеуге (σ)
кернеуде ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$)
тәуелділігі

кинетикалық сипатта болатынын және термофлуктуациялық беріктік теориясының қағидалары орындалатыны дәлелденді. Бұзылу уақытқа байланысты үдеріс, яғни белгілі бір жылдамдықпен жүреді. Сонымен қатар, Журков теңдеуінен беріктік полимерге түсірілген кернеуге және температураға бірдей тәуелді екенін болжаймыз. Демек, полимер бұзылуына жылу энергиясы көп әсер етеді. Жылулық флуктуацияға байланысты ұзу энергиясынан көп болғанда, байланыс үзіледі, ал түсірілген кернеу флуктуацияның белгілі бір бағытта жиналуына мүмкіндік туғызады және үзілу энергия активтілігін төмендетеді.

Полимерде негізінен екі түрлі байланыс бар: химиялық және молекулааралық. Олардың бір-бірінен ұзындығы және энергиясы жөнінен айырмашылықтары бар. Полимерге кернеу түскенде қай байланыс үзіледі?

Мәңгілік арқылы анықталған полимерлердің үзілу активтену энергиясының ΔU_0 мәндері 120-220 кДж/моль, яғни химиялық реакциялардың активтендіру энергиясымен шамалас. Олай болса, кернеудің әсерінен полимерде химиялық байланыс үзіледі деп болжам айтуға болады. Атомаралық байланыстардың үзіліп, әртүрлі радикалдар түзілетіні физикалық-химиялық әдістермен дәлелденді.

Сонымен, полимердің беріктік қасиеттеріне химиялық байланыс және молекулааралық өзара әрекеттестік қана әсер етпейді, олар полимердің құрылысы мен сыртқы факторларға да тәуелді. Негізгілерін атап өтейік:

- молекулалық масса артқан сайын флуктуациялық тор пайда болып, бара-бара нығаяды. Олай болса, молекулалық масса артқанда, беріктік те артады, бірақ бұл тәуелділік белгілі бір шекке дейін болады. Молекулалық масса 50-100 мың болғанда, беріктікке көп әсер етпейді;
- полимердің бағдарлануы беріктікке едәуір әсер етеді және полимерді екі бағытта бағдарлау өте тиімді;
- полимердің кристалдану дәрежесінің артуы, беріктіктің артуына септігін тигізеді;
- эластомерлерде кеңістік тордың жиілігі артқан сайын беріктік те артады. Белгілі бір жиілікке жеткенде, беріктік төмендейді, себебі молекулалық тізбектің қозғалғыштығы нашарлайды, созу кезінде бағдарлану қиындайды;
- деформацияның жылдамдығын арттырса немесе температура- ны төмендетсе, беріктік нығаяды.

5.5.2 Полимердің бұзылу механизмі

Қатты денелердің беріктігін есептеу үшін оларды құрайтын бөлшектердің өзара әсерлесу күштерінен табуға болады. Осылай есептелген беріктік – техникалық σ_m , ал эксперимент бойынша табылған беріктік теориялық деп аталады. Нақты денелер үшін теориялық беріктік техникалыққа қарағанда екі еседей жоғары. Мұны түсіндіру үшін Гриффит нақты денелердің беріктігіне беттік микрочарықшалардың болуы және кернеудің әсерінен олардың ұлғаюы деген гипотеза ұсынды.

Гриффит теориясының негізгі қағидалары:

- материал серпімді және оның беті мен көлемінде әртүрлі пішінді микрочарықшалар бар (5.42-сурет);
- жарықшалардың шеттерінде асқын кернеу σ^* шоғырланады. Асқын кернеу үлгінің көлденең қимасындағы кернеуден бірнеше есе көп. Ал егер $\sigma^* = \sigma_m$ болса, жарықшалардың ұлғаюы дыбыс жылдамдығына жуық шапшаңдықпен жүреді. Осыдан материал екіге бөлінеді, яғни магистральды жарықша пайда болады. Денеге осы сәтте түсірілген кернеу критикалық (дағдарыстық) $\sigma_{кр}$ немесе максимал нақты беріктік деп аталады, егер $\sigma^* < \sigma_m$, яғни $\sigma < \sigma_{кр}$ болса, жарықша ұлғаймайды және бұзылу болмайды;
- сыртқы күштің әсерінен dt уақытында атқарылған жұмыс беттік еркін энергияны dG_6 арттыруға жұмсалады, яғни $-dW = dG_6$;

мұндағы W –үлгіде жарықшақ пайда болғандағы серпімді энергия, ал dW - мәні теріс болса, жарықшақ пайда болғанда, серпімді энергия азаяды;

- жылу жұмысының рөлі есепке алынбайды, яғни бұзылу процесі атермиялық деп ұйғарылады;
- Гриффиттің бұзылу критериясы мына өрнекпен анықталады:

$$\sigma_G = K (aE / l_0)^{1/2}, \quad (5.46)$$

мұндағы K – микрожарықшаның түріне, орналасуына және үлгінің қалыңдығына тәуелді коэффициент; a – меншікті беттік еркін энергия; l_0 – жарықшаның ұзындығы немесе диаметрі; E – серпімділік модулі.

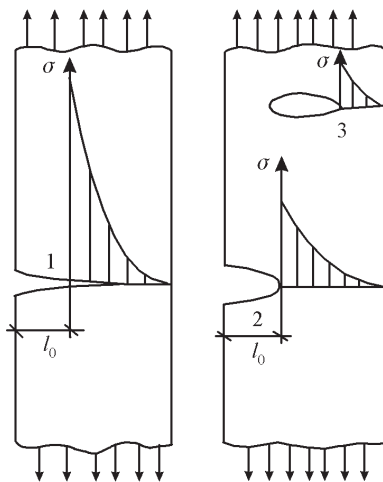
Сонымен, Гриффит теориясы алғаш рет бұзылудың негізгі қағидаларын ұсынды және эксперимент түрінде бұл қағидалар дәлелденді.

Бірақ, Гриффит теориясының кейбір кемшіліктері де бар. Негізгі кемшіліктерінің бірі - критикалық кернеу туралы ұғым және бұзылуда уақыттың рөлі ескерілмеуі. Зерттеулер көрсеткендей бұзылу критикалық кернеудің $\sigma_{кр}$ мәніне жетпей-ақ болады. Демек, жарықшақтардың түзілуі және ұлғаюы критикалық кернеуден төмен кернеулерде де болады. Кернеу аз болса, жарықшақтың өсуі де баяу жүреді. Бұл құбылыс *материалдың шаршауы* деп аталады. Сонымен қатар, бұзылу үдерісінде уақыттың рөлі ерекше.

Теория қағидасы бойынша бұзылу – атермиялық үдеріс, ал эксперименттік нәтижелер бойынша бұзылу кезінде жылу механикалық шығындарға жұмсалады.

5.6 Полимерлердің электрлік қасиеттері

Электрөткізгіштіктің шамасына байланысты полимерлер үш топқа бөлінеді: өткізгіштер, жартылай өткізгіштер және диэлектриктер



5.42-сурет. Әр типті микрожарықшалардағы кернеудің шоғырлануы: 1-шеткі сүйір; 2-шеткі эллипс тәрізді; 3-көлемді эллипс тәрізді

(изоляторы). Оларға тән меншікті электрөткізгіштік мәндері мынадай:

	меншікті электрөткізгіштік, χ , см·м ⁻¹
Өткізгіштер	10 ⁸ -10 ⁶
Жартылай өткізгіштер	10 ⁵ -10 ⁻⁸
Диэлектриктер	10 ⁻⁸ -ден кем

Көп жағдайда полимерлерді диэлектрик ретінде қолданады. Полимерлердің диэлектрик қасиеттерін анықтау олардың құрылысын зерттейтін тиімді әдістердің бірі болып саналады.

5.6.1 Полимерлік диэлектриктер

Диэлектриктердің электрлік қасиеттеріне меншікті көлемдік ρ_v және меншікті беттік ρ_s кедергі, электрлік беріктік пен диэлектрлік шығын жатады. Осы сипаттамалардың температура мен электр өрісінің жиілігіне тәуелділігінен диэлектриктерге баға беруге болады.

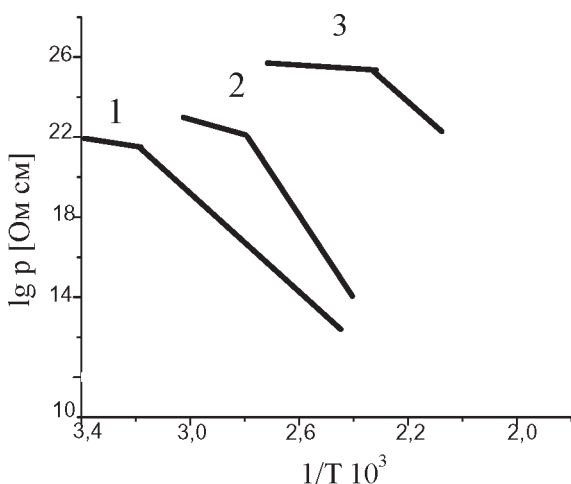
Меншікті көлемдік электр кедергі (ρ_v) немесе оған кері мән меншікті көлемдік электрөткізгіштік (χ) еркін зарядтардың (атомдар немесе иондар) болуымен және олардың қозғалғыштығымен анықталады.

Макромолекуламен химиялық байланыспаған еркін иондардың көзі төмен молекулалық қоспалар болып табылады. Полимерлік тізбек электр зарядын тасымалдауға қатыспайды. Сондықтан полимерлердің электр өткізгіштігі өте нашар, өткізгіштік полимерлердің буындарының қозғалғыштығына және оның физикалық күйіне байланысты. Сондықтан шынылану температурасынан төмен температурада макромолекула тізбегінің қозғалғыштығы азайғандықтан, меншікті электрөткізгіштіктің шамасы төмен 10⁻¹¹-10⁻¹⁷ см·м⁻¹. Температураны жоғарылатқан сайын меншікті электрөткізгіштік экспоненциал заңы бойынша артады:

$$\chi = A \cdot e^{-\Delta U / RT}, \quad (5.47)$$

мұндағы A – температураға тәуелділігі аз коэффициент; R – универсал газ тұрақтысы; ΔU – активтендіру энергиясы.

Шынылану температурасынан жоғары температурада тізбек буындарының жылжымалығы артады, сондықтан электрөткізгіштік күрт өседі. Меншікті көлемдік кедергінің температураға тәуелділігін



5.43-сурет. Меншікті көлемдік кедергінің температураға тәуелділігі:
1-поливинилацетат; 2-поливинилбутираль; 3-полистирол

координата жүйесінде қарасақ, жоғары эластикалық күйден шыны тәріздес күйге өткенде, еңкею бұрышы өзгереді (5.43-сурет).

Электрөткізгіштік полимерлік композицияның құрамына, яғни толықтырғыштар мен пластификатордың қатысуына байланысты (5.40-сурет). Электрөткізгіш толықтырғыштар (графит, техникалық көміртек, металл ұнтақтары және т.б.) электрөткізгіштікті арттырады. Пластификаторлар керісінше, электрөткізгіштікті төмендетеді.

Электрлік беріктік. Полимерлік диэлектрикке түсірілген электр өрісінің кернеулігін арттырса, кернеуліктің белгілі бір мәнінде диэлектрик өз қасиетін жоғалтып, электрөткізгіштіктің артуынан ток күші де өседі, яғни диэлектрик тесіледі. Тесілу болғандағы электр өрісі кернеулігінің ең кіші мәні диэлектриктің электрлік беріктігі ($E_{бер}$) деп аталады (5.2- кесте).

5.2-кесте. Кейбір полимерлік диэлектриктердің электрлік қасиеттері, 25°C

Полимер	$E_{бер}, \text{кВ/мм}$	$\rho_v, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$\varepsilon' (10^3 \text{ Гц})$
1	2	3	4
Полиэтилен	650	$10^{17}-10^{18}$	-
Полистирол	600	10^{15}	2,56

1	2	3	4
Политетрафторэтилен	-	10^{17}	2,10
Поливинилхлорид	650	10^{11} - 10^{16}	3,00-3,30
Полиметилметакрилат	1000	-	2,84
Целлюлоза	120-130	10^{14}	6,00
Полиизопрен	-	$3 \cdot 10^{16}$	-
Полиамидтер	-	10^{11} - 10^{15}	-
Эпоксид шайырлары	-	10^{16}	-
Поликарбонаттар	-	10^{15} - 10^{16}	-
Полиимидер	-	10^{15} - 10^{16}	-
Полифениленоксид	-	10^{17}	-
Поли-2,5-дихлорстирол	-	10^{17}	-

Полюсті қоспалары жоқ полимерлердің электрлік тұрақтылығы анағұрлым жоғары болады. Ал полимерде сорып алынған ылғал немесе күшті электр өрісінде иондалатын ауаның болуы диэлектрик-тің электрлік беріктігін төмендетеді.

Диэлектрлік өтімділік және диэлектрлік шығын. Диэлектрлік өтімділік деп диэлектрикпен толтырылған конденсатор сыйымдылығының (ϵ) астары вакууммен бөлінген конденсатор сыйымдылығына (ϵ_0) қатынасын айтады:

$$\epsilon' = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (5.48)$$

Диэлектрикпен толтырылған конденсатордың сыйымдылығының өсуі сырты электр өрісінің әсерінен оның көлемінде диполь моментінің туындауынан болады. Бұл момент диэлектрлік өріс моментінің геометриялық қосындысына тең. Молекуланың тұрақты диполі электр моментін тудырады, ол *диполь моменті* μ деп аталады. Төмен молекулалық қосылыстар үшін тұрақты диполь моменті мына өрнекпен анықталады:

$$\mu_0 = ql, \quad (5.49)$$

мұндағы q – заряд шамасы; l – диполь ұзындығы. Қатаң тізбекті түзулерден макромолекула үшін диполь моменті μ оны құрайтын буындардың диполь моменттерінің қосындысымен анықталады, себе-

бі мұндай макромолекулалар өрісте бір бүтін болып бағдарланады. Бұл жағдайда:

$$\overline{\mu} = n^2 \mu_0^2, \quad (5.50)$$

мұндағы n – тізбектегі буындар саны.

Осы өрнектен қатаң тізбек тәрізді макромолекулалардың диполь моменттері аса үлкен болатынын байқаймыз. Шын мәнінде синтетикалық полипептидтер үшін диполь моменттерінің мәндері осылай екені анықталды. Олардың диполь моменттері 10^{-27} Кл·м дейін жетеді. Иілгіш тізбекті полимерлердің диполь моменті 1-2 есе төмен. Еркін мүшеленген тізбектер үшін теориялық есептеу мына өрнекпен анықталады:

$$\overline{\mu}_2 = n \mu_0^2, \quad (5.51)$$

ал нақты полимерлер үшін:

$$\overline{\mu}_2 = n \mu_{эф}^2 = n \mu_0^2 g, \quad (5.52)$$

мұндағы $\mu_{эф}$ – мономерлік буынның эффективті (тиімді) диполь моменті, g – корреляциялық параметр. Бұл параметрдің шамасы тізбектің еркін айналуының тежелу дәрежесін көрсетеді, сондықтан мономерлік буынның табиғатына және ішкімолекулалық өзара әрекеттестікке байланысты. Кейбір полимерлердің $\mu_{эф}$ мәнін қаныққан қосылыстардың мәнімен μ_0 салыстырсақ, әр уақытта $\mu_{эф} > \mu_0$ болады, демек, $g < 1$.

Полюссіз диэлектриктерде сыртқы өрістің әсерінен оның молекулаларындағы зарядтар ығыса бастайды. Осындай жағдайда туындаған электрлік момент *деформациялық момент* деп аталады және ол түсірілген өрістің кернеулігіне пропорционал:

$$\mu = \alpha E, \quad (5.53)$$

мұндағы α – полюстену пропорционалдық коэффициенті.

Полюсті диэлектриктердің макромолекулалары өріс болмаған жағдайда да тұрақты диполь моментіне ие. Өрістің әсері бірінші кезекте қалыптасқан дипольді бағдарлауға жұмсалады. Осылай туындаған полюстену дипольдік немесе бағдарланған, ал электрлік моменттердің қосындысы бағдарланған деп аталады.

Өрістің әсерінен полюссіз диэлектриктерде туындайтын деформациялық полюстену лезде жүреді. Бұған қарағанда бағдарланған полюстену уақытқа және температураға байланысты өрбиді, яғни жылу қозғалысының жиілігіне тәуелді. Сондықтан оны жылулық

полюстену деп те атайды, себебі дипольді өріс бағытында бағдарлану үшін молекулалар немесе олардың бөліктері уақытқа байланысты жылжуы керек. Ал осы үдеріске жылулық қозғалыс кедергі жасайды. Демек, бағдарлы полюстену – релаксациялық үдеріс.

Сонымен, полимерлердің молекулалары мен сегменттерінің үлкен болуына байланысты дипольдердің бағдарлану үдерісі қиын жүреді және ол уақытқа тәуелді. Ал егер полимерлік диэлектрикке айнымалы электромагнит өрісін қосса, диэлектриктің полюстенуінен электр қозғаушы вектор мен электрлік моменттер қосындысы векторы арасында фазалардың ығысуы болады. Ығысу бұрышын δ деп белгілеп, *диэлектрлік шығын* дейді. Бұл жағдайда диэлектрикке қосылған электромагнит өрісінің бір бөлігі жылуға ауысуынан шығынданады, яғни тізбек құрамындағы әртүрлі атомдық топтардың дипольдің бағдарлануына сәйкес үйкеле жылжиды.

Диэлектрлік шығынның сандық мәні диэлектрлік шығындардың тангенс бұрышы $\operatorname{tg} \delta$ деп аталады. Ол мына өрнекпен анықталады:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_c} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}, \quad (5.54)$$

мұндағы I_a – түсірілген айнымалы өріс; I_c – сыйымдылық немесе реактивті өріс; ε'' – диэлектрлік шығын коэффициенті.

Ал ε' және ε'' бір-бірімен мына өрнекпен байланысқан:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

мұндағы $i = \sqrt{-1}$. ε^* шамасы жалпыланған диэлектрлік өтімділік.

Диэлектрлік шығынға полимер тізбегіндегі буындардың химиялық құрылысы, полюстік топтардың табиғаты мен саны, орынбасарлардың ауқымы, төмен молекулалық қоспалар (пластификатор, толықтырғыш), көлденең тігілу, қысым және т.б. әсер етеді. Жоғарыда келтірілген факторлар негізінен буындар мен сегменттердің қозғалғыштығына, яғни релаксация уақытына әсер етеді.

Диэлектрлік өтімділік пен диэлектрлік шығынның мәндері полимерлерді диэлектрик ретінде іс жүзінде қолданғанда өте қажет.

5.6.2 Полимерлік жартылай өткізгіштер

Жартылай өткізгіштер деп электр өткізгіштігі 10^{-9} - 10^{-3} см/м полимерлерді айтады. Оларға қос байланысы қосарланған полимерлер, заряд тасымалдайтын полимерлік комплекстер,

кейбір биополимерлер және токөткізгіш толықтырғыштары бар диэлектриктер жатады. Жартылай өткізгіштерде диэлектриктердің де, өткізгіштердің де белгілері бар.

Жартылай өткізгіштердің электр өткізгіштігі полимердің құрылымымен анықталады. Макромолекуланың негізгі тізбегінде қабысқан қос байланысы бар полимерлерде электр өткізу секірмелі механизммен жүреді, яғни ток бір қосарланған тізбек үзіндісінен екіншісіне диэлектрлік тосқауыл арқылы секіріп тасымалданады, іс жүзінде электрон тасымалдау активтенусіз жүреді. Температура артқан сайын тасымалдаушылардың қозғалғыштығы артып, электрөткізгіштік өседі:

$$\chi = \chi_0 \exp(-\Delta E_0 / kT),$$

мұндағы χ_0 – температураға және тасымалдаушылардың санына тәуелді емес тұрақты; ΔE_0 – өткізгіштіктің активтену энергиясы.

Активтену энергиясы қос байланыстың саны артқан сайын артады, бірақ олардың саны белгілі бір мөлшерге жеткенде, активтендіру энергиясы тұрақталады. Молекуладан ірі құрылымды өзгерту арқылы диэлектриктің өткізгіштігін реттеуге болады.

Заряд тасымалдайтын полимерлік комплекстерде электрөткізгіштік донор-акцепторлы комплекстің түзілуімен түсіндіріледі, электрон донор орбиталінен акцептор орбиталіне өтеді.

Жартылай өткізгіштер ретінде ток өткізгіш толықтырғыштар енген диэлектриктерді пайдалануға болады. Толықтырғыштар болып металл ұнтақтары, графит және техникалық көміртек қолданылады. Бұл полимерлердің электрөткізгіштік қасиеті толықтырғыштың мөлшеріне және бөлшектердің орналасу сипатына, бөлшектердің бір-бірімен жанасуына байланысты. Осы параметрлерді өзгерте отырып, композицияның электрөткізгіштігін кең ауқымда өзгертуге болады, яғни жартылай өткізгіштік немесе электрөткізгіш материал алуға қол жеткізіледі.

5.6.3 Электрөткізгіш полимерлер

Соңғы 20 жылда кейбір электрөткізгіш металдардан кем түспейтін, яғни полимерлердің жаңа түрі – электрөткізгіш полимерлер табылды. Бұл бүкіл ғылым саласындағы үлкен таңғаларлық оқиға

болды. Өйткені қол жеткізілген бұл ғылыми жаңалық электронды және оптоэлектронды құрылғылардың пайда болуына, сондай-ақ, осы топтағы материалдардың негізгі қасиетін зерттеуге, оларға синтез жасауға жол ашып берді. Зерттеушілердің алдында қойылып отырған басты екі мәселе шешімдерін күтуде. Олар:

1. Полимерлік қосылыстардың электрөткізу механизмі;
2. Мономердің құрамы мен құрылысының полимерлі қосылыстардың өткізгіштігіне байланыстары.

Өткізгіш полимерлі материалдар екі топқа бөлінеді: иондық өткізгіш материалдар немесе қатты полимерлік электролиттер және электрөткізгіш полимерлер. Былайша айтқанда, электрөткізгіш полимерлер органикалық металдар (металдардың электрөткізгіш деңгейіне жақын полимерлер; полимерлі қосылыстардың бұл түрі ағылшын тіліндегі әдебиетте кең дамыған «conducting polymers» - «өткізгіш полимерлер» деп аталады және әрі қарай осылай қолданамыз) және редокс-полимерлер. Редокс-полимерлер дегеніміз бір-біріне жақын орналасқан полимерлік тізбек үзінділерінің арасындағы тотығу-тотықсыздану реакциясы арқылы электронмен алмаса алатын қосылыстар.

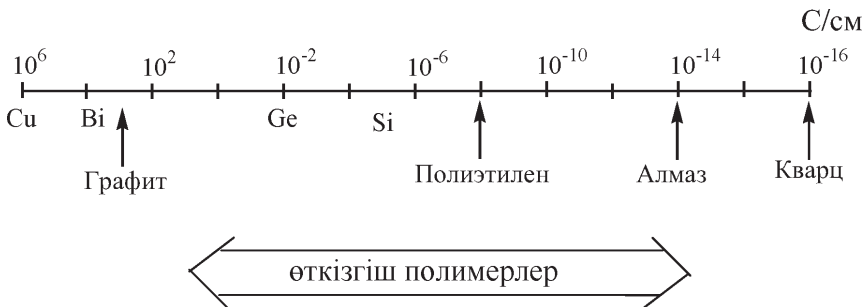
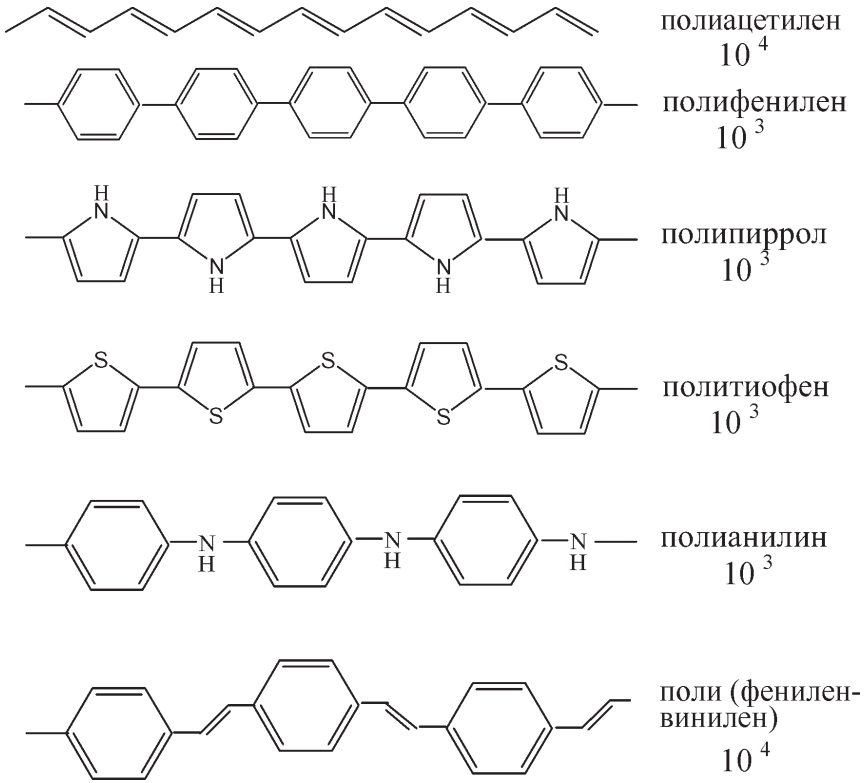
Өткізгіш полимер. Өткізгіш полимер болып, бірінші полиацетилен $(\text{CH})_n$ (5.44-сурет) танылды. Бұл полимерді алғаш рет ацетиленнен синтездеп, оны қатты күміс қабыршақтар түрінде ашқан Токио технологиялық институтының ғалымы Хидеки Ширакава. Ол полиацетиленнің бір бөлшегін молекулалық йод немесе басқа реагенттермен тотықтырса, онда оның өткізгіш қабілеті 10^9 ретке көбейетініне көз жеткізген.



Жартылай тотыққан полимерді оң зарядталынған полимер иондарынан және жүйенің жалпы электрбейтарап болуын қамтамасыз ететін құрылымында бірдей тепе-тең таралған қарсы иондардан тұратын тұз ретінде қарастыруға болады.

Көбінесе өткізгіш полимерлерді мономердің инертті электродтарының бетінде жүргізілетін электрохимиялық тотығу әдісімен алуға болады. Осындай полимерлер қатарына, мысалы, полипирролды жатқызуға болады (5.44-сурет).

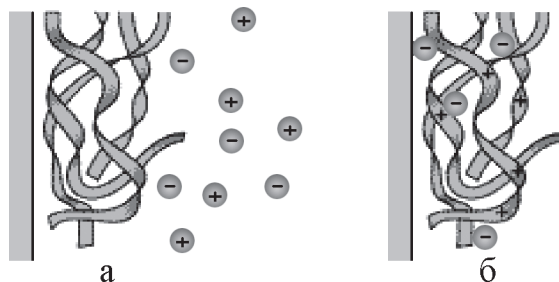
Атауы, өткізгіштік (С/см)



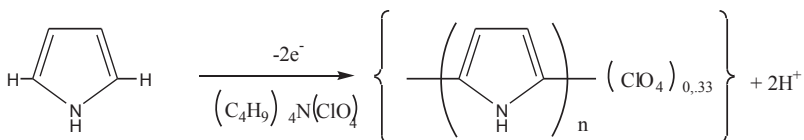
5.44-сурет. Өткізгіш полимерлердің кейбір өкілдері

Полипирролды пирролдың электроөткізгіш қабілетін арттыра түсетін перхлорат тетрабутиламмоний құрамында бір ацетонитрилді ерітіндіде электрохимиялық тотығу әдісі арқылы алынған:

Электрод Полимер Ерітінді Электрод Полимер Ерітінді



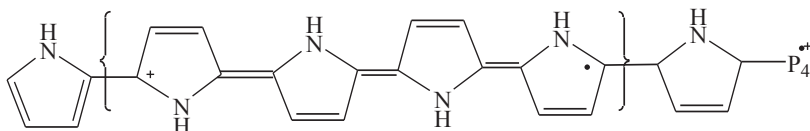
5.45-сурет. Өткізгіш полимер жарғағындағы тотығу және тотықсыздану:
а) изолятор б) өткізгіш

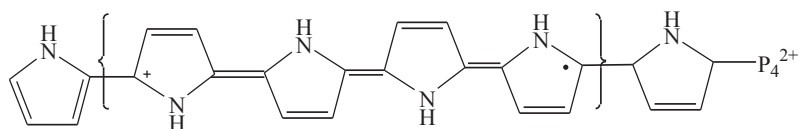


Электрохимиялық әдіс арқылы потенциалдың өзгеруіне байланысты электродтың бетінде алынған полимерлер өткізгіш (тотыққан) күйінен өткізбейтін (тотықсыздандырылған) күйіне ауысып тұра алады. Полимердің тотыққан күйінен бейтарап тотықсыздандырылған күйіне ауысуы полимерден қарсы иондардың үдеріс жүріп жатқан электролит ерітіндіге шыққанда және үдеріс керісінше жүргенде болады (5.45-сурет).

Осындай өткізгіш полимерлердегі зарядтардың ауысуын полипирролды мысалға алып түсіндірейік. Төменгі тотығу дәрежесінде полипиррол парамагнитті полярондар түзеді. Полярон деп полимер үзіндісінде жартылай топтанған катион-радикалды айтады. Ол өзінің атына сай айналадағы ортаны полюстеп тұрақтанады. Ал тотығу дәрежесі көтерілгенде полярондар әр қайсысы төрт пиррол сақиналар бойы топтанған биполярондарға айналады.

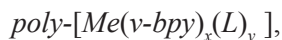
Бір және қос байланысы бар жүйенің қайта ұйымдасуы арқылы төрт пирролды сақиналардың зарядталған үзіндісі полимерлі тізбек бойы жылжи алады. Төмендегі сызбанұсқада полярон мен биполярон полипиррол молекуласында көрсетілген:



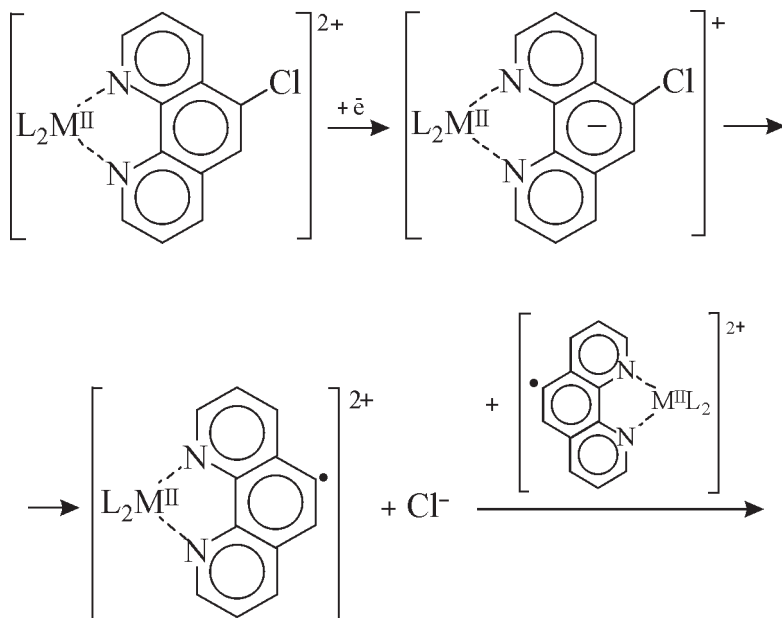


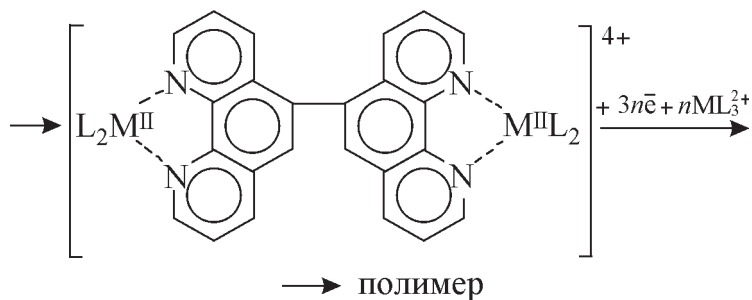
Мұндағы P_4^{+} – катион-радикалдық тізбек бөлігі. Поляронды өткізгіштік теориясы қазіргі уақытта полимердегі заряд алмасуының негізгі үлгісі болып табылады.

Редокс-полимерлер. Қазір бізге белгілі редокс-полимерлер – металкомплекті қосылыстар. Оларды октаэдрикалық және жалпақ квадрат кескін конфигурациядағы комплексті мономерлерді электрохимиялық полимерлеу арқылы алады. Мысалы, полипиридин комплексі:



мұндағы $Me = Co, Fe, Ru, Os$; $L = v-bpy$ (4-винил-4'-метил-2,2'-бипиридин), фенантролин-5,6-дион, 4-метилфенантролин, 5-аминофенантролин, 5-хлорфенантролин ($x+y=3$). Бұл қосылыстарды комплексті мономерлерден электрохимиялық тотықсыздандыру арқылы алады. Мысал ретінде 5-хлорфенантролин лигандасы бар редокс полимердің алынуын қарастырайық:





Мономерлер геометриясына сәйкес үш бағытта бір-бірімен қосылып торланған полимерлер түзеді.

Өткізгіштік қасиет редокс-орталықтар (полимердегі тотығу-тотықсыздану реакцияларына қатысатын атомдар) зарядтары әр түрлі күйде болғанда, онда кәдімгі ерітіндіде болатын тотығу-тотықсыздану реакциялары сияқты электрондар алмасуы арқылы жүреді.

Жаңа өткізгіш полимерді синтездеу мен зерттеу химияның әртүрлі саласындағы (координациялық химия, электрохимия, органикалық химия, полимерлік химия, катализ, қатты денелер химиясы) және физиканың алдында тұрған жаңа бағыт.

5.7 Полимерлердің жылу физикалық қасиеттері

Полимерлердің жылу физикалық қасиеттеріне жылу сыйымдылық, жылу өткізгіштік, температура өткізгіштік және жылулық ұлғаю жатады.

5.7.1 Жылу сыйымдылық

Жылу сыйымдылық – денені 1 К жылытуға кететін жылу мөлшері. Жылу сыйымдылық меншікті және мольдік жылу сыйымдылық болып екіге бөлінеді. *Меншікті жылу сыйымдылық* — масса бірлігін 1 К жылытуға (Дж/кг.К), *мольдік жылу сыйымдылық* — 1 моль затты 1 К жылытуға (Дж/моль. К) қажетті жылу мөлшері. Жағдайына қарай жылу сыйымдылық *тұрақты қысымда* (C_p) және *тұрақты көлемде* (C_v) деп бөлінеді:

$$C_p = (dH/dT)_p; C_v = (dU/dT)_p;$$

мұндағы H - энтальпия, U - ішкі энергия, C_p және C_v мәндері былай байланысқан:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\chi},$$

мұндағы α - көлемдік ұлғаюдың термиялық коэффициенті, χ – изотермиялық сығылу коэффициенті.

Сонымен қатар *шын және орташа жылу сыйымдылық* деген де түсінік бар. *Шын мольдік жылу сыйымдылық* деп 1 моль затқа берілген шексіз аз жылу мөлшерінің d/Q температураның шексіз аз өсімшесіне қатынасын айтады, яғни

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

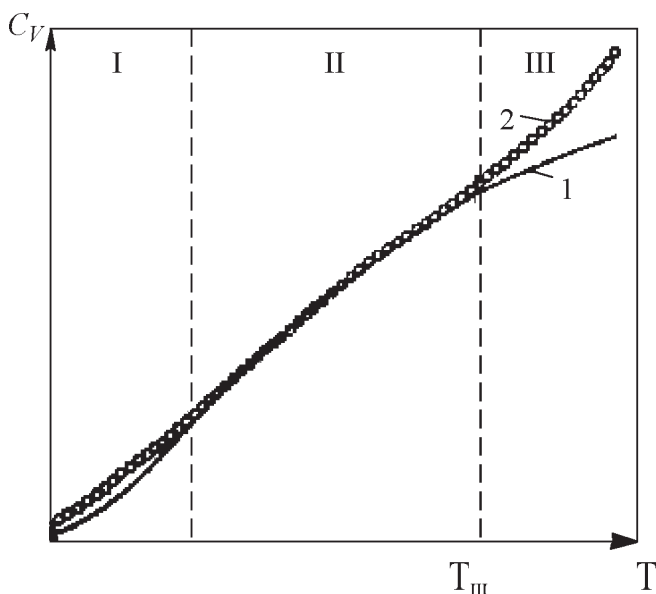
T_1 -ден T_2 -ге дейінгі температура аралығындағы *орташа мольдік жылу сыйымдылық* $\bar{C}$ деп 1 моль затқа берілген жылу мөлшерінің Q температуралар айырымына қатынасын айтады:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

Термодинамикалық есептеулерде, әдетте, шын жылу сыйымдылық қолданылады.

Жылу сыйымдылық молекулалық қозғалыстың әсерінен жүйеде бөлінетін энергияны сол жүйенің сіңіру қабілетін сипаттайды, яғни тербелмелі спектрмен анықталады. Макромолекулалардың тізбекті сипатын ескеріп, қатты (шыны тәріздес және кристалды) полимерлерді негізгі тізбектердің торлы қаңқалы тербелісі мен буындардың қапталындағы жеке атомдар мен топтардың сипаттамалы тербелістерінен тұратын екі қосындының аддитивті функциясы ретінде қарастыруға болады. Қатты заттардың жылу сыйымдылығының негізгі үлесі торлы тербелістерге келеді, олар буынның массасына байланысты. Бүйір жақ орынбасарының сипаттамалық тербелістері жоғары жиілікте, демек жоғары температурада байқалады. Олар негізгі тізбек пен бүйір жақ орынбасарларының атомдар массаларының қатынасына байланысты. Егер полимер конфигурациясы не конформациясы жағынан әртекті болса, онда жылу сыйымдылықтың үшінші қосындысы – изомерлердің әртүрлі энергетикалық күйімен сипатталатын конформациялық жылу сыйымдылық пайда болады.

Тербелмелі спектрге ішкі тізбек байланыстары ғана емес, тізбекаралық байланыстар да әсер етеді. Кристалл денелердің төмен температурадағы (10К дейін, кейде 50-70К дейін) жылу сыйымдылықтары молекулаішілік және молекулааралық әсерлесуге байланысты болады да, Дебай заңы бойынша жылу сыйымдылық



5.46-сурет. Кристалдық (1) және аморфты (2) полиэтиленнің жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі

температураның кубына пропорционал өзгереді (5.46-сурет, 1 бөлік):

$$C_V = T^3$$

Жоғарырақ температурада, 50-150 К аралығында тізбекаралық әсерлесу ескерілмейді де, жылу сыйымдылықтың температураға тәуелділігі былай келтіріледі:

$$C_V = T + T^{1/2}$$

Төмен температурада (5.46-сурет, 1-бөлік) жылу сыйымдылықтың температураға тәуелділігі полимердің фазалық күйіне байланысты аздап өзгеше келеді. Аморфты полимерлердің жылу сыйымдылығы кристалды полимерден жоғарырақ болады да, $C = f(T)$ тәуелділігінің Дебай заңынан ауытқуы бар және мына теңдеумен бейнеленеді:

$$C_V = C_1 T + C_2 T^3 + C_3 E \cdot (\theta_E / T),$$

мұндағы C_1 , C_2 , C_3 , θ_E – константалар, $E(\theta_E/T)$ – Эйнштейннің жылу сыйымдылық функциясы.

Сонымен, аморфты полимерлердің жылу сыйымдылығы 50 К төмен температурада кристалды полимерлерден белгілі бір ΔC шама-

сына артық болады. Ол негізінен аморфты полимердің тығыздығының төмендігінен және құрылымдық бірліктердің бергі реттілікпен орналасуынан, яғни жылу сыйымдылыққа конформациялық қосымша үлес болып табылады.

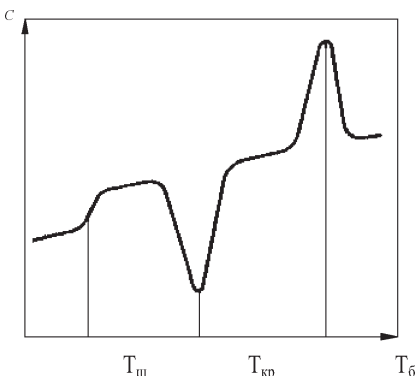
Жартылай кристалданған полимерлерде де осындай өзгешеліктер байқалады. Кристалдану дәрежесі төмендеген сайын, олардың жылу сыйымдылығы біртіндеп артып, таза кристалды полимерлермен салыстырғандағы белгілі бір ΔC шамасы өсе түседі.

Температура артқан сайын кристалды және аморфты полимерлердің C_v айырмашылықтары жоғала бастайды. Ал $T > 50\text{ K} - T_{\text{ш}}$ аралығында олардың жылу сыйымдылықтарының өзгерісі теңесіп кетеді. Бұл жерде жылу сыйымдылық молекулааралық әсерлерге емес, тек кана молекулаішілік байланыстарға тәуелді болады да, температураға байланысты сызықты өзгереді. Жылу сыйымдылықтың температураға сызықты тәуелділігінен 298K температурадағы C мәніне сәйкес шамасын кез келген температурада бағалауға болады. Температуралық коэффициент мұнда $3 \cdot 10^{-3}$ деп есептеледі. Аморфты полимерлердің жылу сыйымдылығының күрт артуы жоғары эластикалық күйде сегменттік қозғалғыштық өсіп, полимер тізбектерінің қайтадан топтасу ықтималдығының артуынан болады.

Фазалық ауысу (балқу, кристалдану) кезінде де полимерлердің жылу сыйымдылығы күрт өзгереді. Кристалды полимерлердің жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігінің графигі тек кристалды полимерлерге тән максимум арқылы өтеді. Бірдей жағдайда алынған кристалды полимерлердің қыздыру жылдамдығы артқан сайын максимумның ұшы биіктеп, температураның жоғарырақ мәніне қарай ығысады. Жылу сыйымдылықтың температураға тәуелді өзгеруінің мұндай сипаты жұмсару үдерісінің релаксациялық табиғатына байланысты.

Макромолекулаларының құрылысы ретті аморфты полимерлер температураның әсерінен кристалданатын болса, онда жүретін екі бірдей фазалық ауысу үдерісіне - кристалдану және балқу - байланысты $C = f(T)$ графигі күрделірек болады (5.47-сурет).

$T_{\text{ш}}$ температурада аморфты полимерлердің жылу сыйымдылығы күрт өсіп, полимер жоғары эластикалық күйге өтеді. Белгілі бір температура аралығында сегменттік қозғалыстың артуынан макромолекулалар бағдарланып, полимердің кристалдануына жағдай туады да, максимал кристалдану жылдамдығына сәйкес температурада ($T_{\text{кр}}$) жылу сыйымдылық күрт төмендейді. $T_{\text{кр}}$ жоғары температурада жылу сыйымдылықтың өзгерісі таза кристалды полимерлерге тән заңдылықпен жүреді. Жылу сыйымдылық ұшы балқу температурасына



5.47-сурет. Жылу

сыйымдылықтың температураға тәуелділігі

келетін максимум арқылы өтеді. Полимерлердің жылу сыйымдылығын анықтау олардың термодинамикалық сипаттамаларына (энтальпия, энтропия, еркін энергия) баға беру және физикалық процестерді (кристалдану, балқу, шынылану және т.б.) зерттеу үшін маңызды.

5.7.2 Жылу өткізгіштік

Жылу өткізгіштік деп жылудың полимердің жылырақ бөлігінен суығырақ жеріне тасымалдануын

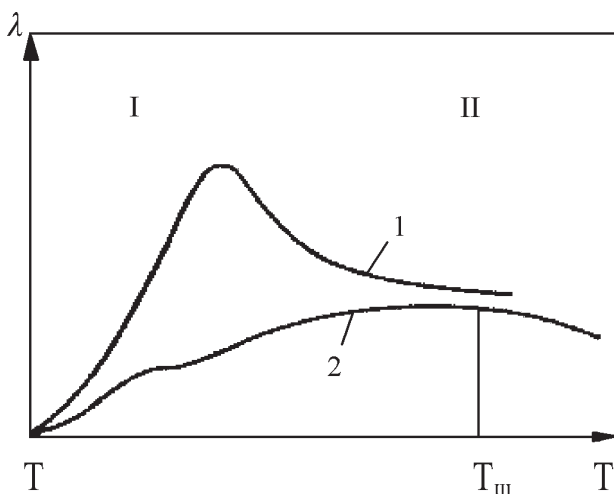
айтады. Денеді пайда болатын температура градиенті жылу ағынын туғызады. Энергия тасымалының әсерінен градиент нөлге теңелгенде, жылу ағыны да тоқталады, жылу өткізгіштікті жылу өткізгіштік коэффициентімен (λ) сипаттайды:

$$\lambda = -dQ / dT$$

Сонда жылу өткізгіштік коэффициенті – уақыт бірлігі ішінде температура 1 К-ге өзгергенде, жылу тасымалының бағытына перпендикуляр бет ауданының бірлігінен өтетін жылу мөлшері. Оның өлшем бірлігі Вт/(м.К.). Жылу өткізгіштік температураға, полимердің физикалық және фазалық күйі мен құрылымына байланысты.

Жылу өткізгіштік металдарда жылудың электрондармен тасымалдануынан, ал төмен молекулалық бейметалл денелерде молекулалардың тербелмелі қозғалысынан пайда болады. Диэлектрикке жататын полимерлердің жылу сыйымдылығы олардың торлы тербелісінен туады, яғни диэлектриктердегі жылулық қозғалыс серпімді толқындардың таралуына байланысты. Осы серпімді толқындар (фонондар) полимердің ыстық жерінен суық жағына таралуы арқылы энергияның белгілі бір бөлігін тасымалдап, оның температурасын теңестіреді.

Сонымен, полимерлердегі жылу тасымалы төмен молекулалық қатты денелерге арналған фонон теориясымен сипатталады. Бұл теория бойынша жылу өткізгіштік фонондардың әрекеттесуімен анықталады да, жылу сыйымдылыққа (C_v) фонондардың орташа таралу жылдамдығына (V_{op}) және олардың жолының орташа ұзындығына (l_{op}) тәуелді болады.



5.48-сурет. Кристалдық (1) және аморфтық (2) полимерлердің жылу өткізгіштігінің температураға тәуелділігі

$$\lambda = 1/3 C_v \cdot V_{\text{op}} \cdot l_{\text{op}}$$

Аморфты және кристалды полимерлердің құрылымдық реттілігі әртүрлі болғандықтан олардың фонондарының еркін жолының қашықтықтары да бірдей болмайды.

Фонондардың еркін жолының орташа ұзындығы төменірек температурада атомдар мен молекулалардың аралық орташа қашықтығымен салыстырғанда біршама жоғары. Бұл кезде λ шамасы түрлі байланыспен сипатталады: фонондардың өзара байланысы (фонон-фонон) және фонондардың полимерде кездесетін ақаулармен байланысы. Құрылымдық бөліктердің тербелісі бірлескен болып есептеледі. Жылу өткізгіштіктің температураға тәуелділігі полимерлердің физикалық күйіне байланысты. Кристалды полимерлердің $\lambda = f(T)$ графигі $C_v = f(T)$ тәуелділігі сияқты, максимум арқылы өтетін қисық сызықпен өрнектеледі (5.48-сурет). Максимумға сәйкес температураға дейінгі төмен температурада (30 К дейін) жылу өткізгіштік кристалл шекараларындағы фонондардың ауысуымен сипатталады, оның температураға тәуелділігі $\lambda = T^3$ заңдылығымен өзгереді (1 аймақ). Одан жоғары температурада фонондар саны артып, олардың арасындағы өзара байланыс күшейеді, еркін жол ұзындығы азайып, жылу өткізгіштік күрт төмендейді. 100-200 К температурада қызған фонондар саны өте көбейеді, l_{op} шамасы өте аз, іс жүзінде температураға тәуелсіз, ал жылу өткізгіштік $\lambda = 1/T$ болады (2 аймақ).

Сонымен, нақты кристалдарда жылудың тасымалы фонондардың кристалдар ішінде және кристалл шекараларында таралуы арқылы жүреді. Кристалды полимерлердің жылу өткізгіштігі фонондардың кристалл ақауларында шашырауынан біршама төмен болады. Шыны тәріздес полимерлердің жылу өткізгіштігінің температураға тәуелділігі де фонон теориясына бағынады, бірақ $\lambda = f(T)$ тәуелділігінің өзгерісі біркелкі емес (5.48-сурет, 2-қисық). Төменірек температурада полимерлердің жылу өткізгіштігі кристалды полимерден едәуір аз, себебі олардың бергі реттілік құрылымы фонондардың шашырауына себепші болады. Сонымен қатар, қатаң арғы реттілік болмағандықтан фонондардың шашырауы да біртекті болмайды, яғни белгілі бір флуктуация пайда болып, фонондардың шашырауы одан да артады.

$T_{ш}$ -дан жоғары температурада, жоғары эластикалық күйде, полимердің жылу өткізгіштігі аздап төмендейді, себебі қатты дене мен сұйықтардың жылу тасымалының механизмі әртүрлі. Қатты денелерде (кристалл және аморф) энергия тасымалы фонондардың таралуынан жүрсе, жоғары эластикалық күйде энергия, сұйықтардағы сияқты, молекулаішілік және молекулааралық әсерлесу арқылы тасымалданады. Температура артқан сайын энергияның молекулааралық байланыстар арқылы берілу ықтималдығы азаяды да, жылу өткізгіштік төмендейді.

Жартылай кристалданған полимерлердің жылу өткізгіштігі оның кристалдық дәрежесіне байланысты. Кристалдану дәрежесі төмен ($K < 0,4$) полимерлердің жылу өткізгіштігі аморфты полимерлердей температура артқанда, жатық бөлікке жеткенше өсе береді. Кристалдану дәрежесі жоғары ($K > 0,7$) болса, жылу өткізгіштіктің температуралық тәуелділігі полимердің кристалл бөлігімен сипатталады да, балку температурасына дейін жоғарылап, балқығаннан кейін күрт төмендейді.

Молекулаішілік және молекулааралық жылу өткізгіштіктердің арасында елеулі айырмашылық болғандықтан молекулалық масса λ шамасына әсер етеді. Молекулалық масса өскен сайын молекулааралық байланыстардың үлесі арта түседі, осы байланыстар арқылы өтетін энергия тасымалы, демек жылу сыйымдылық та артады.

Макромолекулалардың тармақталуы, бүйіріндегі орынбасарлар көлемінің артуы энергияның берілуіне қосымша кедергі жасап, жылу сыйымдылығын төмендетеді. Әртүрлі жолмен полимер тізбектерінің физикалық жанасу мүмкіндігі өсіп, жылу өткізгіштік артады. Мысалы, техникалық көміртегімен толтырылған резеңкенің жылу өткізгіштігі бастапқы каучуктен 2 еседей артық. Толтырғыштардың λ -ға әсері олардың бөлшектерінің мөлшері мен пішініне, полимер

матрицасы бойына таралуымен және полимер тізбегімен қаншалықты әсерлесетініне байланысты. Полимерді көбіктендірсе, керісінше оның жылу өткізгіштігі төмендейді. Сондықтан да полимерлік кеуекті материалдар бағалы жылу изоляторы болып саналады.

Бағдарланған полимерлерде жылу өткізгіштің анизотропиясы байқалады, яғни бағдарлану бағытына параллель және перпендикуляр бағытта жылу өткізгіштік әртүрлі болады. Әдетте, анизотропия құбылысы аморфты полимерлерге қарағанда кристалды полимерлерде айқынырақ байқалады.

Фазалық ауысу үдерісі де (кристалдану мен балку) полимердің жылу сыйымдылығына әсер етеді. Кристалданғанда полимердің жылу өткізгіштігі артады және кристалдық дәрежесі неғұрлым көп болса, λ -ның өзгерісі де соғұрлым елеулі, керісінше кристалдар балқығанда, жылу өткізгіштік күрт төмендеп, аморфты полимерлерге тән тұрақты шамаға жетеді.

5.7.3 Температура өткізгіштік

Температура өткізгіштік деп стационар емес температуралық жағдайда жылу ағыны әсерінен материал температурасының өзгеру жылдамдығын айтады. Температура өткізгіштік a коэффициентімен анықталады:

$$a = \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho} \quad (\text{м}^2/\text{сек}),$$

мұндағы λ – жылу өткізгіштік коэффициенті; ρ – материал тығыздығы; C_p – тұрақты қысымдағы меншікті жылу сыйымдылық.

Температура өткізгіштікке полимердің фазалық күйі, молекулалық массасы, конфигурациясы, буынның химиялық құрылымы және толтырғыш әсер етеді.

Аморфты және кристалл полимерлердің температура өткізгіштік коэффициентінің температураға тәуелділігі 5.48-суретте көрсетілген. Шыны тәріздес күйдегі аморфты полимердің температура өткізгіштігі температураны арттырғанда, бірқалыпты төмендейді. Ол полимердің жұмсару температуралық аралығында күрт кемиді. Кристалды полимердің температура өткізгіштігі де температураны арттырғанда кемиді, ал балку температурасына жеткенде, күрт төмендеп, ең төменгі мәніне жетіп, температураны одан әрі арттырғанда, қайта өседі.

Полимердің молекулалық массасы M өте жоғары болмаса, температура өткізгіштіктің мәні молекулалық массаның квадрат түбіріне пропорционал түрде өседі. M артқан сайын оның өсуі баяулайды, M мәні өте жоғары болса, өсу тоқталады.

Тізбектің бүйіріндегі орынбасарлардың ұзындығы артқан сайын аморфты полимерлердің температура өткізгіштігі кемиді. Мұның себебі тізбек буынының массасы орынбасарлар әсерінен артқанда, жылу сыйымдылық шамасы азаяды. Макромолекулаларды химиялық тігу арқылы сызықтық конформациядан торланған күйге өткенде, температура өткізгіштік аздап өседі.

Полимерге толтырғыш енгізсе, температура өткізгіштік коэффициенті өзгереді. Толтырғыштың (техникалық көміртек) түрі мен мөлшеріне байланысты эмпирикалық тәуелділік бар:

$$a = a_0 + K_a \cdot m,$$

мұндағы a_0 – бастапқы полимердің температура өткізгіштігі, m – техникалық көміртектің мөлшері, K_a – эмпирикалық коэффициент

5.7.4 Жылулық ұлғаю

Кез келген қатты дене тепе-теңдік күйде минимум еркін энергиясына сәйкес көлем алады. Температура өскенде атомдардың тербелу амплитудасы артып, қалыпты тепе-теңдік күй бұзылады, соған орай оның көлемі де өзгереді. Дененің пішіні сол температурадағы көлемге минимум потенциалдық энергия сәйкес келгенше өзгеріп отырады: қыздырғанда көлемі ұлғаяды, суытқанда кішірейеді.

Полимерлер металдардан 10-12 еседей көп қысқарады. Сондықтан температура өзгерісі жүретін жерде пайдаланатын бұйымдарды даярлағанда, алынған полимерлердің жылулық қысқаруын ескеру керек. Мысалы, төмен температурада резеңке шыныланатындықтан және резеңке мен металдың ұлғаю коэффициенттері әртүрлі болғандықтан, резеңкеден жасалған тығындар толығымен герметикалығын жоюы мүмкін.

Полимерлердің жылулық ұлғаюы тұрақты қысымда алынған көлемдік (α) және сызықты (β) ұлғаюдың термиялық коэффициенттерімен сипатталады:

$$\alpha = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{dV}{dT} \right) P \quad (5.56)$$

$$\beta = \left(\frac{1}{l} \right) \left(\frac{dl}{dT} \right) P \quad (5.57)$$

изотропты полимерлер үшін $a = 3, \beta > 0$

Көлемдік ұлғаюдың термиялық коэффициенті (a) жылу сыйымдылыққа (C_v) тура пропорционал:

$$\alpha = \gamma \cdot \left(C_v \cdot \frac{\kappa}{V} \right), \quad (5.58)$$

мұндағы γ – константа, C_v – тұрақты көлемдегі меншікті жылу сыйымдылық, κ – изотермиялық сығылу коэффициенті, $\kappa = 1/K_T (K_T$ – көлемдік сығылу модулі). Жылулық ұлғаю температураға, полимердің физикалық және фазалық күйі мен құрылымдық сипаттамаларына байланысты.

Жылулық ұлғаюдың температуралық тәуелділігінің сипаты жылу сыйымдылықтың температуралық тәуелділігіне ұқсас. Төмен температурада жылулық ұлғаю аз өзгереді де, дене сұйық күйге ауысқанда күрт артады. Қатты денелердің жылулық ұлғаюы атомдар тербелісінің өзгерісінен туады, ал сұйықтарда оның үстіне құрылымның өзгеріп, бос көлемнің флуктуациясын тудыратын басқа да молекулалық қозғалғыштық қосылады. Сондықтан сұйық денелердің жылулық ұлғаюы қатты денелерден жоғары болады.

Аморфты полимерлердің құрылымы, физикалық күйіне тәуелсіз бергі ретті. Қатты күйдегі шыны тәріздес полимерлердің бергі реттілігі «қатып қалған» тұрақты болады. Сегменттердің қайтадан топтасу жылдамдығы өте аз, олардың қозғалысы температура өзгерісінен баяу. Полимер көлемінің өзгерісі, негізінен, бөлшектер арасындағы орташа қашықтықтың өзгеруінің есесінен жүреді. Белгілі бір температурадан бастап сегменттердің қозғалысы арта бастайды. Құрылымдық шыныланудан үлкен температурада жоғары эластикалық күйдегі полимер «сұйықтық» құрылымда болады. Мұнда да полимер тізбектері әрбір температураға сәйкес тізбек сегменттерінің бергі реттілігімен сипатталады. Бірақ сегменттердің қайтадан топтасуы өте тез жүреді де, тепе-теңдік құрылымы температура өзгерісіне ілесіп тұрады. Сегменттердің орташа қашықтығының өзгерісіне олардың өзара орналасу ретінің ауысуынан туатын бос көлем өзгерісі қосылады да, жоғары эластикалық полимердің көлемі күрт артады. Сонымен, полимер қатты күйден «сұйық» күйге өткенде (немесе керісінше), оның барлық жылу физикалық қасиеттері күрт өзгереді. Температура артқанда физикалық ауысу аймағында термиялық ұлғаю коэффициенті де өседі. Температура артқанда байқалатын физикалық ауысуды –

жұмсару, ал температура төмендегендегі өзгерісті – құрылымдық шынылану дейді.

Полимердің жоғары эластикалық және шыны тәріздес күйлерінің жылулық ұлғаю коэффициенттері (сәйкесінше $a_{ж}$ және $a_{ш}$) мен шынылану температурасының $T_{ш}$ белгілі бір байланысы бар:

$$(a_{ж} - a_{ш}) \cdot T_{ш} = V_b \quad (5.59)$$

мұндағы V_b – шамамен 0,113 тең бос көлемнің үлесі.

Кристалды полимерлердің жылулық ұлғаюы макромолекулаларының тізбекті құрылымының салдарынан анизотропты келеді де, a , b және c бағытындағы үш сызықты коэффициенттердің (сәйкес β_a , β_b және β_c) қосындысымен сипатталады:

$$a = \beta_a + \beta_b + \beta_c \quad (5.60)$$

Макромолекулалардың сызықтық ұлғаю коэффициенті β бағдарлану осі бағытында көбіне теріс болады. Себебі буындар айналғанда, C - C байланысының бойымен бұрылады. Ал температура өскен сайын айналу мүмкіндігі арта түседі де, макромолекула қысқарады. Қалған екі коэффициент әрдайым оң болады, олардың абсолют мәні теріс коэффициентінің мәнінен артық келеді. Сондықтан кристалды полимерлердің көлемдік ұлғаю коэффициенті, әдетте, оң болады.

Бағдарланған полимерлердің сызықтық ұлғаю коэффициенті бағдарлану бағытында ($\beta_{||}$) және оған перпендикуляр бағытта ($\beta_{\perp}$) әртүрлі. Әдетте, $T_{ш}$ -дан жоғары қыздырғанда бағдарланған полимерлер қысқарады, ал $T < T_{ш}$ температурада ұзарады. Көптеген бір осьті бағдарланған кристалды полимерлердің (полиэтилен, полипропилен, полиамидтер, целлюлозаның үш ацетаты) құрылымы фибриллалы болғандықтан $\beta_{||}$ мәні теріс болады. Бағдарлану дәрежесі артқан сайын анизотропия дәрежесі өседі. Бағдарланған полимерлердің көлемдік жылулық ұлғаюын былай сипаттауға болады:

$$a = 3\beta = \beta_{||} + 2\beta_{\perp} \quad (5.61)$$

мұндағы $\beta_{||}$ мен $\beta_{\perp}$ – бағдарлану бағыты мен оған перпендикуляр бағыттағы сызықтық ұлғаюдың термиялық коэффициенті.

Жоғары эластикалық созылған полимерді қыздырса ол қысқарады ($\beta_{||} < 0$), себебі жазылған макромолекулалар жылулық қозғалыстың салдарынан бастапқы қалпына келуге тырысады. Бағдарланған полимердің қыздырғанда ширау қасиетінің тәжірбиелік маңызы зор. Бұл – қабыршақтар мен талшықтар өндірісінде олардан алынған бұйымдарды пайдаланғанда, алдын ала ескерілетін жағдай.

Сонымен, полимерлердің жылу физикалық қасиеттері олардың фазалық және физикалық күйлеріне, температураға, құрылымдық параметріне және композиция құрамына байланысты. Бұл сипаттамаларды білу әртүрлі бұйымдар жасауға қажетті полимерлерді таңдау үшін өте маңызды. Жылу физикалық қасиеттердің құрылымдық өзгерісіне сезімталдық жағдайы болғандықтан полимерлердің құрылысын анықтауда кең қолданылады.

6 - т а р а у

ПОЛИМЕРЛЕР ЕРІТІНДІЛЕРІ

6.1 Полимерлер ерітінділерінің ерекшеліктері

Полимерлердің еріткіш молекулаларымен әрекеттесуінің маңызы зор, себебі полимерлерді синтездегенде, олардан өңдеп алынған бұйымдарды әр түрлі сұйық ортада пайдаланғанда, еріткіш пен макромолекулалардың арасында әрекеттесу жүреді. Полимер ерітінділері олардың молекулалық массасы мен макромолекулалардың мөлшерін анықтау үшін де қажет. Полимерлер төмен молекулалық сұйықтармен әрекеттескенде шын және коллоидты ерітінділер түзілуі мүмкін. Төменде шын ерітінділер мен коллоидты жүйелердің негізгі белгілері келтірілген.

Шын ерітінділер:

1. Компоненттер арасында бір-біріне ынтықтық бар.
2. Өздігінен пайда болады.
3. Молекулалық пен иондық дисперстілік.
4. Термодинамикалық тұрақтылық.
5. Дисперстік дәрежесі уақытқа байланысты өседі.
6. Агрегаттық тұрақтылық.
7. Бір фазалық.
8. Беттік бөліну жоқ.
9. Қайтымды.

Коллоидтық жүйелер:

1. Компоненттер арасында бір-біріне ынтықтық жоқ.
2. Мәжбүрлік түрде пайда болады.
3. Коллоидтық дисперстілік.
4. Термодинамикалық тұрақсыздық.
5. Дисперстік дәрежесі уақытқа байланысты кемиді.
6. Агрегаттық тұрақсыздық.
7. Екі фазалық.
8. Беттік бөліну бар.
9. Қайтымсыз.

Сонымен, шын ерітінділер – полимер макромолекулалық деңгейге дейін бөлініп, қасиеттері уақыт ұзақтығынан өзгермейтін бір фазалы ерітінділер.

Ал коллоидты ерітінділер уақыт өткен сайын біртіндеп екі фазаға бөлінетін, тұрақсыз жүйелерге жатады. Коллоидты ерітінділер түзетін компоненттер өздігінен әрекеттеспейді. Полимерді еріту үшін механикалық немесе басқа энергия жұмсап, мәжбүр ету керек.

Шын ерітінділердің компоненттері өздігінен әрекеттесіп, бір фазалы жүйе түзеді. Өздігінен еру еркін энергияның азаюымен $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ және энтропияның өсуімен жүреді.

Шын ерітінділерде еріген заттардың молекулалары бір-бірімен әрекеттесіп, ассоциаттар түзеді. Олар жылулық қозғалыстың әсерінен ыдырауы мүмкін. Осының салдарынан сыртқы шарттар өзгергенде ерітінді қасиеттері де өзгеріп отырады, яғни шын ерітінділерді белгілі бір температура мен қысымда қыздыруға, салқындатуға, сұйылтуға, қойылтуға болады. Бұл өзгерістер кезінде ерітіндінің қасиеттері мен құрылысы өзгермейді. Демек, полимерлердің шын ерітінділер түзуі – қайтымды үрдіс.

Кез келген полимер мен еріткіштің өзара ынтықтығына байланысты шын ерітінділер және коллоидты жүйелер алуға болады. Мысалы, табиғи каучук алифатты көмірсутектерде, полистирол бензолда өздігінен еріп шын ерітінділер түзеді. Осы полимерлер су мен метанолда өздігімен ерімейді, сондықтан олар коллоидты жүйелер түзеді.

Алайда, полимерлердің шын ерітінділерінің төмен молекулалық қосылыстардың ерітінділерімен салыстырғанда, өздеріне тән ерекшеліктері бар. Ол ерекшеліктердің басты себебі-полимер мен еріткіш молекулаларының өлшемдерінің айырмашылығының өте үлкен болуынан. Ол ерекшеліктерге: ісіну, полимер ерітіндісінің жоғары тұтқырлығы, классикалық термодинамика заңдары мен теңдеулерінен кейбір ауытқулар жатады.

6.2 Полимерлердің ісінуі мен еруі

Төмен молекулалық қосылыстарда, мысалы, қант суда ерігенде, яғни екі компонент жанасқан кезде қант молекулалары су фазасына, ал су молекулалары қант фазасына енеді, сондықтан олардың молекулалық мөлшерлері бір-біріне жақын болғандықтан, екі жақты диффузия жүреді.

Макромолекулалардың мөлшері еріткіш молекулаларының мөлшерінен мыңдаған есе үлкен. Сондықтан да олардың қозғалғыштығы өте баяу. Полимер мен еріткіш молекулалары бір-біріне жанасқанда сұйықтың молекуласы полимер фазасының ішіне жылдам

енеді, ал макромолекулалар осы кезде еріткіштің фазасына еніп үлгермейді.

Полимер еріген кезде, негізінен еріткіш молекулалары полимерге бір жақты диффузияланады. Бұған, біріншіден, еріткіш молекулаларының аса қозғалғыштығы себепші болса, екіншіден, полимер макромолекулаларының текшелену тығыздығының босаңдау болуы тиімді ықпал етеді.

Макромолекулалардың арасында жылулық қозғалыстың әсерінен пайда болатын бос молекулааралық көлемге еріткіштің молекулалары сыйып кете алады. Мұнда макромолекуланың есесіне келетін еріткіш әлі аз, яғни еріткіштің полимердегі ерітіндісі түзіледі. Еріткіш молекуласының бір жақты қозғалып, макромолекулалардың арасына енуінен полимер *ісінеді*. Бұл кезде полимердің көлемі әрдайым өседі, ал барлық жүйенің көлемі (полимер-еріткіш), әдетте, азаяды. Ісінген кезде жүйе көлемінің азаюын *контракция* деп атайды. Контракция (V) екі константаны байланыстыратын мынандай эмпирикалық теңдеумен сипатталады:

$$V = \alpha m / (\beta + m),$$

мұндағы m – 1 кг полимер ісінген кезде сіңірілген сұйықтың көлемі (сулану дәрежесі), α мен β – константалар.

Контракция құбылысын полимерге сіңген еріткіш молекулаларының бағдарлануымен және оған қосымша еріткіштің кішкене молекулаларының аса үлкен макромолекулалардың арасындағы бос орындарға тарап кетуінен жүйенің тығыздығының артуымен түсіндіруге болады.

Сонымен, полимер мен еріткіштің бірінші әрекеттесу сатысында бастапқы алынған компоненттерден (полимер + еріткіш) тұратын гетерогенді жүйе алынады. Әрі қарай еріткіш сіңіп болғанда, бір фазалы гомогенді жүйе түзіледі. Қалыпты жағдайда ($T = \text{const}$ және $P = \text{const}$) ісіну үдерісінде жүйенің еркін энергиясы төмендейді:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Бірінші сатыда еріткіш молекулалары мен жоғары молекулалық қосылыстар молекулаларының арасында әрекеттестік пайда болып, олар сольваттанады. Бұл экзотермиялық үдеріс ($\Delta H < 0$), ал ΔS көбіне нөлге жақын, кейде сольваттанудың нәтижесінде тізбектің қатаңдығы артса, $\Delta S < 0$ болады. Бірақ $[\Delta H] > [T\Delta S]$ болады да, үдеріс өздігінен жүре береді ($\Delta G < 0$).

Ісінудің екінші сатысында еріткіш пен полимер молекулаларының арасындағы әрекеттестік ешқандай жылу эффектісіз жүреді ($\Delta H \approx 0$).

Бірақ, еріткіш полимердің ішіне ене бастағанда макромолекулалар торы жазыла бастайды, макромолекулалар жылжуға мүмкіндік алып, біртіндеп ерітіндіге шыға бастайды да, жүйенің энтропиясы артады ($\Delta S > 0$).

Сонымен, екінші саты да энтропиялық фактордың әсерінен еркін энергияның төмендеуімен өздігінен жүреді:

$$T\Delta S > 0 \quad \Delta G \approx -T\Delta S < 0$$

Сонымен ісіну – полимердің еру процесінің ерекше сатысы. Барлық еру процесті төрт сатыға бөлуге болады.

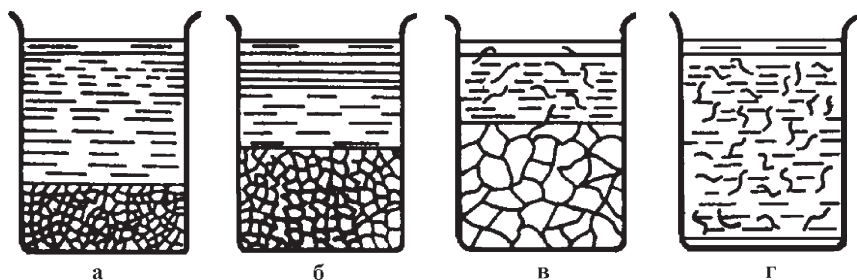
1. *Алғашқы саты.* Жүйе гетерогенді, екі фазадан тұрады, таза төмен молекулалық сұйық пен таза полимер (6.1 а-сурет).

2. *Ісіну сатысы.* Жүйе екі сұйық фазаға жіктеледі: бірінші фазасы еріткіштің полимердегі ерітіндісі, екіншісі таза төмен молекулалық сұйық еріткіш (6.1 б-сурет).

3. *Ерітіндінің екінші түзілу сатысы.* Мұнда да жүйе екі фазалы болады, бірақ екі фазасы да екі компоненттен тұратын ерітінді. Біріншісі – бастапқы ісінген полимер, яғни төмен молекулалық сұйықтың жоғары молекулалық қосылыстардағы ерітіндісі, екіншісі–жоғары молекулалық қосылыстың төмен молекулалық сұйықтағы ерітіндісі (6.1 в-сурет).

4. *Толық еру сатысы* – екі ерітінді бір - бірімен араласып, гетерогенді екі фазалы жүйе гомогенді бір фазалы жүйеге айналады (6.1 г-сурет).

Ісіну *шексіз* және *шекті* болып бөлінеді. Шексіз ісіну кезінде полимер келтірілген төрт сатыдан өтіп, толық ериді, яғни аяғында бір фазалы гомогенді ерітінді түзіледі. Мұнда полимер макромолекулалары бір - бірінен ажырап, ерітіндіде дербес қозғала алады. Шексіз ісіну сызықтық және тармақталған полимерлерге тән. Каучук бензолда,



6.1-сурет. Ісіну сатыларының сызбанұсқасы

нитроцеллюлоза, ацетонда, целлюлоза мыс-аммиакты ерітіндіде шексіз ісініп, еріп кетеді. Шекті ісінгенде, полимер ерітіндіге толық өте алмайды, ісіну үдерісі екінші не үшінші сатыда тоқтап қалады. Үшінші сатыға жеткен үдеріс бір-біріне шекті еритін екі төмен молекулалық сұйықтар қоспасына ұқсас.

Ерігіштік температура мен полимердің мөлшеріне байланысты. Мысалы, желатин бөлме температурасында тек шекті ісінеді, ал жоғары температурада шексіз ісінеді. Мұнда төмен температурада сақталатын молекулааралық байланыстардың салдарынан желатин басында шекті ісінеді, қыздырғанда мұндай байланыстар жойылып, желатин толық еріп кетеді.

Егер полимер макромолекулалары көлденең химиялық байланыстармен тігілген болса, онда үдеріс екінші сатыда-ақ тоқталады.

Полимерді әрі қарай қыздырса да ісінбейді. Мысалы, вулкандалған каучук бензолда ісінеді, бірақ онда ерімейді. Төмен молекулалық еріткіш молекулалары макромолекулалардың арасына өтіп, оларды итереді (полимер ісінеді), бірақ көлденең байланыстарды үзе алмайды (полимер ерімейді). Бұл кезде жүйе арасында бөліну беті бар екі фазалы болады.

Ісіну үдерісі көптеген көрсеткіштермен ісіну дәрежесімен, ісіну жылдамдығымен, ісіну қысымымен және т.б. сипатталады.

Ісіну дәрежесі (α) полимердің ісінген кездегі массасының немесе көлемінің өсуі арқылы сипатталады:

$$\alpha_m = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100\%; \quad \alpha_v = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

мұндағы m_1, m_0 – стандартты полимер үлгісінің ісінгеннен кейінгі және бастапқы массасы, V_1, V_0 – стандартты полимер үлгісінің ісінгеннен кейінгі және бастапқы көлемі.

Ісіну жылдамдығы $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ еріткіштің полимерге диффузиялану жылдамдығына байланысты. Ісіну жылдамдығын былай өрнектейді:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\max} - \alpha_\tau) \quad (6.2)$$

мұндағы $\alpha_{\max}$ – шекті ісіну дәрежесі, α_τ – белгілі бір мерзімдегі ісіну дәрежесі. k – полимердің ісіну қабілеттілігін көрсететін константа. Ол полимер мен еріткіштің табиғатына, температураға, рН-ына байланысты.

k – табу үшін жоғарыдағы теңдеуді интегралдап,

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}} - \alpha_{\tau} \quad (6.3)$$

ондық логарифм түріне келтіреді:

$$\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}} = \frac{k}{2,3\tau} \quad (6.4)$$

Абсцисса осіне τ -дың, ордината өсіне $\lg \alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha_{\tau})$ мәндерін салса, координата басынан өтетін түзу сызық алынады (6.2-сурет).

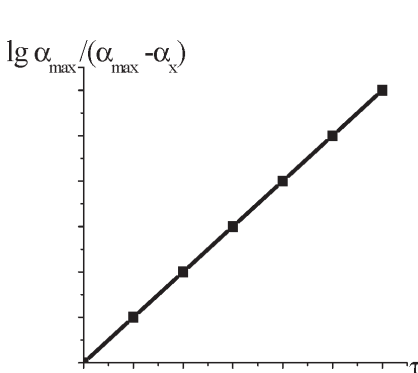
Түзудің түсу бұрышының тангенсінен k -ны табады ($k=2,3\tau g$). Ісіну жылдамдығын әдетте көлем бірлігімен береді, себебі ісіну үдерісін үздіксіз жүргізгенде, көлем өзгерісін бақылау ыңғайлырақ. Сонда ісіну кинетикасының теңдеуі былай жазылады:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k}{l} (V_{\max} - V_{\tau}) \quad (6.5)$$

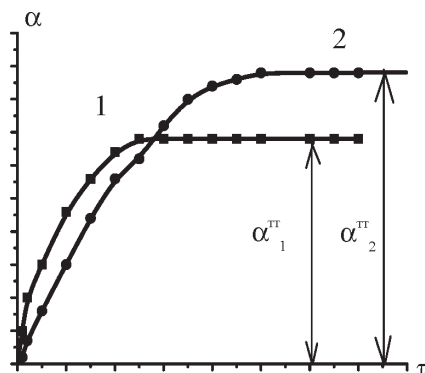
мұндағы $V_{\max}$ мен V_{τ} – полимердің шекті және τ – уақыттағы көлемі, l – ісінген полимер қабатының қалыңдығы.

Ісіну кинетикасының теңдеуін ісіну қисықтары түрінде келтіруге болады (6.3-сурет). Ісіну үдерісінің жылдамдығы басында өте үлкен болады, содан кейін біртіндеп баяулайды да, ақырында шекті ісінгенде нөлге теңеледі. Әр полимердің ісіну шегіне жету уақыты әртүрлі (6.3-сурет 1- және 2- қисықтар).

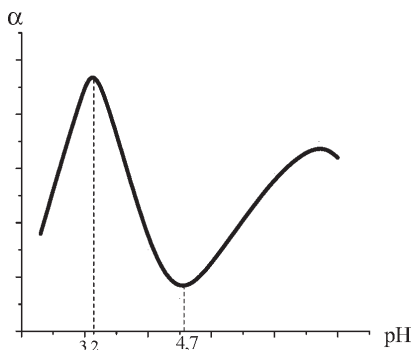
Температура артқанда ісіну дәрежесі артады, ал шекті ісіну дәрежесі төмендейді. Қысым, температура сияқты Ле-Шателье принципі бойынша, ісіну дәрежесіне симбатты әсер етеді.



6.2-сурет. $\lg \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_{\tau}} = f(\tau)$
тәуелділігі



6.3-сурет. Полимерлердің ісіну кинетикасы



6.4-сурет. Ісіну дәрежесінің pH-қа тәуелділігі

Ісіну дәрежесіне pH-тың әсері белоктар мен целлюлоза үшін жақсы зерттелген. Изoeлектрлік нүктеде полиамфолиттердің заряды минимальды болады, сонда белок иондарының гидратациялану дәрежесі де шекті төмендеп, соған сәйкес оның ісінуі де минимал болады. Изoeлектрлік нүктенің екі жағында ісіну дәрежесі белгілі бір максимал шамаға дейін артады да, қайтадан төмен түседі (6.4-сурет)

Ісіну қысымы. Ісіну үдерісінің айқын байқалатын бір қасиеті - ісінген дененің көлемінің ұлғаюы. Егер ісінген дененің көлемінің ұлғаюына кедергі келтірсе, онда ісіну қысымы (P_i) деп аталатын қысым пайда болады. Көптеген зерттеулердің нәтижесінде ісіну қысымы мынандай эмпирикалық теңдеуге бағынатыны дәлелденген:

$$P_i = KC^n$$

мұндағы K – полимер мен еріткіштің табиғатына байланысты константа, n – полимер мен еріткіштің табиғатына тәуелсіз, шамамен 3-ке тең тұрақты шама. c – 1м^3 түзілген жүйеге келетін килограммен алынған құрғақ полимердің концентрациясы. Ісіну қысымы өте үлкен болуы мүмкін, кей жағдайларда 10 МПа жетеді.

Полимердің ісінуіне көптеген факторлар әсер етеді. Оларға полимерлер мен төмен молекулалық сұйықтың табиғаты, макромолекула тізбегінің қозғалғыштығы мен иілгіштігі, полимердің молекулалық массасы мен полимерлену дәрежесі, полимердің молекуладан үлкен құрылымы, макромолекулада көлденең химиялық байланыстардың болуы, жүйенің температурасы мен компоненттердің концентрациясы жатады.

6.3 Еру термодинамикасы

Еру дегеніміз термодинамикалық тұрақты гомогенді жүйе түзетін өздігінен жүретін үдеріс. Полимер өздігінен ерігенде, мынандай үдерістер жүреді: еріткіш молекуласы полимерлер қаңқасына диффузияланады, еріткіш молекулалары макромолекуланың активті

орталықтарында сольваттанады, соның нәтижесінде молекуладан ірі құрылым ыдырайды және молекулааралық әрекеттестік әлсірейді, шекті сольваттанған макромолекулалар ісінген полимер бетінен бөлінеді, сольваттанған макромолекула полимерден ерітіндіге диффузияланады. Ерудің міндетті шарты – компоненттер араласқанда еркін энергияның азаюы. Полимердің ерекшелігі – мұнда энтропияның рөлі жоғары болады, өйткені полимер ерітіндіні сіңіргенде, макромолекула конформациясының өзгеру ықтималдығы артады.

Полимер ерітіндісі термодинамикалық тұрақты және қайтымды жүйе болғандықтан, полимер ерігенде, еркін энергия төмендейді, яғни:

$$\Delta G_{ap} = (G_{ep} - \sum G_{комп}) < 0$$

мұндағы ΔG_{ap} – Гиббс энергиясының еру кезіндегі өзгеруі; G_{ep} – ерітіндінің Гиббс энергиясы; $\sum G_{комп}$ – ерігенге дейінгі компоненттердің Гиббс энергиясының қосындысы.

Гиббс энергиясы процестегі энтальпия мен энтропияның өзгеруімен анықталады:

$$DG_{ap} = \Delta H_{ap} - T\Delta S_{ap}, \quad (6.6)$$

мұндағы $\Delta H_{ap} = H_{ep} - \sum H_{комп}$ және $\Delta S_{ap} = S_{ep} - \sum S_{комп}$ – еру кезіндегі энтальпия мен энтропияның өзгеруі, яғни араласу энтропиясы мен энтальпиясы.

Шарт бойынша $\Delta G_{ap} < 0$, демек, бұл (6.6) өрнек бірнеше жағдайларда орындалады:

1. $\Delta H_{ap} < 0$ және $\Delta S_{ap} > 0$ – еру экзотермиялық, энтропияның өсуі арқылы жүреді, мұнда әр текті молекулалардың арасындағы әрекеттестік энергиясының мәні, біртекті молекулаларға қарағанда көп. Мұндай әрекеттесу қатаң тізбекті полимерлерге тән.

2. $\Delta H_{ap} < 0$ және $\Delta S_{ap} < 0$, егер $[\Delta H] > [T\Delta S]$ шарты орындалса еру экзотермиялық, ал энтропия кемиді, яғни полимер мен еріткіш молекулалары арасындағы энергетикалық әрекеттестік өте мықты, энтропияның төмендеуі полимер буындары мен еріткіш молекулалары арасында ассоциаттардың түзілуіне байланысты. Мұндай жағдай полюсті полимерлер полюсті еріткіштерде ерігенде байқалады. Мысалы, поливинил спирті, полиакрил қышқылы, полиакриламид суда ерігенде.

3. $\Delta H_{ap} > 0$ және $\Delta S_{ap} > 0$ егер, $[\Delta H] < [T\Delta S]$ шарты орындалса: эндотермиялық еру, энтропияның өсуі арқылы жүреді. Мұндай жағдай иілгіш тізбекті полимерлерге полюссіз еріткіштерді қолданғанда байқалады.

4. $\Delta H_{ap} = 0$ және $\Delta S_{ap} > 0$ еру – энтропияның өсуі арқылы жүретін атермиялық үдеріс. $\Delta H = 0$ болу себебі, әрекеттесу энергиясы және макромолекуланың текшелену тығыздығы полимер ерігенде өзгеріске ұшырамайды.

Екі сұйық бір-біріңде ерігенде, араласу жылуы мен когезия (ілінісу) энергиясының арасындағы байланыс мына теңдеумен анықталады.

$$\Delta H_{ap} / (V\phi_1\phi_2) = [\Delta E_1 / V_1]^{1/2} - (\Delta E_2 / V_2)^{1/2}]^2 \quad (6.7)$$

мұндағы ΔH_{ap} – толық араласу жылуы; V – жүйенің жалпы көлемі, ϕ_1 және ϕ_2 – компоненттердің көлемдік үлесі, ΔE_1 және ΔE_2 – когезия энергиясының араласу кезіндегі өзгеруі, V_1 және V_2 – компоненттердің көлемі.

$\frac{\Delta E}{V}$ – қатынасын когезия энергиясының тығыздығы дейді.

$(\Delta E / \Delta V)^{1/2} = \delta$ ерігіштік параметрі деп аталады. Сонда:

$$\Delta H_{ap} / V\phi_1\phi_2 = (\delta_1 - \delta_2)^2$$

яғни, ерігіштік параметрлері айырымның квадраты араласу жылуының мәнін береді. Демек, араласу үшін ерігіштік параметрлерінің айырымы $(\delta_1 - \delta_2)$ және араласу жылуының мәні ең төмен болуы керек. Егер $\delta_1 - \delta_2 = 0$ (яғни $\delta_1 = \delta_2$) болса, онда $\Delta H = 0$, мұнда араласу үдерісі тек энтропиялық фактормен анықталады. Егер δ_1 және δ_2 мәндері бір-бірінен өте алшақ жатса, еру үдерісі жүрмейді.

Сұйықтар үшін дәлелденген осы теорияны полимерлер еруіне де қолдануға болады және негізгі теңдеу мынадай қарапайым күйге көшеді:

$$\Delta H = (\delta_n - \delta_e)^2 \phi_n \phi_e,$$

мұндағы «n» және «e» индекстері полимер мен еріткішке қатыстары барын көрсетеді. Бұл теңдеулердегі δ шамалары бір-біріне жақын болса, полимер еріткіштерде ериді, ал δ_n және δ_e бір-бірінен алшақ жатса, еру болмайды. 6.1-кестеде полимерлер мен еріткіштердің ерігіштік параметрлері келтірілген. Алайда бұл теорияны кристалдық полимерлерге, өте полюсті және сутектік байланыс түзетін еріткіштерге қолдануға болмайды.

Еріткіштік параметрі полимерлер үшін еріткіштер таңдауда, әсіресе лак бояу өнеркәсібінде, пластификаторларды және полимерлер қоспасын дайындауда қажет болады.

Соңғы кезде еріткіштік параметрінің ауқымы кеңіді. Хонсонның тұжырымы бойынша молекулааралық байланыстардың барлығы да еріткіштік параметрінің мәніне мына өрнекпен әсер етеді:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_i^2}$$

мұнда δ_d , δ_h , δ_i – дисперстік күштердің, сутектік байланыстардың және индукциялық эффектінің үлестері.

6.1- кесте. Кейбір төмен молекулалық еріткіштер мен полимерлердің ерігіштік параметрлері

Сұйықтық	$\delta \cdot 10^{-3}$, (Дж/м ³) ^{0,5}	Полимер	$\delta \cdot 10^{-3}$, (Дж/м ³) ^{0,5}
н-Гексан	14,6	Политетрафторэтилен	12,5
Диэтил эфирі	14,8	Полидиметилсилоксан	14,6
н-Октан	15,1	Полиизобутилен	15,8
н-Пропилбензол	17,3	Полиэтилен	15,9
Этилацетет	18,2	Полиизопрен	16,3
Бензол	18,3	Полибутилметакрилат	17,6
Хлороформ	18,6	Полистирол	18,2
Дихлорэтан	19,6	Полиметилметакрилат	18,6
Тетрагидрофуран	19,8	Поливинилацетат	18,8
Нитробензол	20,0	Поливинилхлорид	19,1
Ацетон	20,2	Полиэтилентерефталат	20,2
Диметилформамид	24,2	Эпоксид шайыры	21,8
Этанол	25,4	Полиоксиметилен	22,0
Метанол	29,0	Полигексаметиленадипамид	27,2
Су	46,4	Полиакрилонитрил	30,8

Әртүрлі факторлардың полимердің еру термодинамикасына әсері

Ерудің термодинамикалық параметрлері макромолекуланың химиялық құрылымы, текшелену тығыздығы, тізбектің иілгіштігі және полимердің фазалық күйі мен молекулалық массасына тәуелді.

Полимер мен төмен молекулалық сұйықтың табиғаты. Еру мен ісінуге полимер мен төмен молекулалық сұйықтың табиғатын

карастырғанда, бірінші кезекте олардың полюстілігін салыстыру керек, егер компоненттердің полюстілігі бір-біріне жақын болса, еру мен ісіну жүреді, себебі бір және әртекті молекулалардың әрекеттесу энергиялары шамамен бірдей болады. Керісінше, полимер макромолекуласының тізбегімен сұйықтың полюстілігі едәуір алшақ жатса, онда ісіну мен еру болмайды. Сондықтан еріткіштерді таңдаған кезде мынадай ережені ескеру қажет: химиялық табиғаты бір-біріне жақын болса полимер еріткіштерде жақсы ериді; егер полимерде полюсті және полюссіз топтар қатар болса, ондай полимерлер полюсті және полюссіз полимерлер коспасында жақсы ериді, ал жеке еріткіштерде ерімейді.

Фазалық күйі. Полимердің фазалық күйі еруге едәуір әсер етеді. Кристалдық полимерлерге молекулааралық байланыс аморфты полимерлермен салыстырғанда үлкен болғандықтан, еру нашар жүреді. Сонымен қатар, кристалдық торды ыдыратуға жұмсалатын энергияның шамасы балку жылуына тең. Демек, еру үдерісінде энтальпияның өзгеруі екі қосындыдан тұрады: балку жылуы және араласу энтальпиясы. Еру кезінде энтропияның өзгеруі де осыған ұқсас. Сондықтан, кристалдық полимерлердің ерігіштігі балку температурасына жақын маңында кристалдық полимерлердің ерігіштігі балку температурасына жақын маңында Гиббс энергиясының теңдеуімен былай өрнектеледі:

$$\Delta G = (\Delta H_{ap} + \Delta H_{\delta}) - T(\Delta S_{ap} + \Delta S_{\delta}), \quad (6.8)$$

мұндағы «б» – балку дегенді көрсетеді.

Макромолекуланың иілгіштігі. Көп жағдайларда иілгіш тізбекті полимерлерде полюсті байланыстар мен топтар болмайды, сондықтан полюссіз еріткіштерде ерігенде, энтальпияның абсолют шамасы аз болады. Бірақ, мұндай жүйеде еркін энергияның азаюына шешуші үлесті комбинаториалды араласу энтропия қосады. Тізбектің қатандығы артқан сайын комбинаториалды араласу энтропиясы азайып, нақты араласу энтропияның мәніне тең болуы мүмкін. Сонымен, қатаң тізбекті полимерлер ерігенде $\Delta H < 0$, үдеріс экзотермиялық болады. Алайда, полимер мен еріткіштің арасында әрекеттесу күшті болса, еру араласу энтропиясының теріс мәнінде жүруі мүмкін. Егер $|T\Delta S| > |H|$ болса, $\Delta G > 0$ еру басталысымен тоқтайды. Сондықтан да қатаң тізбекті полимерлер шекті ісінуге бейім.

Полимерлердің молекулалық массасы. Молекулалық масса араласу энтальпияға да, энтропияға да әсер етеді. Бір ерітіндіде полимергомологтарды еріткенде, энтальпияның өзгеруі полимер тізбегінің текшеленуімен анықталады, ұзын тізбекті полимердің

текшелену тығыздығы төмен, әсіресе, қатаң тізбекті полимерлер үшін. Сондықтан полимердің молекулалық массасы артқан сайын араласу энтальпияның оң мәні ($\Delta H > 0$) кеміп, теріс мәні ($\Delta H < 0$) артады, яғни өздігінен еру үдерісіне ықпал етеді. Алайда, бұл жағдайда еркін энергияның мәніндегі энтропиялық фактордың үлесі басым. Молекулалық масса артқан сайын макромолекуланың саны да, қозғалғыштығы да төмендейді. Демек, соның салдарынан жүйенің ықтималдық күйінің саны W да, энтропия да $S = K \ln W$ кемиді. Қорыта келгенде, молекулалық масса артқан сайын энтропияның өзгеру мәнінің кемуі Гиббс энергиясының теріс мәнінің кемуіне септігін тигізеді, яғни жоғары молекулалық полимерлердің еруі термодинамикалық жағынан тиімді емес.

6.4 Полимер мен еріткіштің термодинамикалық ынтықтығы. Ерітінділердің термодинамикалық сапасы

Полимерлердің еріткіштерде ісінуі мен еруі функционал топтар мен атомдардың әрекеттесуіне байланысты, осының нәтижесінде донорлы- акцепторлы және басқа байланыстар түзіліп, макромолекула мен еріткіш молекулалары арасында тұрақты комплекс пайда болады. Мысалы, ароматты полимерлер бензол сақинасындағы π -электрондарының қозғалғыштығының салдарынан ароматты немесе хлоры бар еріткіштермен π -комплекстер түзеді. Еру (ісіну) үдерісі компоненттер бір-бірімен араласқанда ғана жүреді, яғни бұл олардың арасында термодинамикалық ынтықтықтың болуына байланысты. Еріткіштердің полимерлерге деген термодинамикалық ынтықтық дәрежесіне қарай олар полимерлермен термодинамикалық үйлесетіндер және үйлеспейтіндер болып бөлінеді. Компоненттердің бір-бірімен әрекеттесуінің термодинамикалық ынтықтығын олардың химиялық потенциалдарының (μ_i) азаюынан анықтауға болады. Химиялық потенциал мынаған тең:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (6.9)$$

яғни, химиялық потенциал қысым мен температура және басқа компоненттердің моль саны n_i тұрақты болған жағдайда концентрациясы берілген ерітіндіге i – компонентінің аз мөлшерін қосқан кезде пайда болатын еркін энергияның өсімшесіне тең.

Химиялық потенциал осы компоненттердің парциалдық мольдік еркін энергиясын G_i сипаттайды. Таза зат үшін $\mu_i = G_i$. Компоненттің ерітіндідегі химиялық потенциалы μ_i оның ерігенге дейінгі химиялық потенциалынан μ_i^0 аз болуы керек, яғни, осы мәндердің айырымы теріс сан болады ($\Delta\mu_i < 0$).

Компоненттердің арасында ынтықтық болғанда ғана процесс араласу бағытына қарай жүреді. Сондықтан ынтықтық пен бағытталудың таңбалары бірдей ($\Delta G < 0$ және $\mu_i < 0$). Осы мәндердің абсолют шамалары неғұрлым көп болса, компоненттердің арасындағы термодинамикалық ынтықтық соғұрлым көп болады, яғни олардың әрекеттесу үдерісі толықтау жүреді.

Термодинамикалық ынтықтықтың шамасына қарай еріткіштерді жақсы және нашар деп бөледі, яғни бұл еріткіштің термодинамикалық сапасын бағалайды. Термодинамикалық тұрғыдан жақсы еріткіш деп полимерлермен әсерлескенде, ΔG мен $\Delta\mu_i$ абсолют мәндері жоғары болатын еріткіштерді айтады. Полимерлермен әрекеттескен кезде еркін энергия мен химиялық потенциал өзгерісі аз болатын еріткіштер нашар еріткіштерге жатады.

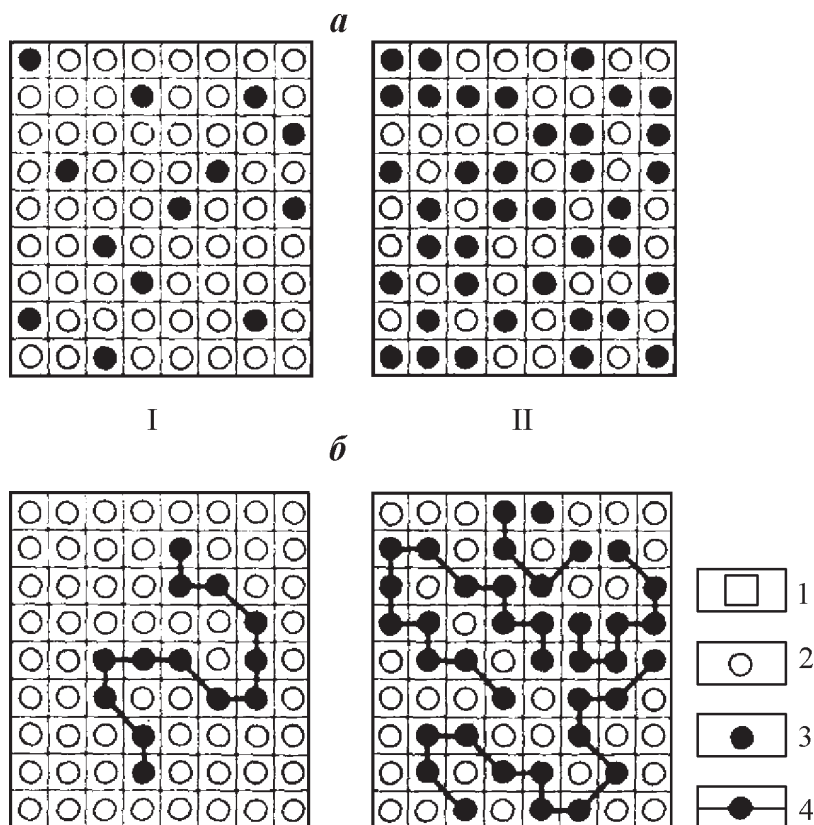
Сонымен, еріткіштің термодинамикалық ынтықтығын не термодинамикалық сапасын ΔG мен μ_i шамалары арқылы бағалауға болады. Бұл шамаларды тәжірибе жүзінде ерітіндінің үстіндегі еріткіштің бу қысымын немесе ісіну қысымын және де екінші вириальді коэффициентті (A_2) анықтау арқылы табуға болады.

Флори-Хаггинстің полимер ерітінділері теориясы. Полимерлер ерітінділері туралы алғашқы Флори-Хаггинс теориясы XX ғасырдың 40-50 жылдары жасалынды. Бұл теория полимер ерітінділерінің физикалық мәнін анықтауда үлкен рөл атқарды және кейбір қағидалары осы кезге дейін өз күшін жойған жоқ.

Флори-Хаггинс теориясы квазикристалдық тор моделіне жасалынды. 6.5-суретте екі компонентті ерітіндіге арналған үлгі көрсетілген.

Теория мынадай қағидаларға сүйенген:

- макромолекуланың барлығы иілгіш және олардың шамалары бірдей;
- еру атермиялық, яғни $\Delta H = 0$;
- квазикристалдық тор n_0 ұяшықтан тұрады, әр ұяшыққа еріткіштің бір молекуласы немесе еріткіш молекуласымен орын алмаса алатын тізбектің бір үзіндісі (сегменті) орналасады: жылулық қозғалыстың әсерінен сегмент еріткіш молекуласымен немесе басқа сегментпен ауыса алады;



6.5-сурет. Төмен молекулалық (а) және полимерлер (б) ерітінділері үшін квазикристалдық тор моделі. 1- тор түйіндері; 2- еріткіш молекулалары; 3-еріген төмен молекулалық заттардың молекулалары; 4-полимер молекулаларының сегменттері. I- концентрация төмен; II- концентрация жоғары

• жүйеде еріткіштің n молекуласы және полимердің N тізбегі бар, әр тізбек r үзінділерден тұрады, яғни $n_0 = n + rN$;

Теорияны өте сұйытылған ерітінділерге қолдануға болмайды, себебі макромолекула шумақтары мұндай ерітінділерде бір-бірінен бөлініп тұрады. Сондықтан оны шумақтар бір-бірімен жанасқан жартылай сұйытылған ерітінділерге қолдануға болады.

Еріткіш молекулалары мен полимер макромолекулаларының мөлшерлері бір-бірінен алшақ екенін және тізбектегі сегменттердің бір-бірімен байланысқанын ескере отырып, Флори және Хаггинс иілгіш тізбекті полимердің атермиялық ерітіндісі комбинаториалды (геометриялық) араласу энтропиясын былай өрнектейді:

$$\Delta S_{ap} = -R(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) \quad (6.10)$$

$$\Delta S_{ap} = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (6.11)$$

мұнда N_1 және N_2 – еріткіштің және полимердің молекулалар саны, φ_1 және φ_2 – еріткіш пен полимердің көлемдік үлесі; n_1 және n_2 – компоненттердің моль саны; R – универсал газ тұрақтысы.

Полимер ерігенде еркін энергия кемиді, яғни $\Delta G_{ap} = \Delta H_{ap} - T\Delta S_{ap}$. Егер еру атермиялық болса, $\Delta H = 0$, онда еркін энергияның өзгеруі былай анықталады:

$$\Delta G_{ap} = -T\Delta S_{ap} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (6.12)$$

Нақты жағдайларда кез-келген полимер ерігенде, $\Delta H \neq 0$ және $\Delta V_{ap} \neq 0$, ал полимер мен еріткіштің арасында әрекеттесу болғандықтан араласу энтропиясының мәнінде де ауытқу байқалады. Осы әрекеттесуді есептеу үшін соңғы теңдеуге қосымша қосынды қосамыз. Оны өлшемсіз параметр χ деп белгілейміз. Оны *әрекеттесу параметрі* немесе *Флори-Хаггинс параметрі* дейді. Ол макромолекуланың еріткішпен әрекеттескенде Гиббс энергиясына энтальпияның және энтропияның қосқан үлесін көрсетеді:

$$\Delta G_{ap} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi) \quad (6.13)$$

Бұл теңдеу полимерлердің еру мүмкіндігін анықтайды. Полимер мен еріткіш арасындағы әрекеттесу параметрі χ ерітінділердің және полимерлер қоспасының термодинамикалық қасиеттерін көрсетеді. 6.2-кестеде кейбір жүйелер үшін χ мәндері келтірілген:

6.2- кесте. Кейбір полимер-еріткіш жүйелер үшін термодинамикалық әрекеттесу параметрлері (20-25°C)

Полимер	χ , еріткіштер үшін					
	бензол	Толуол	цикло-гексан	диоксан	ацетон	хлор-бензол
1	2	3	4	5	6	7
Полиэтилен	0,360	0,280	-0,02	-0,05	-	-
Полиизо-бутилен	0,741	0,488	0,390	-	-	-
Полистирол	0,440	0,456	0,523	0,515	0,720	0,454

1	2	3	4	5	6	7
Полиметил- метакрилат	0,437	0,452	-	0,424	0,478	-
Поливинила- цетат	0,390	-	-	0,407	0,416	-
Поливинил- хлорид	0,770	-	-	0,457	0,615	0,506
Полидиметил- силоксан	0,481	0,455	0,429	-	-	0,477
Табиғи каучук	0,421	0,393	0,394	0,600	1,360	0,440
Стирол және изобути- лен (88:12) сополимері	0,418	-	0,482	-	-	-

Соңғы теңдеуден полимер ерітіндісі түзілгендегі еріткіштің химиялық потенциалын ($\Delta\mu_1$) анықтауға болады:

$$\Delta\mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_{ap}}{\partial n_1} \right)_{P_1 T_1 \Phi_2} = RT \left[\ln(1 - \Phi_2) + \left(1 - \frac{1}{Z} \right) \Phi_2 + \chi \Phi_2^2 \right] \quad (6.14)$$

Мұндағы Z-моделдік тізбектегі буындар саны.

Флори-Хаггинс теориясының кейбір кемшіліктері болғанымен, осы уақытқа дейін классикалық теория болып қалыптасты. Әрекеттесу параметрі (6.2-кесте) ерітінді концентрациясы мен полимердің молекулалық массасына аздаған тәуелділік көрсетеді, бірақ бұл теорияда қарастырылмаған.

Полимер ерітіндісінің үстіндегі бу қысымы. Тепе-теңдік күйдегі кез-келген ерітіндінің үстіндегі компоненттердің парциалдық бу қысымы p_i таза компоненттердің үстіндегі қаныққан бу қысымынан p_i^0 кем.

$$p_3 < p_3^0 \quad (6.15)$$

Ерітіндінің салыстырмалы бу қысымы мен химиялық потенциалдың арасындағы қатынас былай өрнектеледі:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln(p_i/p_i^0) \quad (6.16)$$

Ал $p/p_i^0 < 1$ болғандықтан $\Delta\mu_1 < 0$ болады да, еру үдерісі өздігінен жүреді.

Идеал ерітінділер үшін әрбір компоненттің химиялық потенциалы ерітіндідегі сол компоненттің мольдік үлесімен X_i ғана сипатталады:

$$\Delta\mu_i = RT \ln X_i$$

демек,

$$\frac{p_i}{p_i^0} = X_i$$

Сонымен, ерітіндідегі компоненттің салыстырмалы бу қысымы сол компоненттің мольдік үлесіне тең. Бұл қатынас Рауль заңы деп аталады. Рауль заңына бағынатын идеал ерітінділер, әдетте, химиялық құрылысы мен мөлшері бірдей молекулалар араласқанда түзіледі. Бұл кезде бір- және әртекті молекулалардың әрекеттестік энергиясы мен олардың энтальпия және көлем өзгерісі байқалмайды, яғни идеал ерітінділердің қасиеттері компоненттердің қасиеттеріне аддитивті өзгереді. Идеал ерітінділердің араласу энтропиясы әрдайым оң және тең болатынын жоғарыда көрсеттік:

$$\Delta S_{\text{ар,ид}} = -R(N_1 \ln X_1 + N_2 \ln X_2) \quad (6.17)$$

мұндағы X_1, X_2 – компоненттердің мольдік үлесі. N_1, N_2 – компоненттер молекуласының сандары, R – Больцман тұрақтысы. Көптеген нақты (идеал емес) ерітінділер Рауль заңына бағынбайды. Нақты ерітіндінің парциалдық бу қысымы да таза компоненттің бу қысымынан кем болады, бірақ компоненттердің парциалды бу қысымдары Рауль заңы бойынша шығатын шамадан кем немесе артық болуы мүмкін. Егер нақты ерітіндінің үстіндегі компоненттердің парциалдық бу қысымы идеал ерітіндінің үстіндегі парциалдық бу қысымынан артық болса ($p_i/p_i^0 > X_i$), оны оң ауытқу дейді, ал керісінше болса ($p_i/p_i^0 < X_i$), теріс ауытқу дейді. Теріс ауытқу берілген компоненттің бу қысымының төмендегенін, яғни ерітінді компоненттерінің әрекеттесуі жақсы екенін көрсетеді (6.6-сурет).

Рауль заңынан оң ауытқу компоненттерінің арасындағы әрекеттестік нашар ерітінділерге тән, бұл кезде әртекті молекулалардың тартылыс күші азайып, әрқайсысы булануға бейім келеді де, парциалдық бу қысымы артады. Полимер ерітінділері де идеал ерітінділердің талаптарына сай келмейді. Полимер мен еріткіштің химиялық құрылымы ұқсас болса, $\Delta H_{\text{ар}} = 0$ болуы мүмкін. Бірақ полимер макромолекуласы мен еріткіш молекуласының көлемдері ешқандай салыстыруға келмейді. Флори мен Хаггинс модель ретінде алынған иілгіш тізбекті макромолекулалардың төмен молекулалық еріткіштегі

атермиялық ерітіндісінің энтропия өзгерісі (6.10) теңдеуге бағынатынын дәлелдедік.

Сонымен, нақты есептеулерде молекулалардың көлем өзгешеліктерін ескермеуге болмайды. Демек, полимер ерітінділерінде әрдайым идеал ерітінділерден ауытқу болатынын алдын ала күтуге болады. Полимер буланбайды, сондықтан полимер ерітіндісінің бу қысымының төмендеуін қарастырғанда, ерітіндінің үстіндегі еріткіштің бу қысымы ғана алынады. Полимердің концентрациясы неғұрлым көп болса, ерітінді үстіндегі еріткіштің бу қысымы соғұрлым аз болады да, таза еріткіштің үстіндегі бу қысымынан айырмашылығы соғұрлым елеулі болады.

Полимер ерітіндісі идеал ерітіндіден теріс ауытқу берсе, онда полимер макромолекулалары мен еріткіш молекулаларының арасында термодинамикалық ынтықтық күшті, яғни еріткіш термодинамикалық жақсы деп есептеледі. Неғұрлым термодинамикалық ынтықтық күшті болса, соғұрлым ерітіндінің берілген концентрациядағы p_i мәні аз болады да, $\Delta\mu_i$ абсолют мәні өсіп, ерітіндінің термодинамикалық сапасы артады. Иілгіш тізбекті полимерлер ерігенде, әдетте, теріс ауытқу береді. Термодинамикалық нашар еріткіштер полимер макромолекулаларымен онша әрекеттеспейді, ол полимер ерітіндісінен таза компонентке қарағанда тезірек буланып, ерітіндінің үстіндегі бу қысымын арттырады да, оң ауытқу береді.

Осмос қысымы. Вант-Гофф заңы бойынша ерітінділердің осмос қысымы π концентрацияға (c) тура пропорционал:

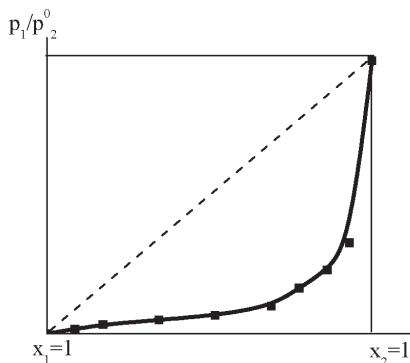
$$\pi = cRT \quad (6.18)$$

Тұрақты температурада, ерітіндінің парциалдық мольдік көлемі тұрақты болса ($\bar{V}_1^0 = \text{const}$), еріткіштің химиялық потенциалының сыртқы қысымға байланысты өзгерісі былай өрнектеледі:

$$\Delta\mu_i = -\bar{V}_1^0 \pi \quad (6.19)$$

немесе

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_i}{\bar{V}_1^0} \quad (6.20)$$



6.6-сурет. Полимер ерітіндісінің бу қысымының компоненттердің мольдік үлесіне тәуелділігі

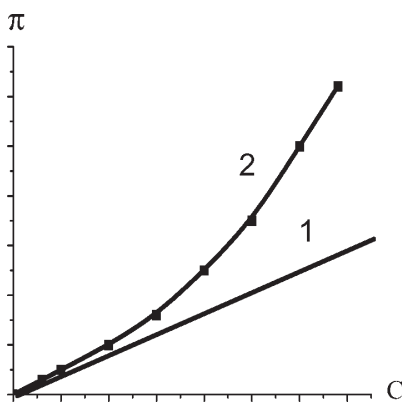
Іс жүзінде ерітінділер қысым түсіргенде сығылады. Еріткіштің парциал көлемінің қысымға тәуелділігін ескеріп, (6.19) теңдеуге кейбір өзгерістер енгізу арқылы осмос қысымы π мен $\Delta\mu_i$ арасындағы байланысты келесі формуламен өрнектеуге болады:

$$\Delta\mu_i = -\pi \bar{V}_1^0 (1 + \beta_r \frac{\pi}{2}), \quad (6.21)$$

Мұндағы $\bar{V}_1^0$ – еріткіштің парциалдық мольдік көлемі, β_r – еріткіштің ерітіндідегі изотермиялық сығылғыштық коэффициенті.

Демек, осмос қысымы дегеніміз еріткіштің көлем бірлігіне келетін, компоненттер арасындағы термодинамикалық ынтықтық. Осмос қысымы неғұрлым көп болса, $\Delta\mu_i$ абсолют мәні де соғұрлым көп болады, яғни еріткіштің полимерге деген термодинамикалық ынтықтығы да артады. Кез-келген төмен молекулалық қосылыс және өте сұйытылған жоғары молекулалық қосылыстардың осмос қысымы Вант-Гофф заңымен сипатталады. Бірақ тәжірибе жүзінде көпшілік полимер ерітінділерінің осмос қысымы Вант-Гофф заңдылығынан алынатын осмос қысымынан біршама жоғары екені дәлелденген және оны график түрінде келтіруге болады (6.7-сурет).

Төмен молекулалық қосылыстардың осмос қысымы концентрацияға тура пропорционал артса, жоғары молекулалық қосылыстардың осмос қысымының өсімі концентрациядан кем болады. Демек, полимер ерітінділеріне Вант-Гофф заңын қолдануға болмайды. Аталған өзгешелік макромолекулалардың тізбекті құрылысының салдарынан туады. Ұзын да иілгіш макромолекулалардың кинетикалық



6.7-сурет. Осмос қысымының (π) төмен молекулалық заттар (1) және полимер ерітіндісінің (2) концентрацияларына тәуелділігі

элементі тұтас макромолекула емес, оның фрагменттері – сегменттер. Сондықтан макромолекула ерітіндіде бірнеше қысқа молекулалардың қасиетін көрсетеді. Макромолекула неғұрлым иілгіш болса, ерітіндінің осмос қысымы соғұрлым жоғары болады да, Вант-Гофф заңы бойынша алынатын осмос қысымынан көбірек ауытқиды. Флори-Хаггинс теориясы бойынша, осмос қысымының полимердің концентрациясына тәуелділігі Вант-Гофф теңдеуімен емес, Вандер-ваальстың концентрация бойынша дәрежелі жіктелу теңдеуімен сипатталады:

$$\pi = RT(A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots) \quad (6.22)$$

немесе

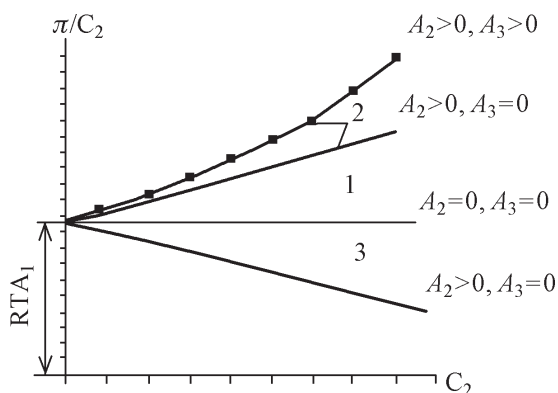
$$\frac{\pi}{c} = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots), \quad (6.23)$$

мұндағы c – ерітіндідегі полимердің концентрациясы, г/мл: A_1, A_2 және A_3 – осмос қысымының бірінші, екінші және үшінші вириальды коэффициенттері.

Бірінші вириальды коэффициент полимердің молекулалық массасына тікелей байланысты шама $A_1 = 1/M$, ал A_2 коэффициенті макромолекуланың құрылысы мен молекулалық массасына, еріткіштің сапасына, температураға және т.б. байланысты болып келеді де, негізінен полимер ерітіндісінің идеал ерітіндіден қаншалықты ауытқитынын көрсетеді. Сұйытылған ерітінділер үшін үшінші және одан кейінгі вириальды коэффициенттердің шамасы өте аз, оларды ескермеуге де болады. Сонда (6.23) вириальды теңдеу қолдануға ыңғайлы қарапайым түзу сызықтық теңдеуге айналады:

$$\pi / c = RT\left(\frac{1}{M} + A_2c\right) \quad (6.24)$$

Осы теңдеу бойынша вириальды коэффициенттерді графиктік жолмен оңай табуға болады. Ол үшін әр түрлі концентрацияда полимер ерітіндісінің осмос қысымын табады да, $\pi/c = f(c)$ координатасында график тұрғызып, алынған түзуді координата осімен қиылысқанша экстрополяциялайды (6.8-сурет). Ордината осін қиятын кесінді RTA_1



6.8-сурет. π/c әртүрлі еріткіштердегі полимер ерітіндісінің концентрацияға тәуелділігі. 1- идеал еріткіш; 2- «жақсы» еріткіш; 3- «нашар» еріткіш

тең. Ал түзу мен абсцисса осінің арасындағы бұрыштың тангенсі A_2 береді, яғни $A_2 = \operatorname{tg} \alpha$.

Флори-Хаггинс теориясы бойынша A_2 -нің мәніне полимер мен еріткіштің әрекеттесу параметрі χ кіреді:

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2} (1/2 - \chi) \quad (6.25)$$

мұндағы M_1 мен ρ_1 – еріткіштің молекулалық массасы мен тығыздығы, ρ_2 – полимердің тығыздығы, χ – Флори-Хаггинстің әрекеттесу параметрі. Сондықтан A_2 коэффициенті еріткіштің табиғатына елеулі тәуелді болады, бірақ ол концентрацияға тәуелсіз. Полимердің концентрациясы біршама төмен болғанда A_2 еріткіштің термодинамикалық сапасын, яғни ерітінді компоненттерінің термодинамикалық ынтықтығын сипаттауға қолданылады. A_2 неғұрлым үлкен болса, еріткіштің термодинамикалық сапасы соғұрлым жоғары. Жаксы еріткіштер үшін $A_2 > 0$, термодинамикалық нашар еріткіштер үшін $A_2 < 0$. Соған сәйкес χ мәндері $1/2$ -ден кем не артық болады. $A_2 = 0$ болғанда (6.23) теңдеу идеал ерітінділерге арналған Вант-Гофф теңдеуіне айналады. Флори-Хаггинс параметрі бұл кезде $\chi = \frac{1}{2}$ болады.

Сонымен:

$$\begin{aligned} A_2 = 0; \quad \chi = 1/2 & \text{ идеал ерітінді} \\ A_2 > 0; \quad \chi < 1/2 & \text{ жаксы ерітінді} \\ A_2 < 0; \quad \chi > 1/2 & \text{ нашар ерітінді} \end{aligned}$$

χ – параметрі Гиббстің әрекеттестік энергиясын сипаттайды, демек ол еріткіштің жылулық эффектісін де, бағдарлану эффектісін де ескереді. Сондықтан χ энтальпиялық (k_1) және энтропиялық (ψ_1) факторлардан тұратын екі қосынды арқылы беріледі:

$$1/2 - \chi = \psi_1 - k_1 = \psi_1 (1 - \theta / T) \quad (6.26)$$

мұндағы $\theta = k_1 T / \psi_1$ өлшемі – температура өлшемімен берілетін θ (*температура*) деп аталатын параметр. (6.26) теңдеуін (6.25) қойып, A_2 мен температураның арасындағы байланысты алуға болады:

$$A_1 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2} \psi_1 (1 - \theta / T) \quad (6.27)$$

$T = \theta$ болғанда, $A_2 = 0$ айналады, яғни ерітінді идеал ерітінді сияқты болады. θ температураны $A_2 = f(t)$ тәуелділігін $A_2 = 0$ экстрополяциялау арқылы табады. $A_2 = 0$ болған жағдайды θ жағдай дейді, ал осы жағдай туатын ерітіндіні θ ерітінді дейді. Сонымен полимер ерітіндісі θ жағдайда, яғни θ температура мен θ еріткіште формальды түрде идеал

ерітінділердің заңына бағынады. Бірақ әрбір жүйе үшін бұл жағдай тек белгілі бір температурада ғана сақталады (6.3-кесте). Сондықтан мұндай ерітінділерді псевдоидеал (жалған идеал) ерітінділер деген жөн.

6.3-кесте. Кейбір полимер-еріткіш жүйелердің θ температурасы

Полимер	Еріткіш	Температура, °C
Полиакрил қышқылы	Диоксан-1,4	60
1,4-цис-Полибутадиен	Изобутилацетат	20,5
Поливинилацетат	3- Гептанол	29
Поливинилхлорид	Диметилформамид Тетрагидрофуран: су (89,4:10,6 көлем %)	36,5
		31,5
Полистирол	Циклогексан Толуол: метанол (75,2:24,86 көлем %) бутанол: изопропанол (85,7:14,3 көлем %)	34
		34
		23
Полиметилтетакрилат	Ацетонитрил 3-Гептанон	27,6
		33,7
Полиизобутилен	Бензол	24
Полиэтиленоксид	0,45М судағы ерітінді	35
Полидиметилсилоксан	Бромциклогексан Тетралин	28
		28

Флори-Хаггинс анықтамасы бойынша θ температурада $\Delta G = 0$.

$$T_{\theta} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (6.28)$$

Демек, θ температурада $\pi = cRT$, яғни θ жағдайдағы ерітінділерге осмос қысымының теңдеуін қолдануға болады.

6.5 Полимер ерітінділерінің фазалық тепе-теңдігі

Полимер ерітінділері – термодинамикалық тұрақты, тепе-теңдіктегі гомогенді жүйе. Тепе-теңдік күйдегі көп фазалы бірнеше компонентті кез келген жүйе Гиббстің фазалар ережесіне бағынады.

$$C = k - \phi + 2, \quad (6.29)$$

мұндағы ϕ – фазалар саны; k – жүйедегі компоненттер саны; c – оның еркіндік дәрежесі.

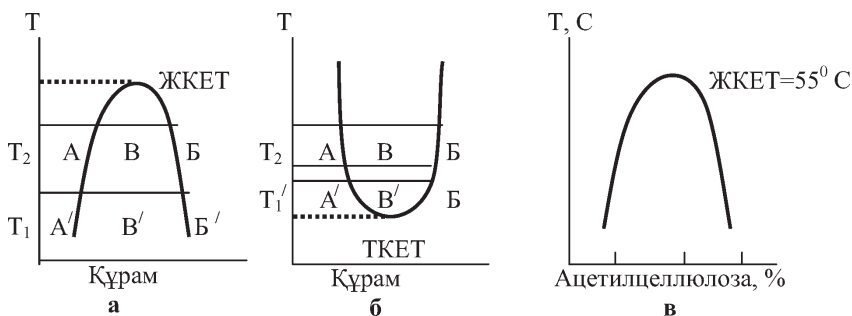
Еркіндік дәреже C жүйедегі санын өзгертпей, яғни жүйедегі тепе-теңдікті сақтай отырып өзгертуге болатын тепе-теңдік факторларының (қысым, температура, концентрация және т.б) санын көрсетеді. Еркіндік дәрежесі 0, 1, 2, 3-ке тең болуына байланысты жүйе сәйкесінше нөл, бір, екі, үш нұсқалы болып есептеледі.

Әдетте, қысым конденсацияланған жүйелердің қасиетіне онша әсер етпейді, сондықтан қысымды тұрақты деп алып, фазалар ережесінің теңдеуін былай жазады:

$$C = k - \phi + 1$$

Бұл теңдеу бойынша екі компонентті бір фазалы жүйенің екі еркіндік дәрежесі бар, яғни жүйенің күйі температура мен компоненттерінің бірінің концентрациясымен анықталады. Екі фазалық ($\phi = 2$) екі компонентті жүйенің тек бір еркіндік дәрежесі болады. Демек, температура өзгергенде, екі фазаның концентрациясы да өзгереді. Екі компонентті жүйе не ерітінділер температураға байланысты бір фазалы гомогенді болуы немесе болмаса екі фазаға бөлініп, қабаттануы мүмкін. Ерітіндінің қабаттана бастаған температурасын фазалық қабаттану температурасы немесе фазалық бөліну температурасы (T_{ϕ}) дейді. Фазалық бөліну температурасының ерітіндінің құрамына тәуелділігі өзара араласу қисығымен – бір фазалы ерітінділерді екі фазалы ерітінділерден бөлетін шекаралық қисықпен өрнектеледі (6.9 а-сурет). Бұл қисық *бинодаль* деп аталады. Компоненттердің құрамына тәуелсіз бір - бірінде шексіз ери бастайтын температурасын критикалық еру температурасы не критикалық қабаттану температурасы T_c дейді.

Екі фазалы жүйелердің бірігуі температураны жоғарылатқанда (6.9 а- сурет) немесе температураны салқындатқанда (6.9 б-сурет) болады. Соған сәйкес жүйені жоғары критикалық еру температурасы және төмен критикалық еру температурасы бар деп атайды.



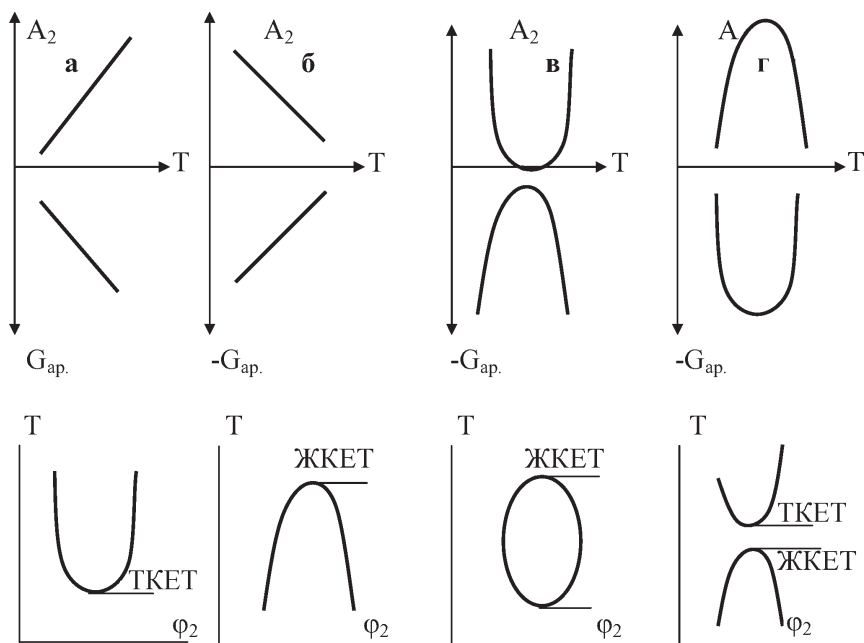
6.9-сурет. Күй диаграммалары: а-жоғары критикалық еру температурасы бар сұйық-сұйық жүйе; б-төменгі критикалық еру температурасы бар сұйық-сұйық жүйе; в-ацетилцеллюлоза-хлороформ жүйесі

Көпшілік полимерлер төмен молекулалық сұйықтарда белгілі бір температура аралығында ғана шексіз ериді (толық араласу). Бұл температура аралығынан тыс компоненттердің өзара ерігіштігі шектеледі де (жартылай араласу), ерітіндінің әр фазасы бір компоненттің екіншісіндегі қаныққан ерітіндісін береді. Төмен молекулалық заттар ерітіндісінен өзгеше полимер ерітінділері фазалық бөлінгенде, өте ісінген тұнба түзіледі. Бұл тұнбада полимерге қарағанда еріткіш көбірек болады. Полимер ерітінділерінің тағы бір ерекшелігі – оның құрамында еріген заттың онша көп бола алмауы, себебі полимердің ерігіштігі аз болғандықтан ерітінді тез қанығады. Сондықтан критикалық еру температурасы ерітіндінің біршама төмен концентрациясында байқалады (6.9 в-сурет).

Полимер ерітінділеріне де бірнеше фазалық диаграммалар тән. Критикалық еру температурасының типі еріткіштің полимерге деген термодинамикалық ынтықтығы температураға сәйкес қалай өзгеретініне байланысты. Мұндай тәуелділік сызбанұсқа түрінде 6.10-суретте келтірілген. Егер екінші вириальды коэффициент A_2 және

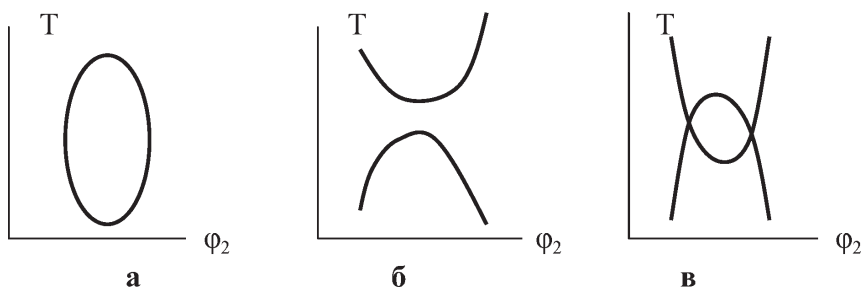
ΔG_{ap} теріс мәні температура төмендегенде кеміп тұрса, яғни еріткіш нашарлай берсе, онда жүйе салқындағанда қабаттанады деуге болады. Мұндай фазалық диаграммада жоғары критикалық еру температурасы (ЖКЕТ) байқалады (6.10 а-сурет). Үдеріс эндотермиялық, энтропияның өсуі арқылы жүреді ($\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$).

Температура артқанда A_2 абсолют мәні төмендейтін болса, онда жүйе қызғанда қабаттануы керек, яғни қабаттану қисығы төменгі критикалық еру температурасы (ТКЕТ) арқылы өтеді (6.10 б-сурет). Бұл кезде ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$), яғни үдеріс экзотермиялық, энтропия бұл



6.10-сурет. Екінші вириальды коэффициент пен ΔG_{ap} температураға байланысты өзгеруі және критикалық еру температурасы түрлері

кезде төмендейді. Энтропияның төмендеуіне екі фактор әсер етуі мүмкін. Біріншіден, ТКЕТ бар фазалық диаграмма араларында күшті сутектік байланыс бар компоненттерге тән. Мұндай компоненттердің мысалына өзара сутектік байланыс түзетін целлюлоза нитраты мен этил спиртін алуға болады. Бұл жүйенің күй диаграммасындағы ТКЕТ еріткіштің қайнау температурасынан төмен температура да жатады. Екінші типті ТКЕТ компоненттерінің термиялық ұлғаю коэффициенттерінің айырмашылығы өте үлкен ерітінділерге тән. Мұндай жүйелерді қыздырғанда, еріткіш молекулалары да, полимер макромолекулалары да бір-бірімен ассоциацияланады да, әр компоненттің өзара байланысы күшейіп, ерітінді қабаттанып кетеді. Мысалы, полиэтиленоксид-су, метилцеллюлоза-су және т.б. жүйелер. Кейбір ерітінділердің фазалық диаграммасында ЖКЕТ, ТКЕТ да болуы мүмкін және компоненттердің табиғатына қарай ерігіштік қисығының түрі де әр түрлі болады (6.10 в,г-сурет). Мысалы, полистиролдың циклогександағы, циклопентандағы, этилбензолдағы, полипропиленоксидтің, поливинил спиртінің судағы ерітінділерінің ерігіштік қисықтары тұйық контурмен сипатталады (6.11 а-сурет).



6.11-сурет. Аморфты полимер-еріткіш жүйесінің жіктелу қисықтары (полимердің ерітіндідегі массалық үлесі)

Мұндай жүйелерде ТКЕТ < ЖКЕТ және ТКЕТ еріткіштің қайнау температурасынан төмен жатады. Ал полиэтилен-алкандар, полистирол-циклогексан сияқты химиялық құрамы жағынан бір-біріне жақын, бірақ өлшемдерінің айырмашылығы өте үлкен жүйелер үшін ТКЕТ > ЖКЕТ (6.11 б-сурет).

Кейбір полимер ерітінділерінің мұндай фазалар диаграммасы бір-бірімен қиылысып кетеді де, критикалық температура байқалмайды (6.11 в-сурет). Екі бірдей критикалық температура байқалатын жүйелерде температураға байланысты еріткіштің термодинамикалық сапасы өзгереді де, оған екі Θ температура сай келеді. Еріткіштің термодинамикалық сапасын көрсететін A_2 мәнінің температураға тәуелділігі максимум арқылы өтеді. Алынған еріткіш осы полимерге жақсы болып есептелетін Θ , мен Θ_2 - нің аралығында жүйе бір фазалы болады, бұл жерде идеал ерітіндіден теріс ауытқу байқалады. Осы Θ мен Θ_2 - нің сырт жағында еріткіш нашар болып есептеледі де, идеалдыктан ауытқу оң болады.

Полимердің критикалық еру температурасы оның полимерлену дәрежесіне байланысты. Молекулалық масса артқан сайын ЖКЕТ өседі, ал ТКЕТ төмендейді. Сондықтан молекулалық массасы бірдей полимерлердің критикалық температураларын еріткіш сапасының өлшемі ретінде алуға болады. Неғұрлым ЖКЕТ төмен және ТКЕТ жоғары болса, еріткіш соғұрлым жақсы болады, яғни ерітіндінің гомогенді аймағы жоғарырақ болады.

6.6 Полимерлердің сұйытылған ерітінділері

Полимерді еріткішке қосқанда жүйенің тұтқырлығы күрт өседі. Полимердің сұйытылған ерітінділерінің тұтқырлығы еріткіштің тұтқырлығынан 10-20 есе артық. Мұндай ерітінділердің тұтқырлығын

түтікті (капиллярлы) вискозиметрмен анықтайды. Сұйық диаметрі x капилляр арқылы аққанда жылдамдық градиентімен dv/dx сипатталады. Бұған себеп капиллярдың қабырғасына жанасқан сұйық қабаты қозғалыссыз қалады, ал капиллярдың ортасына қарай жылжу жылдамдығы ортада да, нақ ортасында жылдамдық максимал шамаға жетеді. Сұйықтықтың осылай ламинар ағысы Ньютон заңымен анықталады:

$$F = -\eta S \frac{dv}{dx}, \quad (6.31)$$

мұндағы, F – сұйық қабатының үйкеліс күші; S – сұйық қабаттарының жанасу бетінің ауданы; η – тұтқырлық коэффициенті немесе тұтқырлық деп аталады. Теңдеудің оң жағындағы минус таңба үйкеліс күші жылжу бағытына кері екенін көрсетеді.

Орташа молекулалық массаны анықтау үшін тұтқырлық коэффициентінің абсолют мәнін емес, салыстырмалы тұтқырлық деген мәнді пайдаланады:

$$\eta_{сал} = \frac{\eta_{ерітінді}}{\eta_{еріткіш}}, \quad (6.32)$$

немесе сол бір вискозиметр үшін нақты бірдей жағдайлардағы мәнін пайдаланады:

$$\eta_{сал} = \frac{\tau \cdot d}{\tau_0 d_0}, \quad (6.33)$$

мұнда τ_0 және τ – ерітінді мен еріткіштің түтіктен ағып өтетін уақыты, d , d_0 – ерітінді мен еріткіштің тығыздықтары. Егер өте сұйытылған ерітінділер үшін $d = d_0$ болса, онда $\eta_{сал} = \tau/\tau_0$.

Полимер ерігендегі тұтқырлықтың өсуінің, еріткіштің тұтқырлығына қатынасы *меншікті тұтқырлық* деп аталады:

$$\eta_{мен} = \frac{\eta_{ерітінді} - \eta_{еріткіш}}{\eta_{еріткіш}} = \eta_{сал} - 1 \quad (6.34)$$

Меншікті тұтқырлықтың еріткіштегі полимердің концентрациясына қатынасы *келтірілген тұтқырлық* $\eta_{кел}$ деп аталады. Полимер концентрациясын C деп белгілейік:

$$\eta_{кел} = \frac{\eta_{мен}}{C}; \quad (6.35)$$

Концентрация өскен сайын сұйытылған ерітінділердің меншікті,

салыстырмалы және келтірілген тұтқырлықтары өседі. $\frac{\eta_{мен}}{C} = f(c)$

қатынасы сұйытылған ерітінділерде түзу сызықпен көрсетіліп, мына теңдікпен өрнектеледі:

$$\frac{\eta_{мен}}{C} = a_1 + a_2 c, \quad (6.36)$$

мұнда a_1 – түзумен ордината осінде қиылған кесінді, a_2 – түзудің түсу бұрышының тангенсі.

Егер $c \rightarrow 0$, онда $a_1 = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{мен}}{C} \right)$. Бұл концентрацияға тәуелсіз шама,

келтірілген тұтқырлықтың шекті мәні, оны сипаттамалық тұтқырлық деп атайды:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{мен}}{C} \right) \quad (6.37)$$

Сипаттамалық тұтқырлықты сұйытылған ерітінділердің бірнеше концентрациясының салыстырмалы тұтқырлығынан анықтайды. Содан кейін меншікті және келтірілген тұтқырлықтарды есептеп, мына қатынастың $\frac{\eta_{мен}}{C} = f(c)$ графигін тұрғызады.

Алынған түзудің нөлдік концентрацияға экстрополяциясынан $[\eta]$ мәнін табады (6.12-сурет).

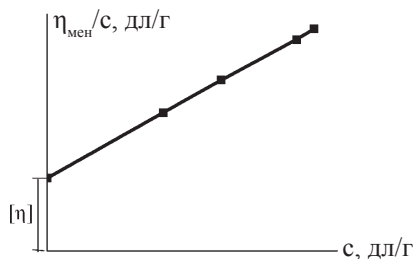
Сипаттамалық тұтқырлық пен молекулалық массаның арасындағы тәуелділік Марк-Кун-Хаувинк теңдеуімен анықталады:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (6.38)$$

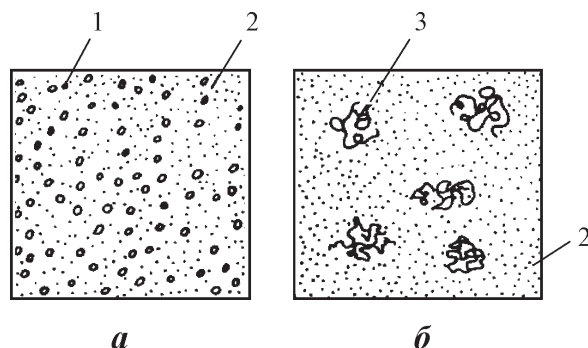
мұнда K – полимердің және еріткіштің табиғатына, температураға тәуелді константа, α – макромолекуланың ерітіндідегі конформациясымен анықталатын көрсеткіш.

Сұйытылған деп полимердің тізбекті молекулалары іс жүзінде бір-бірімен әрекеттеспейтін ерітіндіні айтады. Сұйытылған ерітінділерде макромолекулалар бір-бірінен өзінің геометриялық мөлшерінен артық белгілі бір τ қашықтықта орналасады (6.13-сурет).

Мұндай ерітінділерде макромолекула бөліктері біркелкі жатпайды. Ерітіндінің бір бөлігі таза еріткіштен тұрса, екінші жерінде еріткіште ісінген полимер шумақтары жатады. Осы шумақтағы макромолекула



6.12-сурет. Полистиролдың бензолдағы ерітіндісінің тұтқырлығының оның концентрациясына тәуелділігі



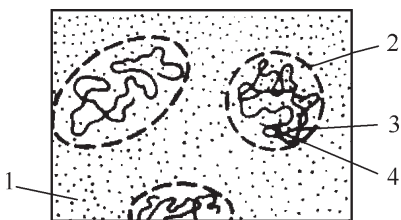
6.13- сурет. Еріген заттың және еріткіш молекулаларының сұйытылған ерітіндідегі сызбанұсқа түріндегі бейнесі. а-төменмолекулалық зат; б-полимер; 1-еріген заттың молекуласы; 2-еріткіштің молекуласы; 3-полимер молекуласының статистикалық шумағы

сегменттері әдетте бір-біріне жанаспайтын аймақ құрып, не бір координациялық гидродинамикалық сфера түзіп қалыптасады (6.14-сурет). Координациялық сфералар бір-бірінен алшақ орналасады.

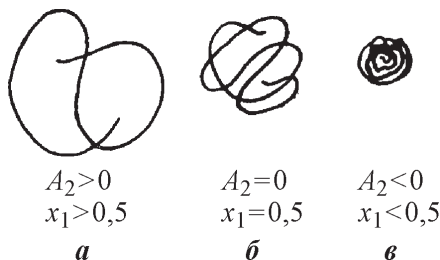
Полимердің концентрациясы координациялық сфераның ішінде аз-ақ, бірақ ерітіндінің орташа концентрациясынан жоғары болады. Демек, бір макромолекуланың алатын көлемінің екінші макромолекуланың көлеміне ешқандай әсері болмайды. Осындай бір-біріне әсер етпейтіндей оқшау орналасқан макромолекулалардың көлемі *макромолекулалардың оқшауланған көлемі* (β) деп аталады.

Макромолекуланың оқшауланған көлемі оның физикалық көлеміне тең емес. Ол бөлшектердің пішіні мен полимер-полимер және полимер-еріткіш әрекеттестігінің шамасымен (еркін энергиясымен) анықталады. θ - еріткіште буынаралық әрекеттесу болмайды, оның орнына буындар мен еріткіш молекулаларының әрекеттесу қалыптасады. Макромолекулалардың, олардың ешқандай өзара байланысын болдырмайтын θ еріткіштегі мөлшерін макромолекуланың *ұйытқымаған* мөлшері дейді (6.15-сурет).

Ұйытқымаған макромолекула статикалық шумақ түрінде болады. Егер сұйытылған ерітінді θ жағдайда болса, (яғни $T=\theta$, $A_2=0$) макромолекуланың оқшауланған көлемі нөлге тең ($\beta=0$). Полимерлердің еріткішпен термодинамикалық әрекеттесу неғұрлым күшті болса, яғни, A_2 мәні неғұрлым жоғары болса, макромолекула соғұрлым көбірек «ісінеді», демек оқшауланған көлем үлкенірек болады ($\beta > 0$). Сонымен, макромолекулалардың оқшауланған көлемі сұйытылған ерітіндінің энергетикалық сипаттамасы. Ол температураға, полимердің молекулалық массасына, полимер



6.14 сурет. Полимердің сұйытылған ерітіндісі. 1-еркін еріткіш; 2-гидродинамикалық сфера шегі; 3-статистикалық тізбек шумағы; 4-байланысқан еріткіш



6.15-сурет. Иілгіш макромолекуланың жақсы (а), нашар (в) және θ -еріткіштегі (б) сызбанұсқа түріндегі бейнесі

мен еріткіштің табиғатына байланысты. Полимерлі шумақтардың мөлшерін әдетте макромолекуланың центрінен тізбек ұштарының

орташа квадраттық қашықтығымен $(\bar{h}^2)^{1/2}$ немесе макромолекула массасының центрінен оның кез келген буынына дейінгі орташа қашықтықты көрсететін *орташа квадраттық, инерция радиусымен*

$(\bar{R}_d^2)^{1/2}$ сипаттайды. θ еріткіштегі ұйытқымаған полимерлі шумақтың мөлшері $(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}$ тек тізбектің химиялық құрылысы мен полимерлену дәрежесіне ғана байланысты. Макромолекуламен әрекеттесе алатын жақсы еріткіште оның мөлшері α рет өзгереді, яғни

$$\alpha = (\bar{h}^2)^{1/2} / (\bar{h}_\theta^2)^{1/2} \quad (6.40)$$

мұндағы α – макромолекуланың *ісіну коэффициенті*.

Макромолекулалардың мөлшері полимер ерітіндісінің тұтқырлығына тікелей әсер етеді, ал тұтқырлық еріткіштің сапасына қарай өзгеріп тұрады. $(h_\theta^2)^{1/2}$ пен θ жағдайдағы полимер ерітіндісінің сипаттамалық тұтқырлығы Флори-Фокс формуласымен өрнектеледі:

$$(\eta_\theta) = \Phi_0 \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} \quad (6.40)$$

мұндағы M – полимердің молекулалық массасы, Φ_0 – барлық полимер үшін тұрақты универсал вискозиметрлік константа. (η_θ) қандай бірлікпен (мл/г не дл/г) берілгеніне қарай Φ_0 сәйкес $2,84 \cdot 10^{23}$ не $2,84 \cdot 10^{21}$ тең болады. Идеал емес ерітінділерде шумақтың мөлшері θ

еріткіштегіден α рет артық. Сондықтан жақсы еріткіштерде Флори-Фокс теңдеуін былай келтіруге болады:

$$[\eta] = \Phi_0 \alpha^3 (\bar{h}_\theta^2)^{3/2} \quad (6.41)$$

мұндағы Φ_0 мәні еріткіштің табиғатына тәуелді емес деп есептеп, (бірақ, әдетте, еріткіштің сапасы артқан сайын Φ_0 аздап төмендейді), (6.41) теңдеуді (6.40) теңдеуге бөлу арқылы макромолекуланың ісіну коэффициентін табуға болады:

$$\alpha = ([\eta] / [\eta_\theta])^{1/3} \quad (6.42)$$

Макромолекуланың θ еріткіштегі мөлшерін оның молекулалық массасы арқылы өрнектеп:

$$h_a^2 = Zb^2 = Mb^2 / M_c \quad (6.43)$$

мұндағы M_c – сегменттің молекулалық массасы, (6.43)-ты (6.40) теңдеуіне қойса, θ - жағдайдағы сипаттамалық тұтқырлық пен полимердің молекулалық массасының арасындағы байланысты алуға болады:

$$[\eta_\theta] = \Phi \frac{1}{M} \left(\frac{M}{M_c} b^2 \right)^{3/2} = K_\theta M^{1/2} \quad (6.44)$$

Осыдан (6.41) және (6.43) теңдеулерін біріктірсе, кез-келген еріткіш үшін

$$[\eta] = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{h}_\theta^2)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{b^3}{M_c^{3/2}} \cdot \alpha^3 \cdot M^{1/2} = KM^a \quad (6.45)$$

Бұл – полимердің молекулалық массасын табатын жоғарыда қарастырылған Марк-Кун-Хаувинк теңдеуі. Бұл – теңдеу көптеген полимерлерді сипаттауға мүмкіндік беретін сұйытылған полимер ерітіндісінің негізгі вискозиметриялық теңдеуі, A -ның мәні полимер мен еріткіштің табиғатына байланысты 10^2 - 10^5 тең болады α берілген еріткіштегі макромолекуланың пішінін сипаттайды. Идеал ерітінділердегі сызықты полимерлер үшін $a=0,5$. Шумақ тәріздес макромолекулалар үшін $a=0,5$ пен $0,8$ аралығында жатады ($0,5 < a < 0,8$). Еріткіштің сапасы артқан сайын a -ның мәні $0,5$ -тен аса түседі. Иілгіш тізбекті макромолекулалар үшін нашар еріткіштерде a $0,5$ - $0,6$, ал жақсы еріткіштерде $a = 0,6$ - $0,8$. Өте тармақталған полимер ерітінділері $a < 0,5$ шама береді.

(6.45) теңдеуі арқылы полимердің молекулалық массасын есептеу үшін алдын-ала K және α константаларының мәндерін білу керек. Сондықтан вискозиметрлік әдіспен анықталған молекулалық масса

салыстырмалы болып келеді. Бұл константаларды табу үшін Марк-Кун-Хаувинк тендеуін логарифмдік түрде келтіреміз:

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M$$

Бұл – координаталары $\lg[\eta]$ – $a \lg M$ болатын түзу сызықтың математикалық өрнегі. Түзудің ордината осін кескендегі кесіндісінен K , ал еңкею бұрышының $\operatorname{tg} \alpha = a$ мәндерін табамыз.

Қорыта айтқанда, вискозиметрлік өлшеулер макромолекулалардың иілу дәрежесін, пішінін және мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді.

Кейбір полимер-еріткіш жүйелер үшін K мен a мәндері 6.4- кестеде келтірілген.

6.4- кесте. $[\eta] = KM^a$ тендеуіндегі K мен a константаларының мәндері (полимердің ерітіндідегі концентрациясы-г/дл)

Полимер	Еріткіш	$K \cdot 10^4$	a	$T, ^\circ\text{C}$
Полиэтилен	1-Хлорнафталин	5,55	0,684	130
	1,2,4-трихлорбензол	3,92	0,725	130
Полипропилен	Декалин	7,40	0,64	135
Полиметилакрилат	Ацетон	0,56	0,75	25
Поливинилхлорид	Циклогексанон	1,37	0,78	25
Поливинил спирті	Су	2,00	0,77	25
Полистирол	Бензол	1,15	0,73	30
Полиоксиэтилен	Тетрахлорметан	6,20	0,64	25
Целлюлоза ацетаты	Ацетон	1,60	0,82	25
Полидиметилсилоксан	Бензол	1,29	0,68	25
Поливинилацетат	Ацетон	1,90	0,66	25
Полиметилметакрилат	Бензол	2,25	0,635	35

Ерітіндінің концентрациясы артқан сайын молекулааралық гидро-және термодинамикалық әрекеттестік пайда болып, ассоциаттардың, құрылымдық торлардың түзілуіне мүмкіндік туады. Мұндайда ерітіндінің тұтқырлығы концентрация бойынша дәрежелік қатарға жіктеледі:

$$\eta_{\text{мен}} / c = [\eta](1 + k'c[\eta] + k_2c^2[\eta]^2 + \dots) \quad (6.46)$$

Концентрациясы төмен, яғни сұйытылған ерітінділерде $(c \cdot [\eta]) \leq 1$ (6.46) теңдеудегі соңғы қосылғыштарды ескермейді. Демек, келтірілген тұтқырлықтың концентрацияға тәуелділігін Хаггинс теңдеуі анықтайды:

$$\frac{\eta_{\text{мен}}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c,$$

мұндағы k' – полимер мен еріткіштің өзара әрекеттесуіне тәуелді Хаггинс константасы. Бұл константаны $(\eta_{\text{мен}}/c) = f(c)$ тәуелділігінің графигінен табады. Түзудің ордината осіне түйіскен кесінді $[\eta]$ шамасын көрсетеді, ал түсу бұрышының тангенсінен k' табады ($\text{tg} \alpha = k' [\eta]^2$). k' пайдаланылған еріткіштің термодинамикалық сапасын сипаттайды. Еріткіштің сапасы төмен болғанда, макромолекулалық шумақтар сығымдалады. Олай болса $[\eta]$ мәні төмендейді, ал Хаггинс константасы жоғарылайды. Жақсы еріткіштер үшін $k' = 0,2-0,3$; θ еріткіштерде $k' = 0,5$ дейін артады. k' полимердің молекулалық массасына тәуелді емес.

Сипаттамалық тұтқырлық оқшауланған макромолекуланың қимылын білдіреді. Ол макромолекуланың мөлшеріне, еріткіштің табиғатына және температураға тәуелді. Жақсы еріткіштерде макромолекулалық шумақтар ісінеді, соның нәтижесінде тұтқырлық артады. ЖКЕТ жүйелерде температураны жоғарылатқанда, еріткіштің сапасы артады да тұтқырлық өседі; ТКЕТ жүйелерде температураны жоғарылатқанда, еріткіштің сапасы керісінше нашарлайды, ал полимер ерітіндісінің тұтқырлығы төмендейді.

Сондықтан полимердің тұтқырлығын әр түрлі еріткіштерде өлшеу арқылы еріткіштің сапасын анықтауға болады. Тәжірибе жүзінде әртүрлі еріткіштерде өлшенген иілгіш тізбекті полимерлер үшін $[\eta]$ мәні мен екінші вириальды коэффициенттің арасында белгілі бір тәуелділік бар екені көрсетілген. A_2 мәні артқан сайын $[\eta]$ да өседі. Сонда $[\eta]$ өсуіне қарай сол полимерге алынған еріткіштің сапасы да артады деуге болады. Кригбаумның жартылай эмпирикалық теңдеуі бойынша бұл байланыс былай өрнектеледі:

$$[\eta] = [\eta]_{\theta} + 0.50 A_2 M,$$

мұндағы $[\eta]_{\theta}$ – θ еріткіште өлшенген сипаттамалық тұтқырлық. Неғұрлым A_2 мәні үлкен болса, соғұрлым $[\eta]$ мәні де үлкен екені теңдеуден көрініп тұр.

Иілгіш тізбекті полимерлер үшін Стокмайер-Фиксман теңдеуі де жақсы нәтижелер береді:

$$[\eta] = K_0 M^{\frac{1}{2}} + 0.51 \Phi_0 B M$$

мұндағы K_0 – θ еріткіште анықталатын тұрақты, M – полимердің молекулалық массасы. Φ_0 – универсал вискозиметр тұрақты, B – әрекеттесу параметрі χ – мен байланысты шама. Ол мына теңдікпен анықталады:

$$B = V_{\text{мен}}^2 (1 - 2\chi_1) / \bar{V}_1 N_A,$$

мұндағы $V_{\text{мен}}$ – полимердің меншікті көлемі; $\bar{V}$ – еріткіштің парциалдық мольдік көлемі; N_A – Авогадро саны.

Стокмайер-Фиксман теңдеуін былай да жазуға болады:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_0 + 0.51 \Phi_0 B \sqrt{M}$$

Егер $[\eta] / \sqrt{M} = f(\sqrt{M})$ тәуелділігінің графигінен алынған түзудің ордината осін кесетін кесіндіден K_0 , ал түсу бұрышынан B , ал одан χ табуға болады.

Сонымен, полимер мен еріткіштің әрекеттесу параметрін және екінші вириальды коэффициентті A_2 сипаттамалық тұтқырлықты өлшеу арқылы табуға болады.

Сипаттамалық тұтқырлықты сұйытылған ерітінділерден концентрлі ерітіндіге өтуде белгі есебінде қолдануға болады.

Вискозиметрлік өлшеулер үшін сұйытылған деп есептелетін ерітінділердің концентрациясы $c \cdot [\eta] \leq 1$ талабын қанағаттандыру керек. Мұндай концентрацияларда молекулааралық әрекеттесу елеу-

сіз болады да, оның әсерін $\frac{\eta_{\text{мен}}}{c} = f(c)$ тәуелділігін $c \rightarrow 0$ мәніне экстраполяциялау арқылы мүлде жоюға болады.

Егер $c \cdot [\eta] \approx 1$ болса, ерітінді жартылай сұйытылған, ал $c \cdot [\eta] > 1$ концентрлі деп аталады.

6.7 Полимерлердің концентрлі ерітінділері

Концентрлі ерітінді деп еріген заттың молекулалары бір-бірімен байланыса алатын ерітіндіні айтады. Мұндай молекулааралық байланыстың нәтижесінде полимер ерітіндісінің тұтқырлығы таза еріткіштің тұтқырлығынан біршама жоғары болады. Ферридің

анықтамасы бойынша концентрлі ерітінді деп салыстырмалы тұтқырлығы кем дегенде 100-ге жететін ерітіндіні айтады.

Концентрлі полимердің төменгі шегі ұзын қатты тізбектер үшін пайыздың оннан бір бөлігіне, ал иілгіш тізбек үшін 10%-ға дейін жетуі мүмкін.

Бірақ, сұйытылған және концентрлі ерітінділер тек оның концентрациясымен сипатталмайды. Мұнда макромолекуланың мөлшері, молекулааралық берік байланыс жасай алатын топтардың болуы, полимер мен еріткіштің бір-бірімен ерекше байланыса алуы, алынатын жүйенің релаксациялық қасиеттері және т. б. факторлар да әсер етеді.

Полимерлердің молекулалық массасы өскен сайын ерітіндінің тұтқырлығы артады да, концентрлі деп есептеуге болатын шек төмендейді.

Полимер ерітіндісінің концентрациясы артқанда, оның тұтқырлығы күрт өсіп, құрамындағы еріткіштің мөлшері азайғанда, полимердің өз тұтқырлығына жақындайды. Мұнда еріткіштің табиғатының да маңызы зор. Оның әсері молекула тізбегінің қатаңдығына тура байланысты. Ерітіндідегі полимердің үлесі артқан сайын, үлкен молекулалардың арасындағы қашықтық кемиді, олардың ретсіз қозғалысының нәтижесінде бір-бірімен соқтығысу мүмкіндігі артып, ассоциацияланады. Осының арқасында қарапайым молекуладан ірі құрылымдар түзіліп, молекулааралық торлар пайда болады. Полимерлер ерітіндісінің концентрациясының артуының салдарынан макромолекулалардың бір-бірімен байланысы күшейіп, олардың қозғалысы қиындайды.

Концентрлі ерітінділер Ньютон және Пуазейль заңдарына бағынбайды. Ньютон заңынан $\delta = \eta \frac{dv}{dt}$ ауытқу жылжу кернеуі өскен сайын тұтқырлықтың кемуінен болады, былайша айтқанда кернеу мен жылдамдық градиентінің арасында тура пропорциялық байланыс сақталмайды. Мұндай ерітінділер үшін $\lg \eta$ мен $\lg M$ арасындағы байланыс сынық сызық арқылы көрсетіледі.

Пуазейль заңына $\left(V = \pi r^4 \frac{\Delta P L}{8 \eta l} \right)$ бағынбайды дейтініміз, капил-

лярдың ішінен өтетін концентрлі ерітіндінің мөлшері сырттан берілген қысымға пропорционал емес, одан тезірек артып отырады. Мұндай аномальды құбылыс концентрлі ерітіндіде пайда болатын торлы құрылымдардың сұйықтың қозғалысына кедергі жасауынан болады. Қысым не кернеу артқан сайын мұндай торлы құрылымдар

біртіндеп бұзылып, сұйықтың тұтқырлығы кемиді де, оның түтіктен өту жылдамдығы төмендейді. Сонымен қатар, макромолекулалар сұйықтың ағу бағытына қарай бұрылып, қозғалу кедергісін азайтады.

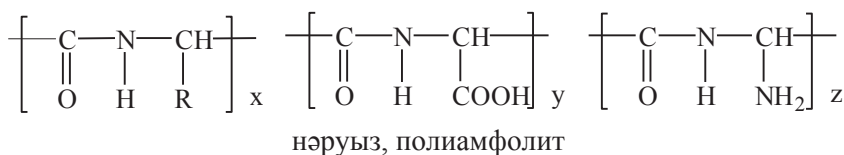
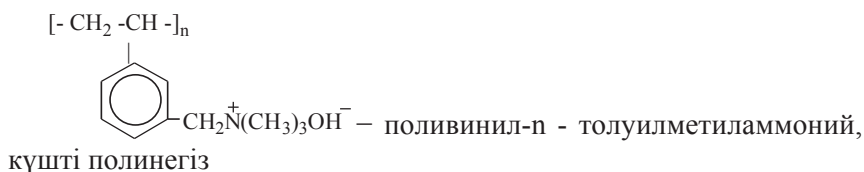
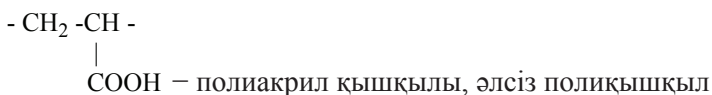
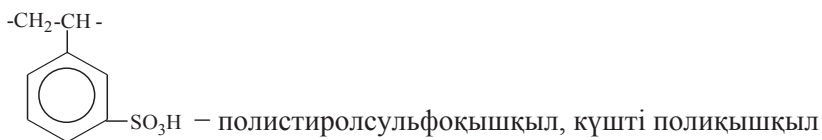
Сұйықтың ағуына келтіретін қосалқы кедергіден не басқа себептерден туатын қосымша тұтқырлық *құрылымдық тұтқырлық* ($\eta_{\text{құр}}$) деп аталады.

Сонда концентрлі ерітіндінің тұтқырлығы ламинар ағысынан туатын Ньютон және Пуазейль заңдарына бағынатын нормаль тұтқырлық (η_n) және құрылымдық тұтқырлықтың қосындысынан тұрады, яғни $\eta = \eta_n + \eta_{\text{құр}}$. Соңғы қосынды негізінен температураның төмендеуіне немесе концентрацияның өсуіне байланысты пайда болады. Себебі, бұл кезде қыздырудың не сұйылтудың нәтижесінде үлкен молекулалардың жылдамдығының артуынан жартылай немесе толығымен бұзылған құрылымдар қайта пайда бола бастайды. Құрылымдардың түзілуі және жойылуы үшін біршама уақыт керек. Ерітіндіні дайындай салып өлшенген тұтқырлық құрылым пайда болғандағы мәнінен аз. Полимер ерітіндісінен қыздырғандағы алынған тұтқырлық, оны тез салқындатқан кездегі мәнінен кем. Мұны *гистерезис* құбылысы дейді. Онша берік емес ішкі құрылымдарды механикалық жолмен (қозғау, қатты араластыру және т. б.) де бұзуға болады. Сыртқы әсерлерді тоқтатқан соң полимердің табиғатына, ерітіндінің концентрациясына, қоспаның болу-болмауына байланысты жүйенің құрылымы мен тұтқырлығы біршама уақыттан кейін өзінің бастапқы қалпына келеді. Бұл құбылыс *миксотропия* деп аталады.

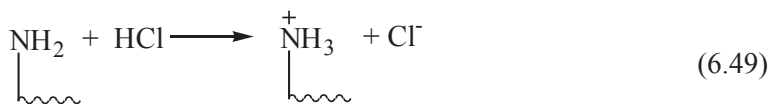
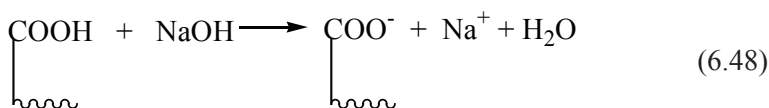
6.8 Полиэлектролиттер ерітінділері

Полиэлектролиттер дегеніміз макромолекуласында иондарға диссоциаланатын ионогенді тобы бар жоғары молекулалық қосылыстар. Ионогендік топтар табиғатына және диссоциациялану дәрежесіне байланысты күшті және әлсіз полиқышқылдар, полинегіздер және полиамфолиттер болып бөлінеді. Полиамфолиттерде негіздік және қышқылдық топтар бар. Көптеген синтетикалық және табиғи полиэлектролиттер белгілі. Табиғи полиэлектролиттердің ішіндегі мыңыздысы - нәруыз. Негізгі тізбектері полипептид — CO — NH — топтарынан тұратын нәруыздар 20 шақты әртүрлі α -амин қышқылдарынан құрылады. Полипептид тізбегіндегі орынбасарлар қышқылдық және негіздік қасиет көрсетеді. Сондықтан

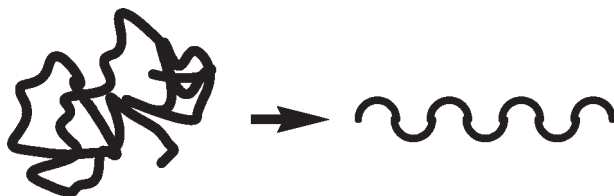
нәруыз полиамфолит болып есептеледі. Кейбір полиэлектролиттердің формулаларын келтірейік:



Ерітінділерінің қасиеттері бойынша полиэлектролиттердің ионданатын тобы жоқ полимерлерден және төмен молекулалық электролиттерден біраз өзгешелігі бар. Бұл өзгешеліктер полииондардың бір-бірімен және қарсы иондармен әрекеттесуінен болады. Зарядтардың әрекеттесуі полиэлектролит ерітінділерінің тұтқырлық қасиеттерін зерттегенде анық байқалады. Желатин (белок) ерітінділері тұтқырлығының ортаның рН мәніне тәуелділігін қарайық (6.16-сурет). рН = 4,7 болғанда, ерітінді тұтқырлығының мәні минимальді болады. Оны изоэлектрлік нүкте (рН₀) дейді. Изоэлектрлік нүктеде амфолит макромолекуласындағы диссоциацияланған қышқылдық және негіздік топтардың саны тең және ерітіндінің тұтқырлығы өте аз. Сондықтан макромолекула зарядтарының қосындысы нөлге тең. Бұл кезде полимер тізбегі жиырылып, кішірейеді. Егер осы ерітіндіге төмен молекулалық электролиттерді (қышқыл немесе негіз) қосса, онда рН өзгеріп, желатинаның диссоциациялану дәрежесі өседі. рН артқанда қышқылдық топтар диссоциацияланады (6.48), рН кемігенде, негіздік топтар диссоциацияланады (6.49).

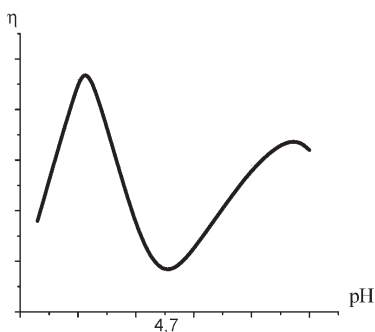


Екі жағдайда да макромолекула конформациялық өзгеріске ұшырайды, яғни тығыз шумақтан жазылған шумаққа айналады. Мұның әсерінен полиэлектролиттердің тұтқырлығы күрт өзгереді. Мысалы, иондану дәрежесі 0,10-0,15 полиметакрил қышқылының конформациясы мынадай болады:

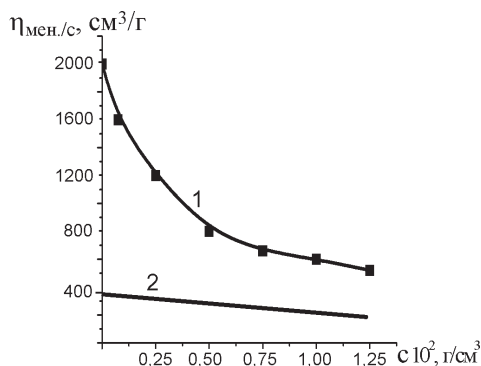


Қышқылдық және негіздік топтардың диссоциациялану дәрежесі шамамен 0,8 жеткенде, ерітіндінің тұтқырлығы рН өзгергенде кеми бастайды. Төмен молекулалық электролиттердің артық мөлшері өзара тебілген электростатикалық нүктелік зарядтарды қалқалап, макромолекулалардың иілуіне, демек, олардың конформациясының өзгеруіне себепші болады.

Полииондар төмен молекулалық қарсы иондармен әрекеттескенде келтірілген тұтқырлықтың полиэлектролит концентрациясына тәуелділігі өзгереді. Зарядсыз полимерлердің келтірілген тұтқырлығы ($\eta >_{\text{кел}}$) тұтқырлықтың шектік мәніне түзу сызық бойымен төмен қарай ұмтылады. Полиэлектролиттің тұтқырлығы (6.17-сурет) полимердің концентрациясы төмендеген сайын өсе береді. Бұл эффектiнiң себебi, ерiтiндi сұйылтылғанда полиионның зарядтары негiзгi тiзбекке химиялық жолмен бекiтiлетiн болғандықтан оның концентрациясы өзгермейдi, ал қарсы иондардың концентрациясы азая бередi, демек, полиион зарядтарын қалқалау дәрежесi де төмендейдi. Зарядтардың электростатикалық тебісуінің артуы нәтижесінде тiзбек жазылып, оның ерiтiндiде алып тұрған көлемi ұлғая бередi. Бұл эффект *полиэлектролиттік ісiну* деп аталады. Бейтарап төмен молекулалық электролит қосу арқылы бұл құбылысты жоюға болады. Полииондардың қарсы иондармен әрекеттесуіне байланысты

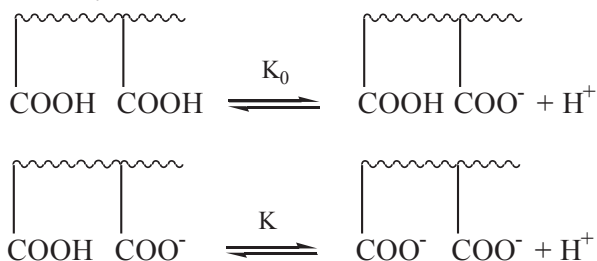


6.16-сурет. Амфотерлік полиэлектролит (желатин) ерітіндісінің тұтқырлығының ортаның рН мәніне тәуелділігі

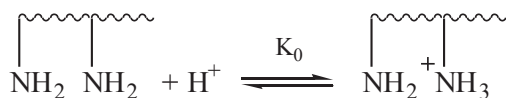


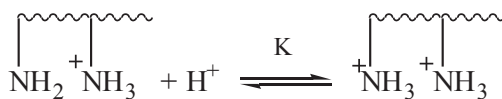
6.17-сурет. Полиэлектролиттің келтірілген тұтқырлығының ерітінді концентрациясына тәуелділігі: 1- поли-4-винил-N-бутилпиридиний -бромидтің судағы ерітіндісі, 2-KBr қосылған сол ерітінді

полиқышқылдар мен полинегіздер төмен молекулалық аналогтарына қарағанда әлсіз электролиттер болып саналады. Мысалы, полиакрил қышқылын титрлегенде сутегі иондарының бөлінуі қиындайды, себебі олардың полианиондарға тартылуы күшейеді. Сондықтан полиқышқылдар титрлеген сайын әлсіз полиэлектролит болып көрінеді, яғни $K_0 > K$



Полинегіздерде негіздік топ протондалған сайын оң зарядталған тізбек сутек иондарын күштірек тебеді, осыдан полимердің қышқылдығы артып, негіздігі азаяды, яғни





Келтірілген мысалдардан мынадай қорытынды шығаруға болады: полиэлектролиттерде өлшенетін диссоциациялану константасы орташаланған мән. Полиэлектролиттерді потенциометрлік титрлеудің үлкен теориялық және практикалық маңызы бар. Оның көмегімен полииондардың электростатикалық сипаттамасын, диссоциациялану константасын есептеуге және ионалмастырғыш есебінде қолданылатын рН аймағын анықтауға болады. Полиқышқылдардың, мысалы, полиэлектролиттердің титрлену ерекшеліктерін қарастырайық. Еріген заттардың концентрациясы өте аз болғанда, термодинамикалық мәндерге олардың активтігін емес, аналитикалық концентрациясын қолдануға болады. Бұл жағдайда карбонил тобының диссоциациялану константасы диссоциацияланған және диссоциацияланбаған топтардың тепе-теңдік концентрацияларымен анықталады:

$$K = \frac{[H^+][COO^-]}{[COOH]} = [H^+] \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (6.50)$$

мұндағы α – диссоциациялану дәрежесі. Логарифмделгеннен кейін

$$pH = pK_a + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (6.51)$$

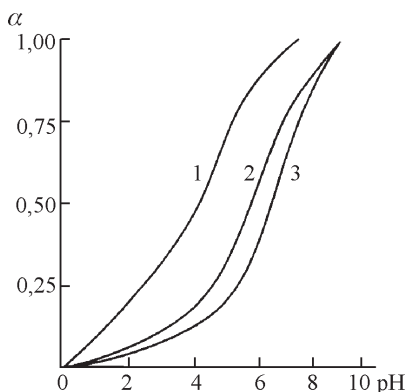
мұндағы $pH = -\lg [H^+]$; $pK_a = -\lg K_a$.

Полиқышқыл үшін полианион мен сутек ионы арасындағы электростатикалық байланысты ескеретін қосымша мүше жазу керек:

$$pH = pK_a^0 + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + 0,43 G_{\text{эл}} / RT \quad (6.52)$$

pK^0 белгілі болса, $G_{\text{эл}}$ мәнін потенциометрлік титрлеу арқылы анықтауға болады, $G_{\text{эл}}$ полиионның молекулалық массасына тәуелді емес, бірақ оның концентрациясына, тізбектің микроқұрылымына және ерітіндідегі төмен молекулалық электролиттердің болуына өте сезімтал. Көп жағдайда $G_{\text{эл}}$ мәні $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ пропорционал екендігі анықталған. Демек, полиэлектролиттердің потенциометрлік титрлеуі мына теңдеумен анықталады:

$$pH = pK^0 + n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (6.53)$$



6.18-сурет. Потенциометрлік титрлеу қисықтары: 1- пропион қышқылының судағы ерітіндісі; 2,3- синдио- және изотактикалық полиакрил қышқылының судағы ерітіндісі

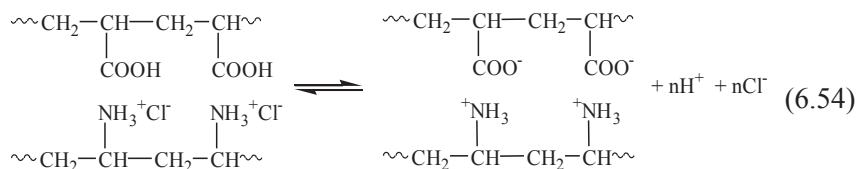
мұнда $n > 1$ және n мәнінің бірден ауытқуы электростатикалық эффект шамасын көрсетеді.

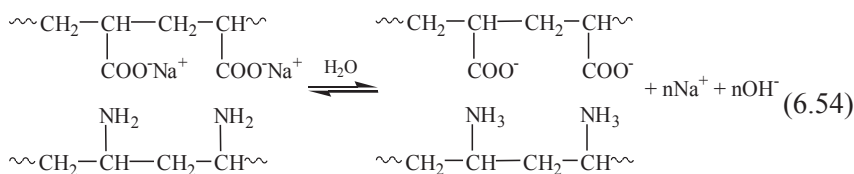
Бұл соңғы өрнек Гендерсон-Гассельбах тендеуі деп аталады. 6.18-суретте стереоретті полиакрил қышқылы мен оның төмен молекулалық аналогы – пропион қышқылының потенциометрлік титрлеу қисықтары көрсетілген.

Суреттен полиакрил қышқылы пропион қышқылымен салыстырғанда әлсіз қышқыл екенін көруге болады. Полиқышқылдардың титрлеу қисықтарының рН мәндері жоғарырақ орналасқан.

Қисықтардың түрі полиэлектролиттердің микроқұрылымына да байланысты. Изотактикалық тізбекте зарядтар жиі орналасқан. Демек, α -ның бірдей мәніне мұндай тізбектің қарсы иондармен электростатикалық байланысы басқа микроқұрылымды тізбекке қарағанда жоғарырақ болады, яғни потенциометрлік титрлеу қисығы жоғары орналасады.

Кооперативтік әрекеттесулер. Қарама-қарсы зарядталған полиэлектролиттердің бір-бірімен кооперативтік (бірлескен) әрекеттесуінен интерполиэлектролиттік комплекстер түзіледі. Реакция әсерінен тепе-теңдік едәуір ығысады. Мысал ретінде полиакрил қышқылы мен поливиниламиннің қышқылдық және сілтілік ортада алмасу реакциясын қарастырайық:

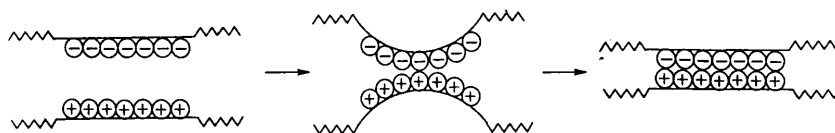




Екі реакцияда да тепе-теңдік оңға ығысқан, яғни полимерлік әлсіз қышқыл төмен молекулалық күшті қышқылды өзінің полимерлік негізді тұзынан бөліп шығады, ал әлсіз полимерлік негіз полимерлік қышқылдың тұзымен әрекеттесіп, сілті түзеді.

Реакциялардың бір өнімі полиэлектролиттік комплекс болып келеді, бастапқы полимерлердің стехиометриялық қатынастары бірдей болғанда және аяқталу реакция дәрежесінің мәні жоғары болғанда, комплекс суда ерімейді.

Бұл реакцияның кооперативтік сипаты төмендегі сызбанұсқада айқын байқалады. Алдымен полииондар кездейсоқ кездесіп, түйісу нүктесі пайда болады, содан соң көрші иондық жұптар да тұз түзу байланысын құрайды:



Түзілетін комплекстің тұрақтылығы әрекеттесуші макромолекулалардың ұзындығына, температураға, еріткіштің табиғатына және ортаның рН-ына байланысты. Мұндай комплекстер әртүрлі биологиялық құрылымдарды тұрақтандыруда рөлі зор.

6.9 Полимерлік гидрогельдер

Полимерлік гельдер деп макромолекулалардың өзара байланысынан түзілген, үш өлшемді аса бағалы қасиеттерге ие жоғары молекулалық қосылыстарды айтады.

Ерітіндіден айырмашылығы гель ақпайды, себебі молекулалар арасында кеңістік торлар болады. Кеңістік торының табиғатына байланысты гельдер екі топқа бөлінеді.

Бірінші текті гельдерде торланған қаңқа химиялық байланыс арқылы түзіледі. Торланған полимерлер ісінгенде, тізбек бөліктері жазылады. Бұл эффект өзінің максимал мәніне ісіну үдерісі тепе-

теңдікке келгенде жетеді. Гельдердің бұл өкілдеріне резенкелердің және ионалмастырғыштардың ісінуі жатады. Торланған қаңқасы әлсіз молекулааралық байланыстармен (Ван-дер-Вальс күштері немесе сутектік байланыстармен) түзілген гельдерді екінші топқа жатқызады. Олардың бұл тобы температураны өзгерткенде немесе жүйеге тұндырғыш қосқанда екі фазаға бөлінеді.

Бірінші топтағы гельдер химиялық, ал екінші топтағылары физикалық деп аталады.

Гельдердің физика-химиялық қасиеттері олардың табиғатына байланысты. Мысалы, бірінші топ гельдерінің қайтымды деформациясы жүздеген пайызға жетеді және энтропиялық табиғаты бар, яғни оның өзгеруі тізбек бөлігінің конформациясының өзгеруіне байланысты.

Гельдердің екінші тобында қайтымды деформация мәні аздау (50-100%) және оның табиғаты энергетикалық болып келеді. Егер гельдерге көп күш жұмсалса және ол күш ұзақ әсер етсе, онда олардың екі тобы да қайтымсыз деформацияға ұшырайды, яғни аққыштық күйге көшеді. Гельдердің бірінші тобы қайтымсыз деформацияға ұшырағанда химиялық байланыстырдың үзіліп, рекомбинацияланудың нәтижесінде жаңа байланыстар түзіледі. Бұл үдерісті *химиялық аққыштық* дейді.

Температураның өзгеруіне байланысты гельдер қайтымды және қайтымсыз болып бөлінеді. Гельдердің екі тобының оптикалық қасиеттері де әртүрлі. Біріншісі мөлдір, екіншісі бұлдыр және жарық шашыратқыш болып келеді.

Гельдердің макромолекулалары өте ұзын болғандықтан олар созылғыштық қасиеті дамыған полимерлік торларды құрайды. Гельдердің басты ерекшелігі еріткіштердің шамадан тыс мөлшерін сіңіре алатынын айттық. Еріткіштің қызметін көбінесе су атқарады, ал суда ісінетін гельдер – гидрогельдер деп аталады

Полимерлік гидрогельдерді алудың негізгі әдістері

1. Гидрофильді мономерлерді (мысалы: акриламидті, гидрокс иалкиметакрилаттарды, акрил қышқылы және оның тұздарын, N-винилпирролидон және т.б.) түзуші агенттермен (этиленгликольдиметакрилат, N, N'- метилен-бисакриламид) радикалдық полимерлеу.

2. Гидрофильді олигомерлерді (мысалы: олигоэтиленгликольдер) немесе полимерлерді торлы полимерлер синтездеу әдістерін қолданып тігу.

3. Жоғарыда келтірілген мономерлерді табиғи полимерлерге (целлюлоза және оның эфирлері, декстран, желатин) жалғау.

4. Полимерлердің химиялық реакциялары арқылы, мысалы, торланған немесе жалғанған полиакрилонитрилды гидролиздеу.

Гельдердің құндылығы оларға тән ерекше екі қасиетіне байланысты:

1. Гельдер еріткіштердің шамадан тыс мөлшерін сіңіре алады, яғни суперабсорбциялық қасиеті бар.

2. Гельдер қоршаған орта жағдайының (температура, рН, иондық күш, электр өрісі, еріткіштің табиғаты және т.б.) әсерінен өзінің көлемін ондаған, жүздеген есе қайтымды өзгерте (ісіну-жиырылу, коллапс-деколлапс) алады.

Гельдердің суда қатты ісіну қабілеті олардың құрылымында ионогенді ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SOOH}$ және т.б.) және полярлы ($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ және т.б.) гидрофильді функционалдық топтардың болуына байланысты. Олар бір жағынан полимердің суға ынтықтылығына жауапты болып, сумен әрекеттесуіне ықпал етсе, екінші жағынан, су ерітінділерінде ионданып, полимер тізбегінде зарядтардың пайда болуына және қарсы иондардың тігілу түйіндері арасындағы кеңістікке босап шығуына әкеледі (6.19-сурет).

Мұнда ионогендік топтар су ерітінділерінде диссоциацияланып, тізбекте зарядталған буындар және еркін қозғалып жүретін кіші молекулалық қарсы иондар түзеді. Қарсы иондар еркін қозғалуы нәтижесінде тасымалдану энтропиясын құрайды. Тасымалдану энтропиясы тұрғысынан қарсы иондарға неғұрлым үлкен көлемге таралғаны тиімді. Алайда, гель біртұтас алғанда электр бейтараптығын сақтауы тиіс. Сондықтан қарсы иондар гель көлемінен дебай



6.19-сурет. Полимерлік гельдің үш пішінінің құрылым сызбанұсқасы
а-зарядталған тор келтірілген, б-полиэлектролит бейнеленген

ұзындығынан алыстап кете алмайды. Мұның нәтижесінде пайда болған қарсы иондар гель фазасында осмос қысымын арттырып, гельдің ісінуін тудырады. 6.19-суретте гидрофобтық әрекеттесулер көрсетілген. Гидрофобтық әрекеттесулер су ерітіндісінде гидрофобты көмірсутек радикалдары арасында жүзеге асады. Энергиясы бойынша сутектік байланыстармен шамалас. Гидрофобтық әрекеттесудің мәні мынада: гидрофобты топтар су ортасына түскен кезде, олардың айналасында су молекулаларының құрылым түзуі (сутектік байланыстар есебінен) күшейеді. Оның себебі, гидрофобты ортаның диэлектрлік өткізгіштігі төмен болғандықтан, электрлік потенциал жоғарылайды. Су молекуладарының осылайша құрылым түзуі энтропиялық тұрғыдан тиімсіз. Сондықтан гидрофобты тұстар сумен түйісу бетінің ауданын азайту үшін өзара жақындасып, бірігеді. Қазіргі заманғы көзқарас бойынша гидрофобтық әрекеттесулер молекулалардың жылулық қозғалысымен тығыз байланысты. Басқаша айтсақ, жүйенің жалпы еркін энергиясына энтропияның қосатын үлесі температура жоғарылаған сайын көбейетін болғандықтан, гидрофобтық әрекеттесулер температура көтерілген сайын күшейеді. Демек, гидрофобтық әрекеттесулердің интенсификациясын, күшін температура арқылы реттеуге болады. Сонымен қатар гидрофобтық әрекеттесулерді басқарудың тағы бір тетігі – гидрофильді – гидрофобты баланс. Көмірсутек радикалы неғұрлым үлкен болса, гидрофобтық әрекеттесулер соғұрлым күшті және керісінше.

Гельдердің суда шамадан тыс ісінуі негізінен екі қозғаушы күштерге байланысты:

1. Электростатикалық фактор. Ионогенді топтардың суда диссоциялануынан пайда болған, полимерлік тізбекпен ковалентті байланысқан аттас зарядтар бір-бірінен тебіліп, макромолекуланың жазылуын, осыған сәйкес «полиэлектролиттік ісінуді» тудырады.

2. Осмос қысымы. Ионогендік топтардың иондануы нәтижесінде түзілген қарсы иондар полимерлік торды іштен кернеп, гель фазасындағы осмос қысымын қатты өсіреді. Осының нәтижесінде полимерлік тордың қабырғасына іштен қысым түсіп, гель ісінеді.

Ісінудің физика-химиялық моделі жүйенің еркін энергиясының өзгеруіне негізделген. Оның өзгеруі үш фактор есебінен жүзеге асады: 1) гельдің ішіндегі қозғалғыш қарсы иондардың осмос қысымы (Доннан теориясы); 2) полимердің еріткішпен араласуы (Флори-Хаггинс теориясы); 3) макромолекулалардың созылып, еркін энергияны көбейтуі. Бұл ісінудің шекті дәрежесін анықтайды. Полимердің жақсы еріткішпен араласып, энтропияны көбейтуі гельдің ісінгіштігін арттырады. Егер еріткіш нашар болса, энтропия

ұтысы жеткіліксіз, гель ісінбейді. Полимерлік тор ісінгенде, макромолекулалардың созылуы эластикалық теория бойынша сипатталады. Мұнда полимерлік тор еркін гаусс конформациясында тұрған көлденең тігілген полимерлік тізбектерден құралған.

Қарастырылған ісінудің физика-химиялық моделі әлсіз зарядты гельдерді жақсы сипаттайды.

Полимерлік гельдердің ісінуге әсер ететін параметрлері:

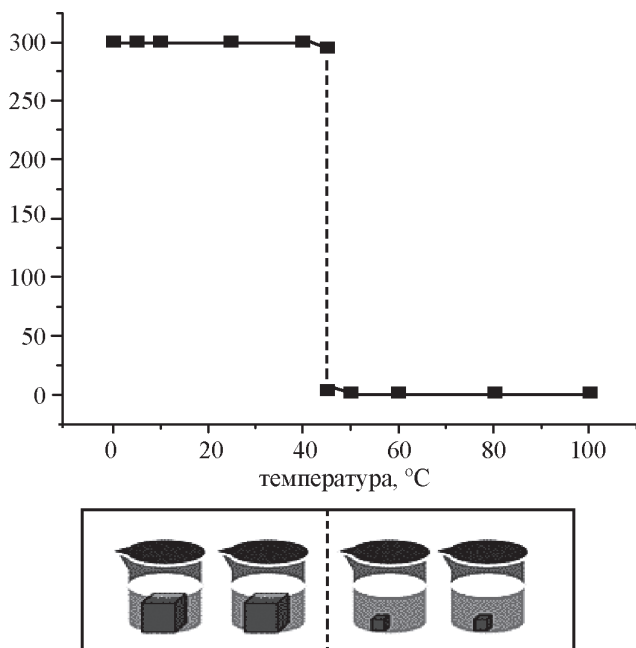
1. Макромолекуланың табиғаты, яғни суға ынтықтығы.
2. Гельдің тігілу дәрежесі. Қазіргі кезде 50-400 мономерлік буынға бір көлденең тігіс келетін сирек тігілген гельдердің маңызы артуда. Өйткені мұндай гельдердің ісінгіштік дәрежесі үлкен. Тігілу дәрежесі артқан сайын ісінгіштік кемиді.
3. Функционалдық топтың полярлығы, яғни полиэлектролиттің күші.
4. Функционалдық (ионогендік) топтың үлесі және иондану дәрежесі.
5. Қоршаған ортаның жағдайы (температура, қысым, рН және ерітіндінің иондық күші).

Ісінуге қарама-қарсы құбылыс – гельдердің жиырылуы (коллапс).

Коллапсты тудыру үшін гельді ісіндіретін электростатикалық және осмос қысымының күштеріне төтеп беріп, қарсы тұра алатын, гельдің жеке бөліктері арасындағы тартылыс күштері қажет. Тартылыс күштердің артуына әртүрлі факторлар ықпал етеді: температура, ортаның рН-ы, термодинамикалық нашар еріткіш, жарық, электр өрісі, сызықтық полимер, биологиялық активті заттар және т.б. Гельдің жиырылуы қайтымды. Бұл құбылыс сызықтық полимерлерде кездесетін «шумақ-глобула» конформациялық ауысумен түсіндіріледі (6.20-сурет).

Сонымен, полимерлік гельдердің аса маңызды қасиеті – ісінуі-жиырылуы (коллапс) бәсекелесе әсер ететін тартылыс және тебіліс күштерінің арақатынасымен анықталатыны белгілі болды. Осы құбылысты тудыратын күштерге жататындар:

- Ван-дер-ваальс күштері;
- сутектік байланыстардың күші;
- гидрофобтық әрекеттесулер;
- электростатикалық күштер;
- қарсы иондардың тасымалдану энтропиясы;
- кулондық әрекеттесулер;
- иондық жұптар мен мультиплеттер.



6.20-сурет. Полимерлік гельді қыздырғандағы коллапс құбылысы

Полимерлік гельдердің табиғаты мен құрылымына сәйкес келтірілген күштер әртүрлі дәрежеде ісіну-жиырылу құбылысына әсер етіп, өте бағалы қасиеттерге себепкер болады.

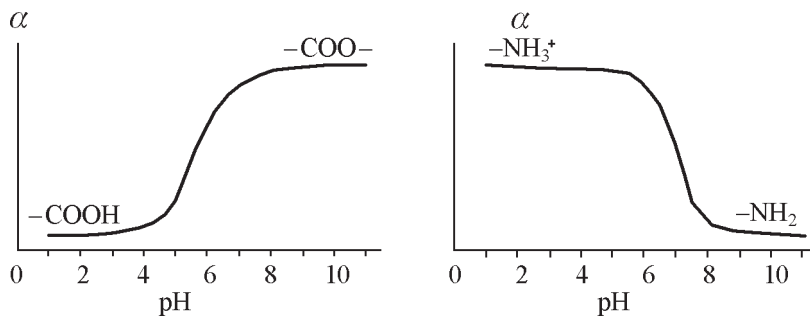
Полимерлік гельдерді осындай ерекше қасиеттері үшін «ақылды материалдар», «сезімтал материалдар» («Smart or intelligent materials», «responsive gels») деп те атайды. Бұл гельдердің ең негізгі ерекшеліктері – қоршаған ортаның әсеріне сезімталдығы. Соңғы жылдары сезімтал полимерлік гельдердің түрі мен саны, сондай-ақ гельдерге мұндай қасиет беретін түрткі-сезімтал (түрткі-стимул) топтардың көбеюі игі әсерін тигізуде. Бастапқы кезде «түрткі» қызметін температура немесе еріткіштің термодинамикалық сапасы атқарған болса, қазіргі кезде ондай факторлар сандық және сапалық жағынан айтарлықтай байыды: ортаның pH-ы, жарықтың күші, электр және магнит өрістері биохимиялық активті қосылыстар және т.б. Осыған орай әсер етуші түрткінің түріне қарай pH – сезімтал, термосезімтал, ион-сезімтал, жарық сезімтал, т.с.с. гельдер деп бөлінеді.

pH-сезімтал гельдерді алу үшін әлсіз немесе күшті қышқылдық және негіздік функционалдық топтары бар мономерлер қолданылады (6.5-кесте)

6.5-кесте. Гель алуда қолданылатын мономерлер

Гельдің типі	Мономер	pH сезімтал топ
Қышқылдық	Метакрил қышқылы	-COOH
	Акрил қышқылы	
	Малеин қышқылы	
	N-акрилоил-п-аминобензой Қышқылы	
	Стиролсульфонат	-SO ₃ Na
	Сульфоксиэтилметакрилат	-SO ₃ H
Сілтілік	Аминоэтилметакрилат	-NH ₂
	N,N-Диметиламиноэтилметакрилат	-N(CH ₃) ₂
	N,N- Диэтиламиноэтилметакрилат	-N(C ₂ H ₅) ₂
	Винилипиридин	-NC ₅ H ₄
	Винилбензоилтриметиламмоний хлориді	-N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻

Қышқылдық гельдер сілтілік ортада ісінеді де, қышқылдық ортада жиырылады. Негіздік гельдер болса, керісінше, сілтілік ортада жиырылады да, қышқылдық ортада коллапсқа ұшырайды. Ал, амфолиттік гельдер изоэлектрлік нүкте маңында барынша тығыздалып, одан жоғарғы және төменгі аймақта сәйкес функционалдық тобының иондануы бойынша ісінеді. Көрнекілік үшін қышқылдық және негіздік топтары бар гельдерге ортаның pH-ы әсері 6.21-суретте келтірілді.



6.21-сурет. Гельдің ісінуіне pH әсері

Қазіргі кезде рН-сезімтал полимердің өнеркәсіптік өндірісі жолға қойылған. Мұндай полимерлер медицина саласында дәрілік заттар алуда қолданылуда.

Термосезімтал гельдер алудың негізінде полимерлердің гидрофильді-гидрофобты балансы жатыр. Гельдің физика-химиялық қасиеттеріне әсер ететін күштерді екі топқа бөлуге болады. Біріншісі, полимерлік тізбектің аттас зарядтарының электростатикалық тебілуі, кіші молекулалы қарсы иондар тудыратын осмос қысымы. Бұл күштер – полимерлік торды созып, ісіндіретін күштер. Екіншісі, Ван-дер-ваальс күштері, сутектік байланыстар, гидрофобтық әрекеттесулер және кулондық тартылыс күштері. Бұл күштер гельді фазалық айналымға ұшыратып, жиырылуына әкеледі. Келтірілген әрекеттесу күштері температураның әсеріне сезімтал келеді. Ван-дер-ваальс күштері мен сутектік байланыстар температура жоғарылағанда әлсірейді. Ал гидрофобтық байланыстар қыздырғанда күшейеді.

Осыған орай, гельдің коллапсына Ван-дер-ваальс күштері мен сутектік байланыстар жауапты болса, температура жоғарылағанда, гель ісінеді, керісінше, жүйені салқындатқанда, тордың коллапсы болады. Егер гельдің коллапсы гидрофобтық әрекеттесулерге байланысты болса, температураны көтергенде, гель жиырылады, ал суытқанда ісінеді.

Гельдердің конформациялық күйін гидрофильдік және гидрофобтық тепе-теңдігін тиісті бағытқа өзгерте отырып, реттеуге болады.

Гельдердің табиғи және адамзат тіршілігінің әртүрлі салаларында маңызы өте зор. Қолданылу ауқымы өте кең, атап айтсақ; ауыл шаруашылығында (ылғал ұстау және топырақтарда құрылым түзілу), мұнай өндірісі, медицинада (таңғыш материалдар, дәрілік заттар), электроникада (дисплейлер, сенсорлар, датчиктер) және т.б.

7 - т а р а у

ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ СҰЙЫҚКРИСТАЛДЫҚ КҮЙІ

Полимерлер дегеніміз не екені қазіргі заманда барлығымызға белгілі болса, «сұйықкристалды полимерлер» деген әдеттен тыс, ерекше бір сөздер үйлесімі тек мамандарға ғана түсінікті болар. Бірақ, соңғы жылдары химия ғылымының барлық саласындағы зерттеушілердің: жоғары молекулалық қосылыстар мен қатты дене физикасы, кристаллография және кристаллохимия, биология мен медицина, сондай-ақ электрондық өнеркәсіп пен полимерлі материалдар технологиясының мамандары осы қосылыстарға аса назар аударып отыр.

Сұйықкристалды полимерлер (СК) дегеніміз белгілі бір жағдайларда (қызу, қысым, ерітінді концентрациясы, т.б.) сұйықкристалды күйге өтуге қабілеті бар жоғары молекулалық қосылыстар. Полимерлердің сұйықкристалды күйі аморфты және кристалды күйлерінің арасындағы фазалық тепе-теңдік күйі болып табылады. Сондықтан оны *мезоморфтық* немесе *мезофазалық* деп атайды (грек тілінде «мезос» – «аралық»). Мезофазаның ерекше бір өзгешелігі болып макромолекулалардың орналасуындағы бағыттау тәртібінің болуы (немесе олардың үзінділерінің) және сыртқы әсер болмаған жағдайдағы олардың физикалық қасиеттерінің анизотропиясы. Айта кететін бір жайт, СК фаза өздігінен пайда болуы мүмкін, ал макромолекуланың анизодиаметриясы (асимметриясы) жоғары болуына байланысты кәдімгі үлгіні созу арқылы полимердегі бағдарлау тәртібін оп-оңай орнатуымызға болады.

Егер полимерлер СК күйге немесе мезофазаға термиялық әсер нәтижесінде (қыздыру немесе суыту) өткен болса, олар термотроптық СК полимерлер деп аталады, ал егер СК фаза полимерді белгілі бір ерітінділерде еріту арқылы пайда болса, олар лиотроптық СК полимерлер деп атайды.

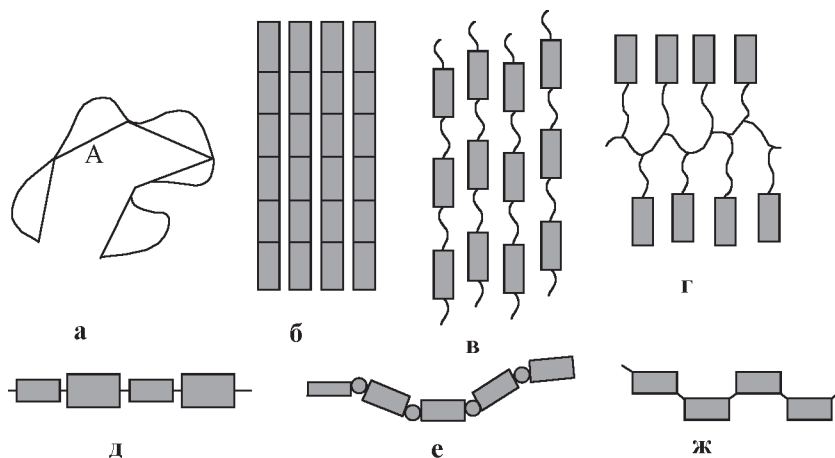
Термотроптық және лиотроптық СК полимерлерге соңғы жиырма жылда ғылыми және тәжірибелік назар аударылуда. Себебі, олар төмен молекулалық сұйық кристалдардың және жоғары молекулалық қосылыстардың бірегей қасиеттерін өзіне тиімді біріктіріп, конструкциялық және функционалдық полимерлі материалдардың жаңа түрлерін жасауға мүмкіншілік береді.

СК полимерлерді молекулалық құрастыру принциптері.

Төмен молекулалық сұйық кристалдардың (көбінесе мезоген деп аталатын) ең басты ерекшелігі олардың қатаң таяқша тәрізді және дөңгелек немесе тақтайша тәріздес молекулалар құрылысының ассиметриясына байланысты екені бәрімізге мәлім. Макромолекула тізбегіндегі бір немесе бірнеше бензолды сақиналар, көп ядролық ароматты және гетероциклді топтар *мезогенді топтар* деп аталады. Осы мезогенді топтардың болуы молекулаларды бір-біріне параллель орналасуға бағыттайды және де барлық физикалық қасиеттерінің едәуір анизотропиясының пайда болуымен өтеді. Макромолекуланың иілгіштігіне қарай полимерлер шартты түрде иілгіш және қатаң тізбекті болып екіге бөлінеді.

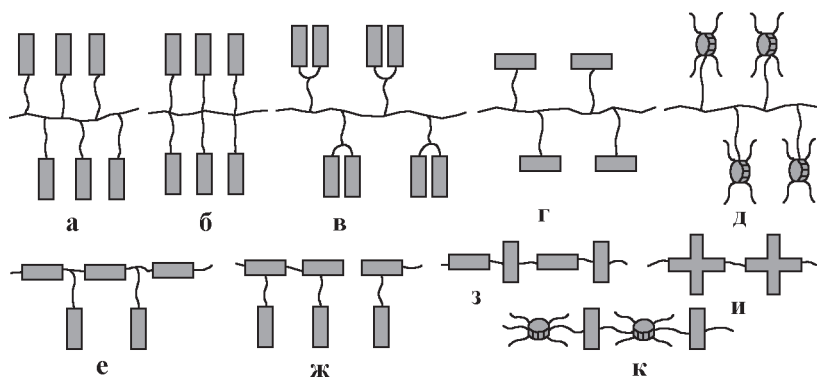
Полимерлердің иілгіш және қатаң тізбекті макромолекулалар түрлерін салыстырсақ, қатаң тізбекті полимерлер ғана СК фазасы пайда болуының қажетті барлық шарттарына барынша жауап береді екен, сондықтан барлық қатаң таяқша тәрізді макромолекуланы мезогенді деп қарастыруымызға болады. Бірақ көптеген қатаң тізбекті полимерлердің химиялық ыдырау аймағына жақын тұрған балку температурасы өте жоғары болғандығынан, термотроптық мезофазаның пайда болу мүмкіншілігін толық жояды. Бұл полимерлер тек қана белгілі бір немесе агрессивті ерітінділерде еруі арқылы лиотропты сұйық кристалдар құрауы мүмкін. Иілгіш тізбекті полимерлер макромолекулалары балқымаларда статистикалық оралған (бүктелген) шумақтар түріндегі конформацияда болады (7.1-сурет қараңыз). Бұл жағдай ретті тізбек үзінділері аймақтарының пайда болуына және сол себептен мезофазаның қалыптасуына кедергі жасайды.

Термотроптық СК полимерлер жасау мақсатында қатаң және иілгіш үзінділерді бірыңғай бір молекулаға химиялық байланыстыру қажет. Химиялық байланыстыру арқылы алынған макромолекуланың құрылысы сызықты (7.2, в-сурет) немесе бірнеше тармақты (тарақ түрінде) (7.2, г- сурет) болуы мүмкін. Қатаң үзінділер ретінде төменгі молекулалық сұйық кристалдар молекулалары немесе СК фаза пайда болуына жауапты, олардың мезогенді топтары алынуы мүмкін. Өз ретімен, әдетте, «шешілетін жері» деп аталатын иілгіш үзінділерді тізбекке енгізу арқылы макромолекуланың қатандығын төмендетіп, полимердің балку температурасын азайтады, сондай-ақ мезофаза пайда болуына қажетті өзара (бірлескен) кооперативті әрекет жасауға мүмкіншілік беретін қатаң мезогенді топтарға өз-өзін билеуге ерік береді. (Әдетте, әдебиетте «шешілетін жері» терминінің орнына ағылшын эквиваленті «Spacer» - спейсер термині қолданылады).



7.1-сурет. Қатаңдығы әр түрлі полимерлер макромолекулаларының сызбанұсқа түріндегі көрсетілуі: а-иілгіш тізбекті, б-қатаңтізбекті мезогенді топтары бар және иілгіш шешілетін жерлері негізгі (в) және бүйіргі (г) тізбектерде орналасқан СК полимерлер, көлемді орынбасарлары (д), шарнирлі атомдары (е) және бұзылған сызықты құрылымды тізбекті (ж) СК полимерлер

Мезогенді топтары тізбек бүйіріндегі тарақ түріндегі СК полимерлерге синтез жасау – спейсер жасау концепциясына негізделген молекулалық дизайн принциптерін бірінші рет Мәскеу мемлекеттік университетінің ғалымдары (В.П. Шибаев, Я.С. Фрейдзон, Н.А.Платэ) 1974 жылы, ал негізгі тізбектегі мезогенді топтары бар сызықты СК полимерлерді екі жылдан кейін италиялық ғалымдар А.Сиригу мен А.Ровьелло ұсынған.

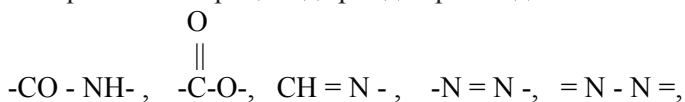


7.2-сурет. Таяқша және дөңгелек тәрізді мезогенді топтары бар СК полимерлер макромолекулаларының әртүрлі типтері

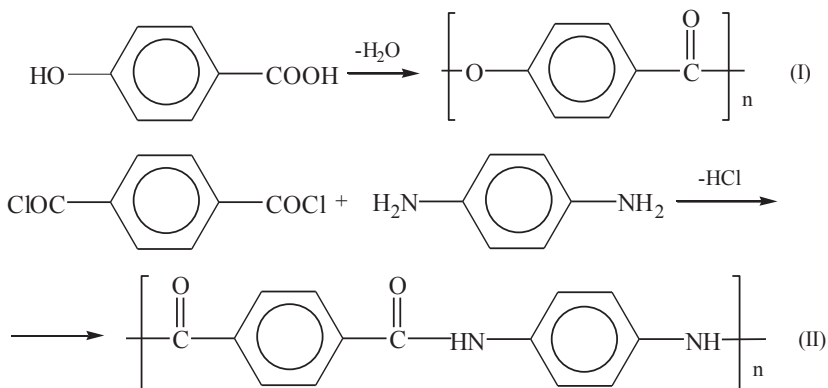
Егер икемді үзінділердің орнына қатаң тізбекті макромолекуланың сызықты құрылымын бұзатын басқа да химиялық топтар пайдалансақ, СК полимерлерді алуға бағытталған бұл тәсілді біраз жаңартуға және кеңейтуге болады. Қатаңдықты төмендетуге қол жеткізетін жағдайлар мынадай: көлемді (аумақты) орынбасарларды енгізу (7.2, д-сурет) арқылы немесе «топсалы» оттегі пен күкірт атомдарын кірістіру арқылы (7.2, е-сурет) немесе тізбекте иілістер пайда болуына және олардың сызықты құрылысын бұзуға әкеліп соғатын химиялық топтар кірістіру арқылы болады. (Мысалы: тізбектің пара- емес, мета- және орто- жағдайларына фенил мен нафталин ядроларын енгізу арқылы) (7.2, ж-сурет).

Сұйықкристалды полимерлердің синтезі. Төменде қатаң тізбекті сызықты және тармақталған полимерлер синтезі үшін қолданылатын нақты принциптері қарастырылады.

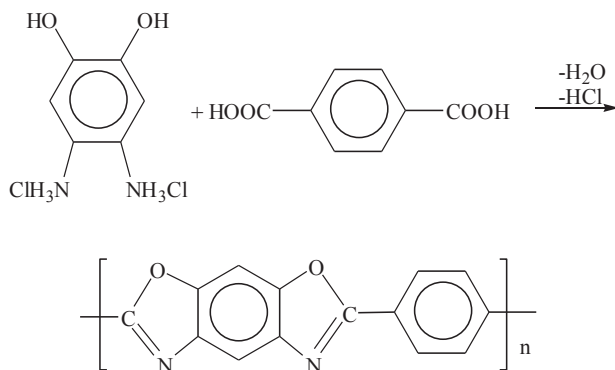
Лиотропты СК ерігінділер жасайтын қатаң тізбекті полимерлер. Сызықты құрылысы бар қатаң тізбекті полимерлердің негізгі құрылымдық бірлігі болып ароматты (көбінесе бензолды, нафталинді ядролар) немесе бір-бірімен мынадай топтар арқылы коллинеарлы байланыстырылған гетероциклді үзінділер болады:



Көбінесе бұл полимерлерді бірдей немесе әртүрлі бифункционалды туындыларды поликонденсациялау немесе сополиконденсациялау әдісімен алады. Полигидроксibenзой қышқылының ароматты полиэфирі (I) мен поли-п-фенилентерефталамидтің (II) синтезі (“Кевлар” сауда маркасы) төменде көрсетілген:



Поли-п-фениленбензобисоксазолды резорциннің аминтуындысымен терефтал қышқылының әрекеттесуінен алады:



Жоғарыда көрсетілген барлық полимерлер макромолекулаларының қатаңдығымен (Кун сегменті 400-600 Å интервалында жатыр) және балқу температурасының жоғары болуымен (450-500°C) сипатталады. Сондықтан мезофазаның пайда болуына мүмкіншілік бермейді. Бірақ, осыған қарамастан қатаң тізбекті полимерлер күкірт және хлорсульфонды қышқылдар, литий диметилацетамиді сияқты жоғары полярлы ерітінділерде лиотропты СК жүйелерді құрайды.

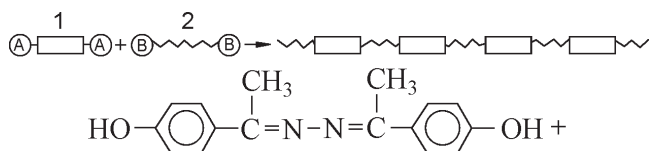
Сұйықкристалды термотропты полимерлер. Барлық термотроптық полимерлер мезогенді топтардың орналасу сипатына байланысты екі үлкен топқа: мезогенді топтары негізгі тізбекте орналасқан және бүйірлі тізбекте орналасқан СК полимерлерге бөлінеді.

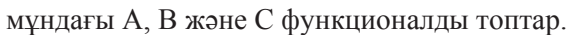
Мезогенді топтары негізгі тізбекте орналасқан сызықты полимерлер. Әдетте, негізгі тізбекте мезогенді топтары бар термотропты СК полимерлерді:

а) қатаң (мезогенді) (1) және иілгіш (2) үзінділерден тұратын әртүрлі бифункционалды қосылыстардың поликонденсациялануы арқылы;

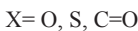
б) әртүрлі ароматты бифункционалды қосылыстардың сополиконденсациялануы арқылы алынады.

а) поликонденсация





Көрсетілген а және б әдістерінің ең тиімдісі болып, (7.1-сурет, д, е, ж) суреттерге сәйкес тізбектің сызықты құрылысын жою қызметін атқаратын бифункционалдық қосылысты бір бөлігі етіп қолдану әдісі. Симметриялық емес топтар (в), топса атомдар (б) және көлемді орынбасарлары (а) бар үзбе-жойғыштардың мысалдары төменде келтірілген:



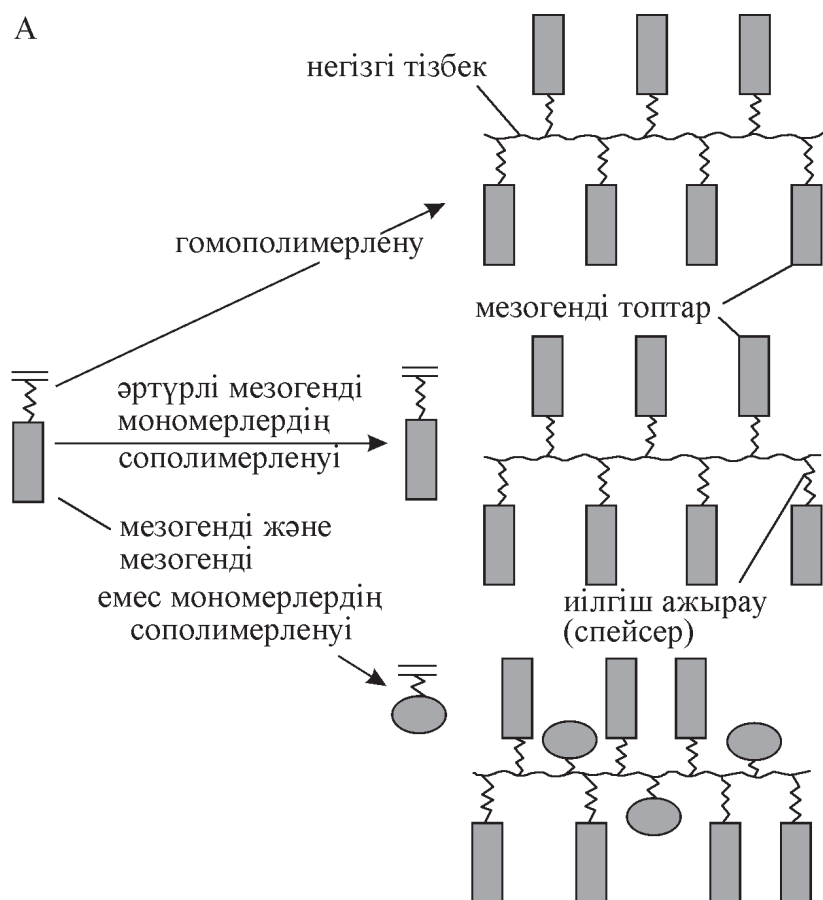
Мезогенді топтары бүйірде орналасқан тарақ түріндегі СК полимерлер. Аталмыш топтағы СК полимерлерді алу принциптері (7.3- сурет):

а) СК (мезогенді) топтары бар мономерлерді синтез жасау арқылы және осыдан кейін оларды мезогенді немесе мезогенді емес қосылыстармен гомополимерлену немесе сополимерлену арқылы;

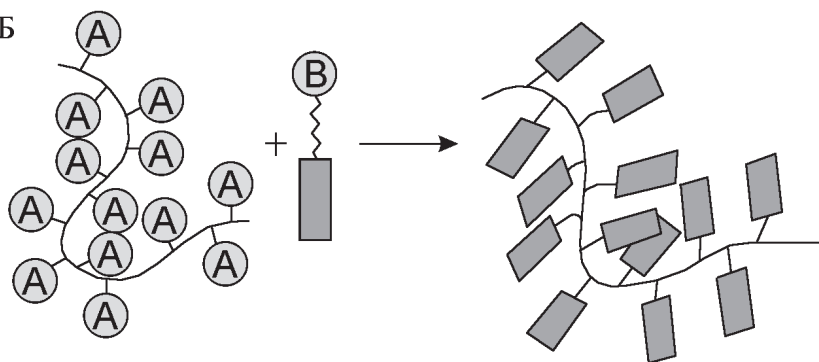
б) төменгі молекулалық сұйық кристалдар молекулаларын полимерлі тізбекке қосу (біріктіру) арқылы. Екінші көрсетілген жағдайда полимер мен мезогенді молекула үшін құрамдарында әрекеттесуге қабілеті бар функционалды топтар (А және В) болуы шарт. Ал жағдайлардың екеуіне де қатысты шарт: негізгі және бүйірдегі топтарды бөлетін «спейсер» болуы қажет.

Төменде таяқша тәрізді мезогенді топтардың мысалдары келтіріледі:

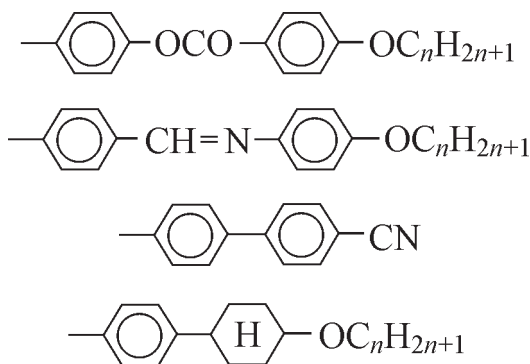
А



Б



7.3-сурет. Тарак тәрізді СҚ полимерлер алу сызбанұсқасы



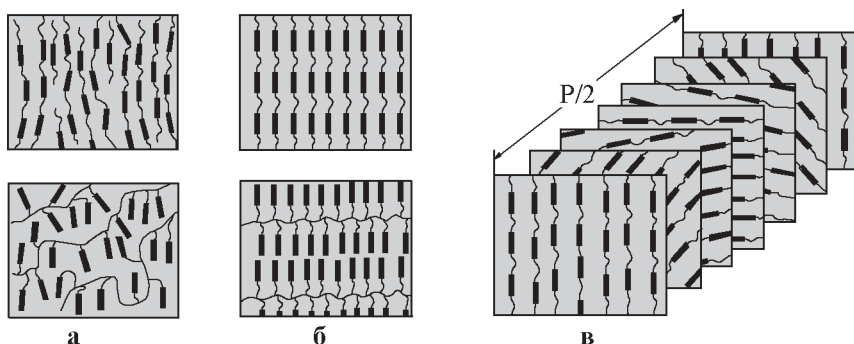
Сондай-ақ, мезогенді топтар дөңгелек-диск тәрізді болуы мүмкін. Макромолекуланың негізгі тізбегі ретінде полиакрил, поливинил, полисилоксанды, ал иілгіш спейсер ретінде алифатты немесе оксиалифатты үзінділерді алуға болады.

Жоғарыда көрсетілген әдістерді қолдану арқылы қазіргі заманда бірнеше мың әртүрлі, әр текті құрылысы бар СК полимерлер синтезі жүзеге асырылған (7.2-сурет). Белгілі болып тұрған “таза сызықты” және “таза таракты” бұтақтанған макромолекулалардан (7.2 а,б-сурет) басқа құрылысында жұпты мезогені бар СК полимерлердің алуан түрі табылған (7.2, в-сурет), бүйір тізбектерге байланыстырылған мезогенді топтары бар (7.2 г-сурет), дөңгелек жүзді (7.2 д-сурет) және айқасқан түрлі үзінділері бар макромолекулалар болуы мүмкін. Макромолекула ішінде әртүрлі мезогенді топтардың алмасуы мүмкін (7.2е,к-сурет). Мезогенді және мезогенді емес үзінділерінің әртүрлі қиыстыруларынан тұратын макромолекулалардан жасалған СК полимерлерге синтез жасау мүмкіндігі жаңа СК полимерлі қосылыстардың молекулалық құрастырылуына үлкен мүмкіншіліктер береді.

Мезогенді және мезогенді емес топтар құрамына енгізілген макромолекулалар белгілі бір функционалдық қасиеттерге ие болуы мүмкін. Бұл мүмкіншіліктер СК материалдарды тәжірибеде қолдану салаларын айқындайды.

СК полимерлердің құрылымы мен қасиеттерінің ерекшелігі.

СК полимерлер мезофазалары төменгі молекулалық сұйық кристалдар секілді құрылымдық түрлерді (типтерді) құрайды: өздеріне тән мезогенді үзінділерінің орналасуымен сипатталатын нематик (N), смектик (S) және холестерик (Ch). Бағытталу тәртібі нематиктерде (7.4 а-сурет), қабаттық тәртібі смектиктерде (7.4 б-сурет). Оптикалық белсенді полимерлерден пайда болатын холестерикалық фазада



7.4-сурет. Мезогенді топтары негізгі және бүйір тізбекте орналасқан нематикалық (а), смектикалық (б) және холестерикалық (в) СК полимерлерде молекулалардың орналасуы (Р – холестерикалық құрылымды спираль қадамы)

холестериктердің ерекше оптикалық қасиеттерін анықтайтын спираль тәрізді құрылымы пайда болады (7.4 в-сурет).

СК полимерлердің басты ерекшелігі – олардың екі табиғаттылығы. Бірі материалда жоғары молекулалық қосылыстардың (қабыршақ, талшық, қаптамалар жасауға қабілеті) және қасиеттері сұйық кристалдардың мезоморфты бірегей қасиеттерін өзінде біріктіру, яғни оларға ие болуы. Екіншісі анықталған жағдайда СК полимерлер қасиеттерінің екі табиғаттығы ерекше сипаттамаға ие болады.

СК термотроптық полимерлер температурасы балқу температурасынан (T_6) немесе шынылану температурасынан ($T_{ш}$) жоғары болған жағдайда, СК полимерлер күйіне өтуі мүмкін (егер бастапқы полимер кристалданбаса). Бұл температуралар СК фаза пайда болуының төменгі шекарасына сәйкес, ал жоғары шекарасы болып мөлдірлену температурасы T_m болады. Осы температурадан жоғары болған жағдайда полимер изотроптық балқымаға айналады. $T_{ш}$ (немесе T_6) – T_m дәл температура көрсеткіштерінің аралығында СК полимердің мезогенді үзінділері өздігінен ұйымдастырылып, полимердің молекулалық массасына және молекулалық құрылымына сәйкес мезофазаның белгілі бір құрылымдық үлгісін (N, S, Ch) құрайды.

Ерітінділерде пайда болатын лиотроптық СК полимерлер жайында айтсақ, мезогенді белгілі бір құрылымдық үлгісі температура көрсеткіштерінің және ерітіндідегі полимердің концентрациясы дәлме-дәл белгіленген жағдайда пайда болады. Әдетте осы жағдай

лиотропты СК полимерлердің диаграммаларын зерттеу барысында өте жақсы көрінеді.

СК полимерлерді пайдалану салалары олардың жоғары реттелген СК құрылымына негізделген. Сыртқы әсерлердің әртүрлі әдісі арқылы қатты дененің белгілі бір бағытталған құрылысын алдын ала СК кезеңде белгілеп алып, полимер құрылысын оп -оңай басқаруға болады.

СК полимерлердің қасиеттері мен басқару мүмкіндігіне негізделген маңызды мысалдарды қарастырайық.

Электр өрісімен басқару әдісі — жұқа қабыршақты оптикалық материалдар алу мүмкіндігі. Төменгі молекулалық сұйық кристалдардың бағытталынуы үшін әдетте пайдаланылатын электр (немесе магниттік) өрісін қолдану арқылы мезогенді топтарды қажетті бағытта бағдарлануға мәжбүр етіп, мезофазалы СК полимерлер құрылымын басқаруға болады. Мезогенді топтардың бағдарлану типі бұл жағдайда диэлектрлік өтімділік анизотропиясының шама көрсеткішімен анықталады:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$$

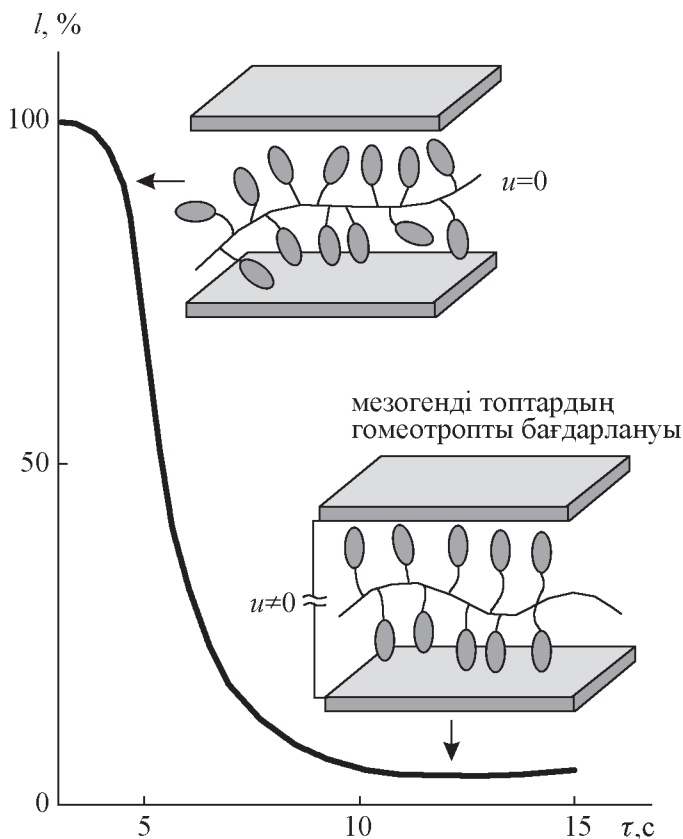
Мұндағы $\epsilon_{||}$ және $\epsilon_{\perp}$ — мезогенді топтардың ұзын біліктерінің параллельді (||) және перпендикулярлы ($\perp$) бағытталуында өлшенген диэлектрлік тұрақтылары.

$\Delta\epsilon > 0$ болған жағдайда мезогендердің ұзын біліктері электр өрісін жағалай, ал $\Delta\epsilon < 0$ болған жағдайда оған перпендикулярлы орналасады.

7.5-суретте электр өрісінің әсері арқылы екі мөлдір шыны тілігі арасына орналастырылған нематикалық тарақ түріндегі полимерлердің ($\Delta\epsilon > 0$) орналасу (бағытталу) үдерісі көрсетілген.

Полимерлі қабыршақтан өткен (7.5-сурет) мезогенді топтардың поляризацияланған жарықтың интенсивтілігінің J өзгеруіне байланысты, мезогенді топтардың бағытталу үдерісінің кинетикасын қарастырсақ мынандай жағдайларды байқауымызға болады:

Тез арада таралатын көмескі жарық үлгісі бірте-бірте полимерді суыту және электр өрісін өшіру арқылы қатырылып, мөлдір қабыршыққа айналады. 7.5-суретте көрсетілген мезогенді топтар ұясының сыртына перпендикулярлы бағытталған құрылым гомеотроптық деп аталады. Ал СК полимердің диэлектрлік тұрақтыларының теріс анизотропиясын пайдаланған жағдайда мезогенді топтардың мүлдем басқаша бағытталу түріне қол жеткіземіз. Олардың ұзын



7.5-сурет. Нематикалық СК полимердің электр өрісінде бағытталуы

біліктері (ось) шыны-электродтар сыртында жағалай орналасады. Бұл планарлы құрылым деп аталады.

Осындай жоғары ұйымдастырылған қабыршақтар қатты оптикалық элементтер болып саналады. Олар жоғары оптикалық анизотропиясымен (сәуле сынуының екіжақтылығы $n = 0,2 - 0,3$) сипатталады және олардан фазалы тілік (табақша), фазалы линзалар, поляроидтар және басқа да жұқа қабыршақты оптикалық материалдар алуға болады.

Сонымен қатар, СК полимерлер көп қабатты жұқа қабыршақты материалдар, басқарылатын ақпарат жазылып алынуға арналған оптикалық белсенді орта, беріктігі өте жоғары талшықтар алуға мүмкіндік береді. СК ароматты полиэфир талшықтар беріктігінен басқа радиацияға, бейорганикалық қышқылдарға және органикалық еріткіштерге төзімді.

Жоғары механикалық көрсеткіштері, термотұрақтылығы, қайта өңдеуге қолайлылығы СК полимерлері құрылыстық және армироленген материалдар ретінде, электронды радиотехникалық өндірісте, ұшақ және ғарыш техникасында, өрттен қорғайтын және де басқа полимерлі материалдар алу үшін пайдаланылады.

Барлық қарастырылған жағдайларға сүйене отырып, СК полимерлердің ғылыми және практикалық салаға белсенді кіріп жатқанын айтуымызға болады. Лиотропты және термотропты жүйелерден алынатын СК сызықты полимерлердің өндірісі қазіргі кезде жүздеген тоннаға жетіп отыр. Болашақта тарақ түріндегі полимерлер өндірісін дамыту қолға алынады. Қазіргі уақытта, осы саладағы білімді жинау, дамыту байқалады. Бұл, әрине, біздің СК қосылыстар туралы білімімізді кеңейтеді және жаңа полимерлі материалдар жасауға мүмкіншілік береді.

8 - т а р а у

ПОЛИМЕРЛЕР АДГЕЗИЯСЫ

Адгезия – әртүрлі фазалар өзара жанасқанда пайда болатын фазалар молекулаларының арасындағы байланыс.

Адгезия – фазалар арасындағы энергияны сипаттайтын фазааралық құбылыс.

Бір фазалы дене құрамындағы молекулалар (атомдар, иондар) арасындағы байланысты когезия дейді.

Адгезия сан алуан үдерістерде кездеседі: бір материалды екіншісіне желімдеуде, лак-бояуларды пайдалануда, көп компонентті материалдар алуда.

Синтетикалық және табиғи желімдер, антикоррозиялық жабындылар полимерлер болып табылады. Сондықтан полимерлер үшін адгезия және оған әсер ететін факторларды ұғыну практикалық жағынан маңызды.

8.1 Адгезияның термодинамикалық сипаты және жұмысы

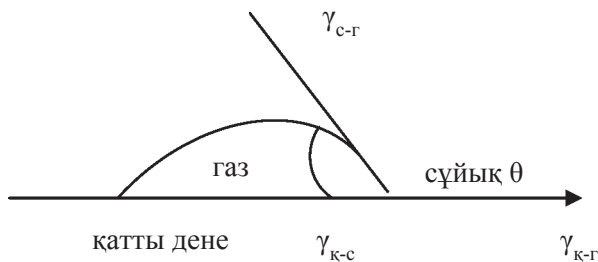
Адгезия беттік керілумен тікелей байланысты. Беттік керілу дегеніміз бірлік бет түзілуге кететін энергия мөлшері, өлшем бірлігі Дж/м². Ол ү әрпімен белгіленеді.

Адгезия – жүйенің беттік энергияны азайтуға бағытталған ұмтылысының нәтижесі. Адгезиялық байланыс пайда болғанда, екі беттік бөлінуден жаңа біреуі түзіледі. Демек, екі дененің беттік энергиясы жойылып, жаңа түзілген беттің энергиясы туындайды. Осы тұжырымның және энергия сақталу заңы негізінде дененің беттік керілуіне сүйеніп, адгезияның тепе-теңдік жұмысын есептеуге болады:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \quad (9.1)$$

мұндағы W_a – адгезия жұмысы; γ_1 және γ_2 – 1 және 2-фазалардың беттік керілуі; γ_{12} – 1 және 2-фазалар арасындағы беттік керілуі.

Сұйық пен қатты дененің арасындағы беттік керілуді анықтау қиын. Мұндай жағдайда адгезияны жұғу құбылысы бойынша анықтауға болады (8.1-сурет).



8.1-сурет. Сұйық тамшының қатты бетке әсер еткендегі беттік керілу күштері

Қатты денемен тепе-теңдікте тұрған тамшы үшін беттік керілу мәндері былай анықталады:

$$\gamma_{к-с} + \gamma_{с-г} \cos \theta = \gamma_{к-г},$$

мұндағы $\gamma_{к-г}$ – тепе-теңдік күйдегі қатты дененің беттік керілуі; $\gamma_{с-г}$ – тепе-теңдік күйдегі сұйықтың беттік керілуі; $\gamma_{к-с}$ – қатты денемен сұйық бөліну шекарасындағы фазааралық беттік керілу; θ – жұғу бұрышы.

9.1-теңдеуден Дюпре – Юнг теңдеуін аламыз:

$$W_a = \gamma_{с-г} (1 + \cos \theta)$$

Сонымен, егер сұйықтың беттік керілуі белгілі болса, осы сұйықтың бетке адгезиялық жұмысын анықтау үшін жұғу бұрышын табу жеткілікті. Бірақ, бұл бұрышты анықтауға тұтқырлығы төмен сұйықтың тамшысы ғана жарайды.

Тұтқырлығы жоғары полимер балқымасының жұғу бұрышын анықтау мүмкін емес, соның нәтижесінде полимердің қатты бетке адгезиясының термодинамикалық жұмысын анықтауға болмайды.

8.2 Адгезияның кинетикалық сипаты

Әртүрлі денелер молекулалық байланыс түзу үшін олар молекулалық күштер әсер ететін қашықтыққа дейін жақындауы керек. Ковалентті байланыс күштерінің әсері молекулалар арасындағы қашықтық 0,5 нм болғанда байқалады. Иондық және Ван-дер-ваальс күштері бұдан қашығырақ аралықта, шамамен 1-100 нм арасында әсер етеді. Кез келген бет тегіс болмағандықтан адгезиялық күштердің түзілуіне әртүрлі денелердің молекулалық күштері әсер ететін

қашықтыққа дейін жақындауы маңызды болып есептеледі. Сондықтан адгезиялық күштердің түзілуін екі сатыға бөледі. Біріншіден, тасымалдау сатысында заттар молекуласының орын алмасуы және фазааралық қабатта белгілі бір бағытта орналасуы болады.

Денелер бұлай жақындасу үшін олардың кемінде біреуі сұйық болуы (полимер тұтқыраққыштық күйінде сұйық деп аталады) керек. Сұйық зат пен қатты дененің арасындағы адгезиялық байланыс түзілгенде сұйық зат адгезив (қатайған соң да), ал қатты дене субстрат деп аталады. Адгезив пен субстраттың жылдам және толық жақындауына әсер ететін барлық факторлар адгезия мәніне де ықпал етеді. Ол факторларға жататындар: адгезивтің тұтқыраққыштығының төмендеуі, температура мен қысымның жоғарылауы; еріткіштер мен пластификаторлардың енуі. Адгезив пен субстраттың өте жақындасуы үшін олардың беттерін мұқият тазалау керек.

Адгезиялық қосылыстың түзілуінің екінші сатысы жанасатын денелердің тікелей өзара әрекеттесуімен сипатталады. Мұндағы байланыс Ван-дер-ваальстен химиялыққа дейін әртүрлі күштердің әсерінен түзіледі. Өзара әрекеттесу түрі жанасатын денелердің табиғатына және олардың әрекеттесу жағдайына байланысты.

Адгезив пен субстраттың бір-біріне жақындап, олардың арасындағы молекулалық байланыс түзілуіне уақыт қажет, сондықтан адгезиялық қосылыстың пайда болуына кинетикалық фактордың де атқаратын рөлі едәуір. Жанасу уақытының ұзақтығы адгезия шамасының өсуіне ықпал етеді.

Адгезиялық байланыс түзілгеннен соң, субстратты (сұйық) қатты күйге салқындату немесе химиялық қатайту арқылы жеткізеді. Мұнда денелер арасындағы молекулалық байланыс толық немесе жартылай сақталады.

8.3 Адгезиялық беріктік

Полимердің тұтқырлығы жоғары болғандықтан, полимер мен қатты дене арасындағы адгезияның тепе-теңдік жұмысын анықтау мүмкін еместігі айтылған болатын. Сондықтан полимерлер үшін адгезияны емес, адгезиялық беріктікті анықтайды. Адгезиялық беріктік – адгезив пен субстрат арасындағы байланысты бұзуға қажет меншікті жұмыс немесе меншікті күш.

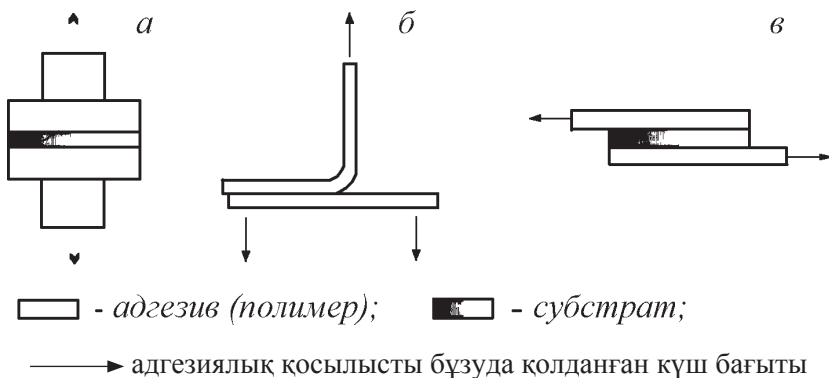
Екі дене қабатын механикалық жолмен арттыруға жұмсалатын жұмыс тек қана адгезиялық байланысты бұзуға емес, басқа да қосымша үдеріске де (дененің деформациясына, механикалық

күштерді жеңуге) жұмсалады. Сондықтан адгезия және адгезиялық беріктік ұғымдары бір-біріне барабар емес, оларды ажырата білу қажет. Мысалы, желім, лак-бояу жабындысы немесе полимерлік композициялық материалдарды байланыстыру үшін полимерді қолдану барысында адгезиялық жұмыс емес, полимер мен басқа беттің арасындағы механикалық беріктік, яғни адгезиялық беріктік маңызды рөл атқарады.

Сондықтан теориялық және эксперименттік жұмыстардың басым бөлігі адгезияның беріктігін анықтауға арналған.

Адгезиялық беріктікті анықтаудың әдістері өте көп. Оларды таңдау адгезиялық қосылыстарды пайдалану кезіндегі жүктеменің түріне байланысты. Көптеген әдістердің ішінен жиі қолданылатын үш әдісті қарастырайық:

- қабатты тікелей жұлып алу (8.2а-сурет);
- қабатты бөлу (8.2 б-сурет);
- бір қабатты ығыстыру (8.2 в- сурет).

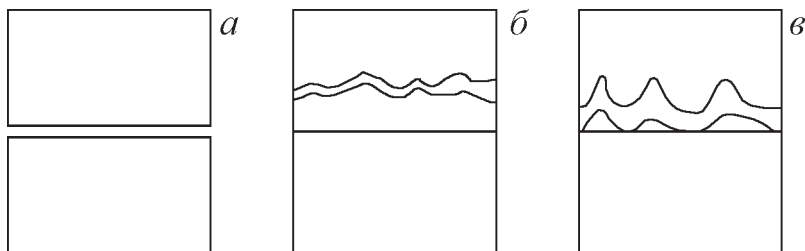


8.1-сурет. Полимердің қатты денеге адгезиясын өлшеу әдістері

Кез келген адгезив-субстрат жүйесін адгезия мәні немесе адгезия беріктігі ғана сипаттамайды. Сонымен қатар компоненттер арасындағы байланыстардың бұзылу типтерімен де анықталады, яғни бұзылу түрлерімен.

Бұзылу түрлерінің мынадай жіктелуі көп таралған: адгезиялық, когезиялық және аралас (8.3-сурет).

Адгезиялық бұзылу фазалардың бөліну шекарасында болады. Когезиялық бұзылу фазалардың бөліну беттеріне жақын жерде болуы мүмкін. Аралас түрінде когезиялық және адгезиялық бұзылу аймақтары бар.



8.3-сурет. Бұзылу түрлері: а – адгезиялық, б- когезиялық, в – аралас

Когезиялық бұзылу түрінің болуы бір дененің беріктігі арасындағы адгезиялық беріктікке қарағанда төмен екендігін дәлелдейді.

8.4 Адгезия теориялары

Адгезиялық қосылыстардың беріктігін алдын ала болжау аса маңызды теориялық мақсат болып саналады. Қазіргі кезде бірнеше адгезия теориялары белгілі: механикалық, адсорбциялық, электрлік, диффузиялық, химиялық, релаксациялық және т.б. Барлық теориялардың негізгі мақсаты – компоненттердің химиялық құрамына, олардың арасындағы жанасу жағдайларына сүйеніп, адгезиялық беріктік мәнін болжау. Бірақ белгілі теориялардың ешқайсысы адгезиялық күштердің қалыптасуына толық жауап бере алмайды, тек қана осы күрделі мәселенің жеке мәселелерін қарастырады.

Адсорбциялық (молекулалық) теория. Адсорбциялық теория адгезияның болуын жанасатын денелердің арасындағы молекулалық күштердің әсерімен түсіндіреді.

Бұл теорияның басты қағидасы – адгезия неғұрлым жоғары болса, адгезиялық қосылыс соғұрлым беріктеу. Адгезиялық жұмыс жанасатын беттердің арасындағы байланыс санымен және олардың энергиясы арқылы анықталады. Демек, осындай байланыс саны және энергиясы жоғары болса, жанасатын фазалардың фазааралық керілуі төмен, ал түзілетін адгезиялық қосылыс берік болады. Бұл теория бойынша адсорбциялық байланыс берік адгезиялық қосылыс түзуге жеткілікті.

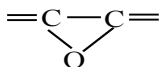
Молекулалық байланыс энергияларының бір-бірінен едәуір айырмашылықтары бар және олардың пайда болу ықтималдығы да әртүрлі (8.1-кесте).

8.1-кесте. Кейбір байланыс энергиясының мәндері.

Байланыс түрлері	Энергия, кДж/моль
Химиялық: иондық коваленттік	1000 –ға дейін 300-500
Сутектік	40 -қа дейін
Физикалық: дисперсиялық ориентациялық индукциялық	1-10 30 –ға дейін 20 –ға дейін

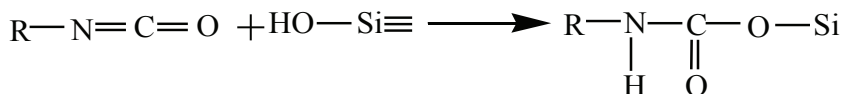
Полимер мен субстрат арасында химиялық байланыс түзу ықтималдығы төмен, өйткені көптеген химиялық байланыстың белсенділігі нашар. Егер мұндай байланыс түзілген жағдайда жоғары адгезиялық беріктік орнайды.

Кейбір полимер мен толтырғыштардың функционал топтары бар: гидроксил (- OH), карбоксил (- COOH), амин (- NH₂), эпоксидтік



және т.б. Олар белгілі бір жағдайларда химиялық байланыстыр түзе алады.

Мысалы, полиуретан бетінде гидроксил топтары бар силикагель немесе аэросилмен (аморфты SiO₂) әрекеттескенде, химиялық байланыстар түзу ықтималдығы өте жоғары:



Жанасатын беттер арасында химиялық байланыс түзілгенде адгезиялық беріктік мәні артады.

Адгезив пен субстрат арасында сутектік байланыс болса, мұндай жағдайда түзілген адгезиялық қосылыс та берік.

Дисперсиялық әрекеттесу кез келген денелер (макромолекулалар) арасында болады, бірақ бұл әрекеттесудің энергиясының мәні аз. Сондықтан мұндай әрекеттесуден пайда болған адгезиялық қосылыстың беріктігі де аз.

Егер адгезив пен субстраттың полярлы функционал топтары болса, онда ориентациялық әрекеттесу орын алады. Демек, адгезиялық байланыс күші орташа болады. Осы теорияға сүйенсек, екі полярсыз заттар немесе полярлы және полярсыз денелер арасында да адгезиялық беріктік жоғары болмайды. Өйткені мұндай заттар арасында тек ориентациялық әрекеттесу болатыны айқын.

Сонымен, жанасатын (беттесетін) заттардың химиялық құрылымын және жанасу жағдайын білген соң, сапалық деңгейде түзілетін адгезиялық қосылыстың беріктігін алдын ала болжауға болады.

Бұл теорияның негізгі тұжырымдары эксперименттік тұрғыда дәлелденген.

Алайда, осы теорияның кемшіліктері де бар:

- теория тек сапалық тұрғыда ғана, ал адгезиялық беріктікке сан жағынан мәлімет берілмейді;

- адгезиялық қосылыс бұзылғанда жүретін барлық процестерді ескермейді;

- кейбір жағдайда полярлы емес полимерлер арасында түзілетін қосылыстың өте беріктігіне түсінік бере алмайды.

Адгезияның химиялық теориясы. Бұл теория адгезия құбылысын компоненттер арасындағы химиялық байланыс арқылы қарастырады. Айта кететін жайт, адгезив пен субстрат арасындағы қосылысты физикалық күштер немесе химиялық байланыстар арқылы түзілгенін жеке-жеке қарастыруға болмайды, яғни физикалық адсорбция мен хемосорбция сияқты. Шынында да, химиялық байланыс энергиясы Ван-дер-ваальс энергиясына қарағанда он есе көп. Сондықтан, фазалар арасында химиялық байланыстың түзілуі адгезиялық беріктікті арттырады.

Адгезияның механикалық теориясы. Полимер қатты бетпен жанасқанда түзілетін адгезиялық қосылыстың беріктігіне осы бетті өңдеу сапасы айрықша рөл атқарады. Беттің кедір-бұдырлы болуы артқан сайын адгезиялық беріктік те артады. Өйткені мұнда беттің жанасу ауданы артады және полимер мен беттің арасында механикалық ілінісу болады. Полимер беттің кедір-бұдырын толтырады. Адгезив пен субстраттың жанасу беттерінде механикалық ілінісу болатыны даусыз, әсіресе субстрат мата болса. Мұнда адгезив мата торы арасына енуі мүмкін.

Дегенмен, бұл теория адгезив пен субстрат арасында болатын химиялық және физикалық құбылыстарды ескермейді. Адгезияның механикалық теориясының негізгі тұжырымдамасы – адгезив пен субстраттың жанасу беттерінің ауданы неғұрлым үлкен болса, адгезиялық қосылыстың беріктігі де соғұрлым мықты деген ұғым қалыптасқан.

Адгезияның диффузиялық теориясы. Бұл теория бойынша:

- адгезия жақсы болу үшін фазааралық аймақта полимер тізбектері диффузияға ұшырауы керек;

- адгезиялық қосылыстың берік болуына тек қана молекулалық күштер жеткіліксіз;

Алайда фазааралық шекара арқылы макромолекулалардың диффузиялануы туралы дәлелдер өте аз. Бірақ осы теория полярлы емес екі полимердің адгезиялық беріктігі кейде жоғары болатынын түсіндіре алады.

Адгезияның электрлік теориясы. Теорияның негізгі тұжырымы – адгезиялық қосылыстар түзетін адгезив пен субстратты конденсаторға ұқсатады, екі дене жанасқанда түзілетін қос электрлік қабаттың пайда болуын конденсатор пластинкасына ұқсатып түсіндіреді. Адгезив пен субстраттың ілінісуін қос электрлік қабаттың әсері деп есептейді. Адгезив пен субстратты бір–бірінен біртіндеп ажыратқанда, потенциалдар айырмасы пайда болып, адгезиялық беріктікті реттеуге болады.

Полимерлер арасындағы адгезия. 9.1-теңдеу бойынша адгезия жұмысы фаза аралық беттік керілуге кері пропорционал. Тұтқыраққыштық күйдегі полимерлердің фазааралық керілуін өлшеуге болады. Сол мәндерге сүйене отырып, полимер арасындағы адгезияны анықтауға және адгезиялық беріктікті сан жағынан болжауға болады.

Кейбір көп таралған полимерлердің фазааралық керілуі 8.2-кестеде келтірілген.

8.2-кесте. Полимер арасындағы фазааралық керілу мәндері (t^0 140°C)

Полимерлік жұп	Фазааралық керілу, мДж/м ²	Полимерлік жұп	Фазааралық керілу, мДж/м ²
ПЭ-ПП	1,1	ПС-ПХП	0,5
ПЭ-ПХП	3,7	ПС-ПММА	1,6
ПЭ-ПДМС	5,1	ПС-ПП	5,1
ПЭ-ПС	5,9	ПС-ПДМС	6,1
ПЭ-ПММА	9,7	ПДМС-ПВА	7,4
ПЭ-ПВА	11,3	ПИБ-ПВА	4,5

Полимерлер арасындағы фазааралық керілуге әсер ететін факторлар: температура, полярлылық, молекулалық масса.

Фазааралық керілу екі фазаның полярлығының мәндерінде айырмашылық болғанда түзіледі. Фазалар арасындағы дисперсиялық әрекеттесудің шамасы бір жүйеден екіншісіне өткенде аса өзгермейді.

Ал полярлық нәтижесінде түзілетін әрекеттесулер тек өзгеріп отырады. Сонымен, беттік керілу шамасы негізінен полярлық әрекеттесуге байланысты. Фазалардың полярлығы неғұрлым алшақ болса, фазааралық керілу шамасы да соғұлым жоғары.

Температура артқан сайын сұйықтар арасындағы, сол сияқты полимер арасындағы фазааралық керілу кемиді. Бірақ бұл кему шамалы. Фазааралық керілудің температуралық коэффициенті $d\gamma/dT$ мәні минус $0,03 \text{ мДж/м}^2 \cdot \text{град}$ кем.

Полимер арасындағы фазааралық керілудің мәні олардың молекулалық массасы өскен сайын артады.

Полимер арасындағы фазааралық керілуді өлшеуге мүмкін және полимердің беттік керілуі белгілі болса, теориялық тұрғыдан есептеуге болады.

8.5 Полимерлер арасындағы адгезияны жоғарылату әдістері

Полимер арасындағы фазааралық керілуді әртүрлі қоспалар қосып төмендетуге болады, нәтижесінде полимерлер арасындағы адгезия артады. Бұл тәсілдің полимерлер технологиясындағы маңызы зор.

Полимерлер арасындағы адгезияны арттырудың екі тәсілі бар:

- жоғары молекулалық беттік-активті заттарды (БАЗ) енгізу;
- дисперстілігі жоғары қатты толтырғыш бөлшектерін қосу.

Жоғары молекулалық БАЗ ретінде блок және жалғанған сополимерлер қолданылады. Олар фазааралық шекараға шоғырланып, бағдарланып, жанасатын полимерлердің фазалық беттерін байланыстырады. Осыдан фазааралық керілу төмендейді, ал адгезия артады.

Сополимерлердің және жанасатын полимерлердің молекулалық массалары бір-біріне жақын болса, байланыстыру тиімділігі артады. Блок-сополимерлердің активтілігі жалғанған сополимерлерге қарағанда басымырақ, өйткені ондай полимерлер оңай бағдарланады. Өдетте жүйеге 2-5% блок-сополимерлер енгізген жеткілікті.

Толтырғыштарды полимер арасына енгізгенде, олар фазааралық шекарада және екі фазамен де жанасуы керек. Бұл қатты ұнтақтар әртүрлі фазадағы макромолекулаларды берік байланыстырады. Алайда, кез келген толтырғыш полимер жұбын біріктіре алмайды, яғни адгезияны арттырмайды. Мұнда термодинамикалық және кинетикалық факторлардың рөлі бар. Толтырғыштардың бөлшектері неғұрлым уақтау және меншікті беті жоғары болса, олардың активтілігі соғұрлым артады.

Адгезиялық беріктікке әсер ететін факторларға тоқталайық:

1. Адгезив пен субстраттың химиялық табиғаты. Олардың құрылымында функционалдық топтар болса, химиялық байланыс түзеді де, адгезиялық беріктік артады.

2. Адгезив пен субстраттың жанасатын беттерінің ауданы. Жанасатын беттерді толық іске асырған жағдайда, адгезиялық қосылыстың беріктігі жоғары болады.

3. Бөліну шекарасының ақаулығы. Мұнда сұйық адгезивтің субстрат бетіне жұғуы, адгезив пен субстраттың бөліну шекарасындағы қалдық кернеудің пайда болуы маңызды.

4. Беттік бөлінудің фазалық құрамы. Бөліну шекарасында бір-фазалы немесе гетерофазалы полимерлік адгезивтің құрылымы түзіледі.

9 - т а р а у

ПОЛИМЕРЛЕРДІ ТОЛТЫРУ

Полимерлерге дисперстілігі жоғары қатты толтырғыштарды енгізу сан алуан қасиеттері бар материалдар алуға мүмкіндік береді. Толтырғыштар полимерлерге әртүрлі әсер етеді, соның нәтижесінде оларды пайдалану тиімділігі артады.

Полимерлерге толтырғыштарды енгізу үш мақсаттың бірін көздейді:

- полимерлердің механикалық беріктігін және қаттылығын арттыру;
- полимерлік материалдардың өзіндік құнын төмендету;
- полимерлерге арнайы қасиеттер (жанғыштығын төмендету, электрлік, жылуфизикалық, адгезиялық және басқа қасиеттерін жоғарылату) беру.

Полимерлердің қаттылығын және серпімділік модулін арттыру барлық қатты дисперстік толтырғыштар үшін жан-жақты әдіс болып табылады. Сондықтан термопластар мен реактопластардың осындай қасиеттерін жақсартуда жиі қолданылады.

Полимерге арзан толтырғыштарды енгізу арқылы материал құнын едәуір төмендетуге болады. Толтырғыштарды қолданудың бұл бағыты жыл сайын етек жаюда, өйткені полимер алу үшін қажетті шикізат мұнай мен газ қымбаттауда.

Толтырылған полимерлерді полимерлік композициялық материалдар (ПКМ) немесе композиттер деп те атайды. Қазіргі кезде полимерлерді зерттейтін ғылымда полимерлік композициялық материалдарды жасау проблемасы бірінші орынға қойылып отыр.

ПКМ дегеніміз – гетерофазалық екі немесе одан да көп компонентті полимерлік жүйе, фазалар құраушы бір-бірімен тек фазааралық шекара арасында ғана әрекеттеседі, сонымен қатар жаңа қасиеттердің пайда болуы фазааралық құбылыстарға байланысты. Олар табиғи, органикалық және бейорганикалық толықтырғыштар және полимерлер негізіндегі материалдар болып табылады.

Толтырылған полимерлердің қасиеттеріне әсер ететін факторлар:

- полимердің және толтырғыштардың табиғаты мен олардың өзара қатынасы;
- полимер мен толтырғыш шекарасындағы әрекеттесу табиғаты;
- толтырғыштардың полимерлерде таралу сипаты.

9.1 Толтырғыштар

Толтырғыштарды таңдау материалдардың физика-химиялық қасиеттеріне, қандай өзгертулер енгізілуіне және полимерлік қаңқаның түріне байланысты. Толтырғыштар ретінде арнайы пішіні мен мөлшеріне келтірілгеннен кейін сфера түрінде, әртүрлі фракциялық құрамы мен пішіні бірқалыпты емес майда ұнтақтарды, қабықшаларды, талшықтарды, қағаздарды, маталарды, киіздерді, т.б., яғни табиғатта кездесетін барлық материалдарды қолдануға болады. Полимерлік қаңқаға толтырғыштарды енгізгеннен кейінгі тиімділігіне байланысты толтырғыштар шартты түрде екіге бөлінеді: активті толтырғыштар, яғни күшейткіш (негізінен физика-химиялық қасиетін) және активті емес (енгізгеннен кейін тек материал түсі өзгеріп, бағасы төмендейді, бірақ материал қасиеттерінің жақсарғаны байқалмайды).

Термодинамикалық тұрғыдан қарағанда, полимердің толтырғышқа адгезиялық энергиясы полимердің когезиялық энергиясынан неғұрлым жоғары болса, толтырғыш соғұлым активті болып саналады. Бұл тұжырым бойынша полимер мен толтырғыш арасында беттік бөліну жойылады деп есептеледі. Оны мынадай математикалық өрнекпен көрсетуге болады:

$$E_a = E_1 + E_2 - E_{12},$$

мұндағы E_1 және E_2 – полимер мен толтырғыштың еркін беттік энергиялары,

E_{12} – фазааралық еркін энергия.

Егер E_k – еркін когезия энергиясын $2E$ -ге тең деп алсақ, онда

$$E_a - E_k = E_2 - E_1 - E_{12}$$

Егер $(E_{12} + E_2 - E_1) < 0$ болса, беріктік артады. Көптеген толтырғыштар үшін E_2 мәні E_1 -ге қарағанда жоғары, яғни $E_2 > E_1$. Демек, толтырғыштарды енгізу полимердің беріктігін арттырады. Сондықтан иілгіш макромолекулаларға толтырғыштарды қолдану өте тиімді.

Армирлейтін талшықты толықтырғыштар. Армирлейтін талшықты толтырғыштарды полимерлік композициялық материалдарда қолданылуы өзінің физика-химиялық көрсеткіштерінің жоғары болуына негізделген. Армирлейтін талшықтардың таңдалуы олардың технологиялық және эксплуатациялық қасиеттеріне байланысты. Қазіргі кезде армирлейтін толтырғыштар ретінде *шыны талшықтарды* көбірек қолдануда. Сонымен қатар, көміртекті талшықтардың жіп-

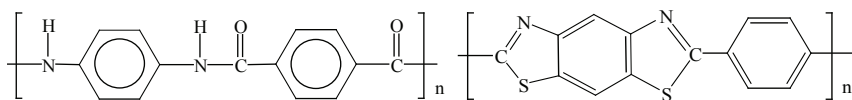
ті кристалдарын, асбест және бор талшықтарын қолдану өрістеуде.

Композициялық талшықты материалдардың негізін үш элемент құрайды: талшық, қаңқа және осы элементтер арасындағы шекара аралығы. Материалдар алу үшін қажетті физика-механикалық көрсеткіштермен бірге элементтердің жеке немесе бірге қосылып жұмыс істеген кездегі әрқайсысының тиімді бірігу қасиеті болуы керек.

Армирлейтін талшық толтырғыштардың арасында өзінің мәні бойынша шыны талшықтар бірінші орын алуда. Шыны талшықтардың басқа толтырғыштардан басымдылығы: жоғары механикалық беріктігі, химиялық тұрақтылығы, мата алуға мүмкіндігі және бастапқы шикі заттардың арзандығы. Шыны талшықтарды алу үшін кремний оксиді мен басқа металдардың оксидтерінің қоспасынан арнайы дайындалған шыны массаны үлкен жылдамдықпен созу қажет. Мұндай композициялық материалдарды шыныпластиктер дейді. Олар құны арзан болғандықтан құрылыста, тұрмыста, кеме және спорттық жабдықтар жасауда қолданылады.

Органикалық талшықтар. Бұл материалдардың көміртек талшықтардан бірқатар ерекшеліктері бар. Шыныпластиктермен салыстырғанда меншікті беріктігі мен қаттылығы төмен болғанымен, алынған пластиктердің тығыздығы төмен, меншікті тұтқырлығы жоғары және химиялық тұрақты сияқты қасиеттері бастапқы олқылықтарының орнын жабады. Өте берік және жоғары модульді жаңа органикалық талшықтар (9.1-сурет) алынып, конструкциялық материалдар алуда қолданыс тапты.

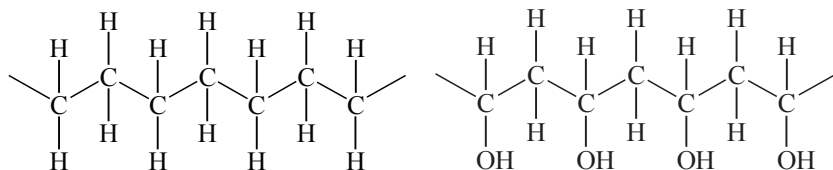
Қатаң тізбекті полимерлер:



Кевлар

Полибензотриазол

Иілгіш тізбекті полимерлер:



Полиэтиленді талшықтар

Поливинил спиртті талшықтар

9.1-сурет. Кейбір полимерлі талшықтардың химиялық құрылымы

Көміртекті талшықтар. Көміртекті талшықтардың қасиеттері бастапқы шикізаттың түріне, алу шарттарына, қысымына, өндеу ерекшеліктеріне және басқа факторларға байланысты. Көміртекті талшықтардың ерекшелігі олардың тығыздығының төмендігінде. Мұндай талшықтарды негізінен органикалық талшықтардан (полиакрилонитрил және гидратцеллюлоза) алады. Органикалық талшықтарды арнайы жоғары температурада өндегенде, тотығу және карбондау реакциялары жүреді, яғни кеңістіктік құрылымды көміртек талшықтар алынады. Осы талшықтар жоғары температураға төзімді, сондықтан алынған композициялық материалдар жылу қорғағыш материал ретінде қолданылады.

Полимерлік композициялық материалдар алудың жаңа әдісі екі немесе одан да көп әртүрлі талшықтар (шыны, органикалық, көміртекті) армируға бірге қатысады. Ондай материалдарды «гибридті» дейді және олардың қолданылу ауқымы кең.

Дисперсті толтырғыштар. Композициялық материалдар алуда ұсақ дисперсті толтырғыштар көп қолданылады: кварц ұнтағы, бор, тальк, каолин, слюда, ұсақталған шыны талшықтар, аэросилдер және т.б. Резеңкені вулкандау үшін күйе қосу ертеден белгілі.

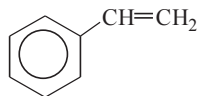
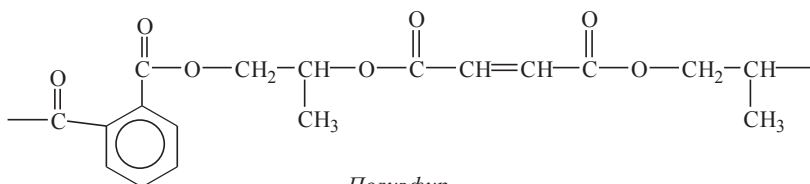
Дисперсті толтырғыштарды таңдауда бірінші кезекте бөлшектердің мөлшері мен олардың мөлшер бойынша таралуы тұр. Толтырғыштардың тағы бір маңызды параметрі – меншікті беті. Мұндай толтырғыштардың тиімділігі меншікті бетке байланысты, әсіресе толтырғыштардың беттерінде беттік-активті заттар, беттік модификаторлар және дисперстеуші агенттер адсорбцияланса немесе әрекеттессе. Толтырғыштар бөлшектерінің текшелену сипаты да ерекше рөл атқарады.

Электрөткізгіш толтырғыштар. Полимерлерге жартылай өткізгіштік немесе электрөткізгіштік қасиеттер беру үшін әртүрлі толтырғыштар пайдаланылады. Жартылай өткізгіштік қасиеттерді металл ұнтақтары, графит және техникалық көміртек толтырғыштар береді, ал электрөткізгіш материалдарды алуға тотықпайтын және полимерлерді химиялық ыдыратпайтын күміс, никель және басқа металдар қолданылады.

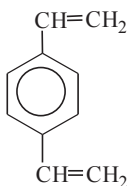
Полимерлердің электрөткізгіштігі толтырғыштың бөлшектерінің саны мен олардың қаңқада орналасу сипатына және бөлшектераралық жанасу кедергісіне тәуелді. Сонымен қатар, электрөткізгіш полимер мен толықтырғыштың әрекеттесуінің де маңызы зор. Толтырғыштың өткізуші тізбекті құрылымы түзілу үшін толтырғыштардың әрекеттесу энергиясы полимер-полимер арасындағы әрекеттесуші энергиядан жоғары болуы керек.

9.2 Байланыстырғыштар жасау мәселелері

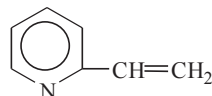
Полимерлік композициялық материалдар алу үшін армилеуші талшықтарды немесе басқа да армилеуші элементтерді біртұтас материалға полимерлік байланыстырғыштар арқылы желімдеу керек. Ал дисперсті толтырғыштарды полимерге біркелкі етіп енгізу қажет. Байланыстырғыштарға негізгі екі шарт қойылады, біріншісі, олар толтырғыштар беттерінде адгезия максимал болу, екіншісі, өте беріктік. Бірінші шарттың орындалуы біртұтас және беріктігі күшейтілген материал алуға мүмкіндік береді, ал екіншісі, армилеуші талшықтардың арасына күштің бірдей түсуін қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, композициялық материалдар алудың технологиялық үдерістерін жүргізу үшін байланыстырғыштарға қосымша шарт қойылады.



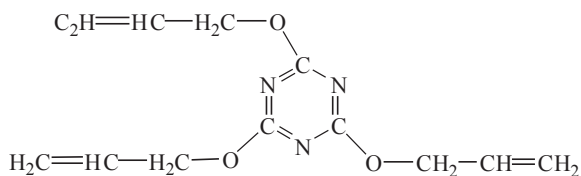
Стирол



Дивинилбензол

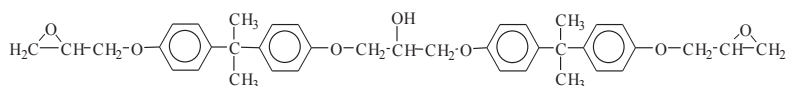


2-винилпиридин

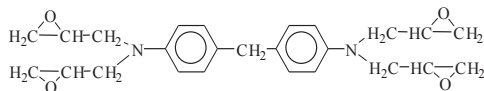


Триаллилцианурат

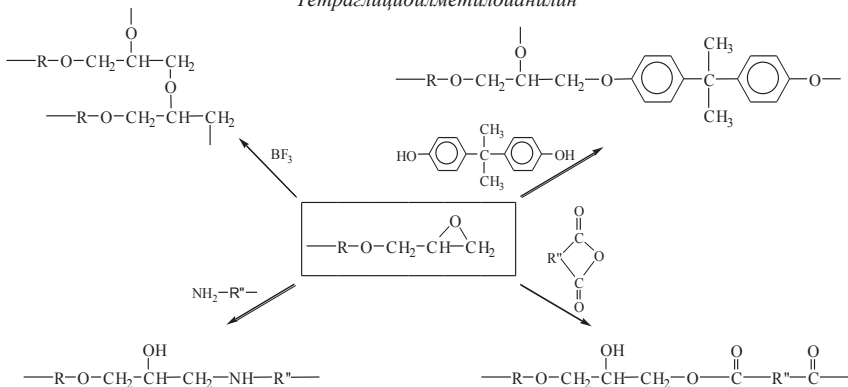
9.2-сурет. Полиэфирлі байланыстырушылар мен сомономерлердің қатаюы мен химиялық құрылымы



Бисфенол А-ның диэпицидиді эфирі



Тетраэпицидидиметилдианилин



9.3-сурет. Эпоксидті байланыстырушылардың химиялық құрылымы және олардың қатаю сызбанұсқасы

Полимерлік байланыстырғыштар екі топқа бөлінеді: термореактивті және термопласты. Біріншісі, әдетте, өзін төменгі тұтқырлы сұйықтық ретінде көрсетеді. Олар армирушы материалдармен (талшықтар, жіптер, таспалар, маталар) жанасқаннан кейін химиялық реакциялардың көмегімен қатты полимерлік қаңқаға айналады. Бұл химиялық үдеріс – *қатаю* деп аталады. Екінші топ – сызықты полимерлер. Олар температураны жоғарылатқан кезде, бірнеше рет балқытылған күйден сұйықтыққа айналады.

Кейбір термоактивті байланыстырғыштың химиялық құрылымдары мен қатаю реакциялары 9.2 – 9.6-суреттерде келтірілген. Полиэфирлі байланыстырғыштар радикалды полимерлену реакциясымен немесе 9.2-суретте көрсетілгендей сополимерлену арқылы қатайды. Олигоэфиракрилаттар да радикалды полимерлену жолымен қатайды. Эпоксидті, фенолформальдегидті, карбамидформальдегидті байланыстырғыштардың қатаю сызбанұсқасы 9.3 – 9.4-суреттерде келтірілген.

Термоактивті байланыстырғыштардың кемшіліктері мен артықшылықтарын көрсетейік.

Артықшылықтары:

1. Технологиялық қасиеттер: байланыстырушылардың тұтқырлығы төмен, армирлеуші материалдарды жақсы сіңіреді, қатаю температурасы салыстырмалы түрде төмен.

2. Талшықтардың адгезиялық қасиеттері басым.

3. Жылу тұрақтылығы жоғары.

4. Өртүрлі ортада тұрақты: химиялық, суда және атмосферада, ал газ және сұйықтық үшін өткізгіштігі төмен.

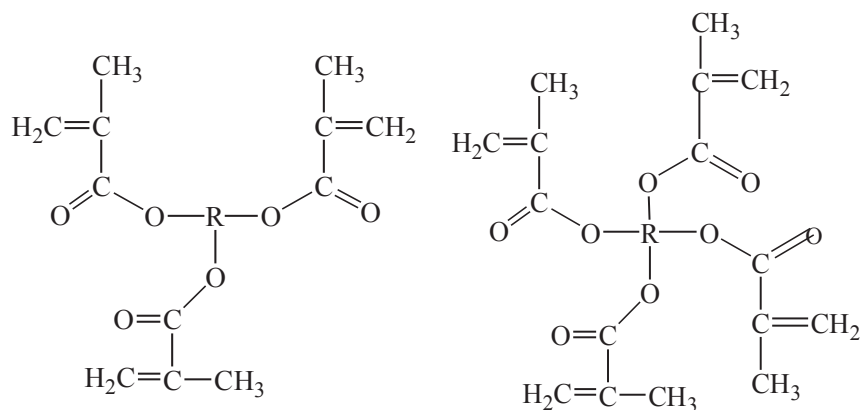
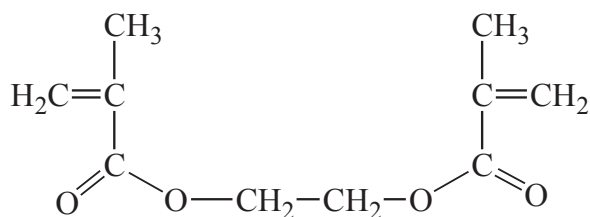
5. Компоненттерді сұрыптау, модификаторлар мен катализаторларды қосу арқылы және қатаю шартын өзгерту нәтижесінде қасиеттерді кең ауқымда реттеуге болады.

Кемшіліктері:

1. Морттылығы және беріктіктің төмен болуы.

2. Қайта өңделмейтіндігі.

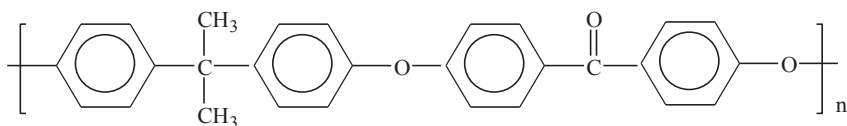
3. Экзотермиялық химиялық реакцияларды жұмсақ режимде ұзақ өткізу қажеттілігі.



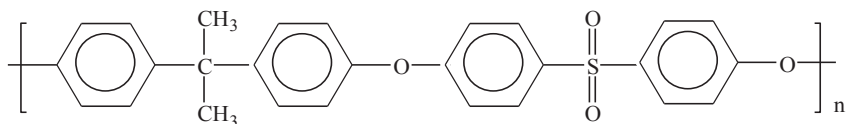
9.4-сурет. Олигоэфиракрилат байланыстырғыштардың химиялық құрылысы



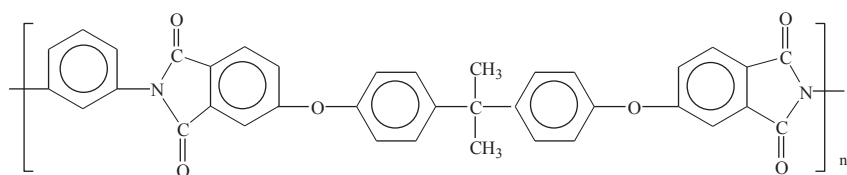
9.5-сурет. Фенолформальдегид және карбамидформальдегид байланыстырушылардың химиялық құрылысы және қатаю сызбанұсқасы



Полиэфиркетон



Полиэфирсульфон



Полиэфиримид

9.6-сурет. Температураға төзімді термопласты байланыстырушылардың химиялық құрылысы

Термопласты байланыстырушылар да жиі қолданылады және олардың артықшылықтары:

1. Беріктігі және температураға төзімділігі жоғары.
2. Қайта өңдеуге мүмкіндік бар.
3. Бұйымдарды жөндеу жеңіл.
4. Өндеу мүмкіндіктері мол және денеге пішін беру оңай.
5. Жану төменгі температурада жүреді және жанған кезде бөлінетін заттардың зияндылығы аз.

Сонымен қатар, термопласты байланыстырушыларды пайдаланғанда, күрделі технологиялық шешімдермен кездесеміз. Өйткені, полимер балқымасы өте тұтқыр болғандықтан процесс жоғары температурада жүреді.

Қазір әрбір байланыстырушылардың кемшіліктерін жойып жіберіп, өте жақсы қасиеттерге жету үшін, полимердің әртүрлі қосылыстары пайдаланыла бастады.

Фазаларды бөлу беті. Армирленген және толықтырылған композициялық материалдарды сипаттайтын маңызды фактор – олардың қатты дене бетіне адгезиясы. Көп жағдайларда толтырылған

полимерлерді алу ерітіндіден немесе қатаюға бейім сұйытылған композиция арқылы жүргізілгенде, адгезиялық әрекеттесудің біріншілік кезеңі адсорбция болады. Көп компонентті байланыстырушыларды қолданған жағдайда адсорбциялық әрекеттесудің рөлі маңызды, себебі компоненттердің талғамды адсорбциялануы мүмкін. Фазааралық шекарадағы адсорбциялық құбылыстар оларды адсорбциялық қабаттар түзілуіне әкеліп соқтырады. Ондай қабаттардың түзілуі – полимердің бетке адгезиясы болатынын көрсетететін негізгі фактор.

Полимердің қатты дене беттеріне адгезиялануы полимерлік композициялық материалдардың қасиеттерін анықтайды. Адгезия проблемасы өте күрделі және әртүрлі болып келеді, мысалы, физикалық және механикалық. Адгезия құбылысын түсіндіру мақсатында көптеген теориялық көзқарастар қалыптасқанын жоғарыда келтірдік. Бірақ, ол теориялардың біреуі де адгезиялық әрекеттесу энергиясын есептей алмайды, себебі адгезияға және оның беріктігіне бір уақытта әртүрлі факторлар әсер етеді.

9.3 Толтырғыштардың полимерде таралу сипаты

Толтырғыштардың полимерде таралу сипаты екі көрсеткіш арқылы анықталады:

- бөлшектердің көлем бойынша біркелкі таралуы;
- толтырғыштың ұнтақталу дәрежесі.

Толтырғыш қоспаның әр нүктесінде біркелкі таралу ықтималдығы бар. Алайда, толтырғыштардың мөлшері әртүрлі және әсер ететін факторлардың көптігінен мұндай таралу болмайды. Сондықтан бөлшектердің біркелкі таралуын *араластыру индексі I* арқылы белгілейді:

$$I = \frac{\delta^2}{S^2}$$

мұндағы δ^2 – қоспадағы толтырғыштың жалпы концентрациясы, ол мөлшері бірдей бөлшектер үшін биномдық таралу заңына сәйкес анықталады, S^2 – эксперимент арқылы анықталған қоспадағы толтырғыштың нақты концентрациясы.

Араластыру индексі 0 мен 1-ге дейін өзгереді. Егер $I = 0$ болса, жүйеде араласу жоқ, ал $I=1$ болса, көлемі бойынша біркелкі максимал таралу бар.

Ұнтақ толтырғыштар агломераттардан тұрады. Агломерат дегеніміз толтырғыштардың физикалық байланыстар арқылы бірнеше бірінші-

лік бөлшектерінің бірігуі. Агломераттар полимермен араласқанда ірі агломераттар ыдырап, кішірейеді. Бұл процесс диспергілеу (майдалау) деп аталады. Сол мезетте жаңа түзілген толтырғыш беттеріне полимер жұғады, нәтижесінде ол бөлшектер агломераттардың түзілуіне кедергі жасайды. Агломерат мөлшерінің біріншілік бөлшектерге жақындауын толтырғыштардың диспергілеу дәрежесі дейді. Толтырғыштардың диспергілеу дәрежесі композиттердің барлық қасиеттеріне әсер етеді.

9.4 Толтырғыштардың бетіне макромолекулалардың адсорбциясы

Қатты дене бетіне макромолекулалардың адсорбциялануы төмен молекулалық заттармен салыстырғанда өзгеше болады. Макромолекула ұзын тізбекті және иілгіш болғандықтан қатты дене бетіне бірнеше буындардан тұратын ұзартылған бөліктерімен адсорбциялануы мүмкін. Кейбір ұзындықтары әртүрлі макромолекулалар бір-біріне алшақ жатқан бірнеше бөліктерімен де адсорбцияланады. Жанасу ауданы үлкен болуына байланысты жиынтық адсорбция энергиясының мәні жоғары болуы ықтимал. Ол химиялық энергиясынан басым. Адсорбцияланған буындар саны кездейсоқ болғандықтан әртүрлі макромолекулалардағы айырмашылықтар едәуір. Сондықтан адсорбцияланған макромолекулалардың адсорбциялық энергия мәні кең аралықта өзгеріп отырады. Толтырылған полимерді еріткенде еріткіш бөлшектер бетінен адсорбциялық энергиясы жоғары макромолекулаларды ығыстыра алмайды.

Адсорбция макромолекуланы қатты дененің бетіне бекітіп, оның бетке жақын жатқан бөлігінің еркін қозғалуын тежейді. Беттен алыстаған сайын макромолекуланың қозғалғыштығы өседі. Осының нәтижесінде қатты дененің бетіне жақын жерде жылдамдығы тежелген макромолекула қабаты пайда болады. Толтырғыштың меншікті ауданы неғұрлым үлкен болса, полимерлік фаза үлесінің көбірек бөлігінің қозғалғыштығы соғұрлым тежелген. Макромолекуланың қозғалғыштығы полимерлік дененің көптеген макросипаттамаларын анықтайды. Оған деформациялық қасиеттер де жатады.

9.5 Толтырылған полимердің деформациялық және реологиялық қасиеттері

Дисперстік бөлшектер мен толтырылған полимер екі фазалы коллоидтық жүйені құрайды. Ол полимерлік дисперсиялық ортадан және қатты бөлшектер – дисперстік фазадан тұрады. Мұндай жүйелер үшін жалпы ереже: кез келген екі фазалы жүйенің механикалық қасиеттері дисперсиялық ортаның қасиеттерімен анықталады, ал дисперстік фазаның әсері кемірек, оның ықпалы тек дисперсиялық орта арқылы беріледі. Сондықтан компоненттері көпфазалы жүйенің қасиеттері олардың құрамына сызықты түрде тәуелді емес, өте күрделі өзгереді.

Полимерлердің деформациялық қасиеттерін екі топқа бөлуге болады. Біріншісі, дененің деформацияға қарсылық көрсетуі. Оған жататындар: балқыманың тұтқырлығы (η), серпімділік модулі (E), қаттылығы (H), ағу шегі (σ_T). Екіншісі, денені шектік деформациялауға ұмтылу мүмкіндігі. Мысалы, бұзудың кезіндегі шектік деформация (ϵ).

Сыртқы механикалық күштің әсерінен полимердің деформацияға ұшырауы үш құраушы арқылы болатыны белгілі: атомаралық қашықтықтың өзгеруі, макромолекулалардың конформациясының өзгеруі және макромолекуланың бір –бірімен салыстырғанда ауысуы (ағуы).

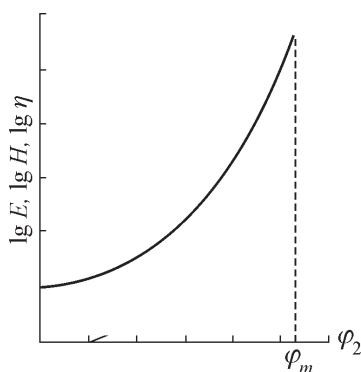
Қатты бөлшектерді полимерге енгізгенде, олар макромолекуланың қозғалғыштығын тежейді, соның салдарынан макромолекулалардың конформациялық өзгеру қасиеті және бір-бірімен салыстырғанда қозғалғыштығы кемиді. Осының нәтижесінде полимердің деформацияға қарсылығы жоғарылайды және шектік деформация шамасы кемиді.

Сол себепті толтырғыштың меншікті беті ($S_{\text{мен}}$) артқанда толтырылған полимердің деформацияға қарсылығы жоғарылайды және шектік деформация шамасы кемиді (9.7-сурет). Толтырғыштың мөлшерін азайту арқылы композиттің қасиеттерін осылай өзгертуге болады. Өйткені, бөлшектің мөлшері азайғанда, олардың меншікті беті артады.

Сонымен қатар, қатты бөлшектердің серпімділік модулі полимердің серпімділік модуліне қарағанда едәуір жоғары және толтырғыштар полимерлер сияқты жоғары деформацияға бейім емес. Әрине, полимер көлемінің бөлігін қатты бөлшектермен ауыстырғанда композиттің деформациялық қабілеті төмендейді және деформацияға қарсылығы артады.

Полимердің E , H , η қасиеттерінің артуының тағы бір себебі бар. Ол дисперстік бөлшектердің кеңістіктік коагуляциялық тор түзуі. Мұндай тор деформацияға қосымша қарсылық көрсетеді. Осындай торлардың түзілуінің себебі, дисперстік фазалардың коагуляцияға ұмтылуы болып табылады. Бұл полимер тұтқыраққыштық және жоғары эластикалық күйлерінде болуы мүмкін. Полимердің тұтқырлығы неғұрлым төмен болса, коагуляция үдерісі соғұрлым тез жүреді. Толтырғыштың концентрациясын арттырғанда, тордың жиілігі өседі.

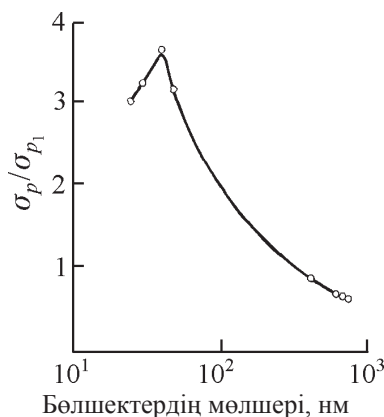
Жоғарыда келтірілген факторлардың барлығы серпімділік модулі (E) және H , η мәндерін арттырады, шектік деформация шамасын азайтады. Бұл параметрлер толтырғыштың концентрациясын жоғарылатқанда, сызықтық түрде өзгермейді және толтырғыш концентрациясы жүйе көлемінің жоғары мән үлесіне жеткенде күрт өзгереді (9.7-сурет).



9.7-сурет. Полимердің деформацияға қарсылығының толтырғыштың көлем бойынша мөлшеріне тәуелділігі. φ_2 — композиттегі толтырғыштың көлемдік үлесі; φ_m — толтырғыштың максимал көлемдік үлесі

9.6 Дисперстілігі жоғары толтырғыштармен полимерлердің беріктігін арттыру механизмі

Толтырғыштың серпімділік модулі өте жоғары болғандықтан композиттегі толтырғыш бөлшектері іс жүзінде деформацияға ұшырамайды. Сондықтан, полимер — толтырғыш шекарасында деформация үдерісі кезінде жарықшақтар түзіледі. Сонымен қатар, полимер мен толтырғыш арасында адгезия аз болса, деформация барысында полимер толтырғышпен қабаттасып, жарықшақтар пайда болуы мүмкін. Сөйтіп, полимердегі толтырғыш бөлшектері композитте ақаулар мен жарықшақтардың түзілуінің басты себебі болып табылады. Осындай жарықшақтар арқылы полимерлердің қабаттануын микроскоп арқылы анық көруге болады. Мұндай жарықшақтардың мөлшері дисперстік бөлшектердің мөлшеріне тура пропорционал. Егер толтырғыш мөлшері критикалық шамадан кем болса, онда түзілегін жарықшақтар мен қабаттасу да аз болады және



9.8-сурет. Бутадиен каучугі негізіндегі резеңкенің салыстырмалы беріктігінің толтырғыш мөлшеріне тәуелділігі

композиттік бұзылуын болдырмайды. Бірақ, осы микрожарықшалардың түзілуіне энергия жұмсалады, нәтижесінде толтырғыш полимер беріктігін арттырады.

Егер толтырғыш бөлшектері критикалық шамадан жоғары болса, онда басқа жағдай туындайды. Мұндай толтырғышты полимерге ендіргенде, ірі жарықшалар пайда болады, нәтижесінде материалдың бұзылуына толтырғыш болмағанан да аз күш жұмсалады. Толтырғыш бөлшектерінің мөлшері неғұрлым үлкен болса, соғұрлым полимерде ірі жарықшалар пайда болады және композиттің бұзылуы жүреді (9.8-сурет).

Сонымен, полимердің беріктігін толтырғышпен арттыру үшін дисперстік бөлшектердің мөлшері критикалық мөлшерден кем болуы қажет.

Эксперименттік мәліметтерге сүйенсек, толтырғыштардың критикалық мөлшері бірнеше жүз нанометр шамасында болады және полимер қаңқасының сипаттамасына γ_m және E байланысты. Мұнда γ_m – беттік меншікті бұзу энергиясы.

Сонымен қатар, ұлғайып бара жатқан жарықшалар толтырғыш бөлшектерімен жанасқанда, тарам-тарамға бөлінеді. Ол жарықшақтың критикалық мөлшерінің көбеюін болдырмайтын және жаңа беттің түзілуіне қосымша энергия қажет етеді. Бұл полимерді дисперстік бөлшектермен беріктендірудің екінші себебі болып табылады.

Композиттің беріктігіне толтырғыш бетіндегі қозғалғыштығы аз полимер қабатының болуы да маңызды рөл атқарады. Бұл қабат полимердің серпімділік модулін арттырады және мына тендеуге сәйкес композиттің беріктігін нығайтады:

$$\sigma = A\sqrt{2E\gamma_m / \pi c},$$

мұндағы σ – механикалық беріктік, A – геометриялық константа, γ_m – беттік меншікті бұзылу энергиясы, c – композиттегі ақаудың тиімді мөлшері.

Бұл келтірілген мәліметтер полимерді дисперстілігі жоғары бөлшектермен беріктігін арттырудың үшінші себебі. Толтырғыштың $S_{\text{мен}}$ мәнін арттырғанда, серпімділік модулі жоғары полимердің үлесі көбейеді және композиттің беріктік қасиеттері нығаяды.

Полимер мен толтырғыш арасындағы адгезияның ұсақ және ірі бөлшектерге әсері әртүрлі болады. Адгезияның кемуі полимердің толтырғышпен қабаттасуы мен ақаудың түзілуіне әсер ететін күштің азаюына ықпал етеді. Толтырғыш бөлшектерінің мөлшері критикалық мөлшерден үлкен болған жағдайда композиттің беріктігі күрт төмендейді.

Толтырғыш бөлшектері мөлшерінің критикалық мөлшерден кем болғандағы адгезияны дисперстілігі жоғары толтырғыштардың күшейту әсері әлі толық анықталмаған. Максимал күшейту полимер мен толтырғыш бөлшектері арасында тиімді деңгейге жеткенде болуы мүмкін.

Егер толтырғыш пен полимер арасында адгезия аз болса, композиттің беріктігі нашарлайды.

Жоғарыда келтірілген заңдылықтарға сүйенсек, полимер беріктігін арттыру үшін толтырғыштың белгілі бір концентрациясы қажет. Полимердегі толтырғыш концентрациясының мәні ϕ_m -ге жақындағанда, диспергирленген бөлшектің мөлшеріне байланыссыз композиттің беріктігі кемиді. Мұны толтырғыштың беріктігін арттыру әсерінің «қайтымдылығы» деп атайды.

Дисперстілігі жоғары толтырғыштардың беріктікті арттыруы полимер қаңқасының физикалық күйіне байланысты. Торланған полимер жоғары эластикалық күйде беріктіктің үлкен мәніне жетеді (5-10 рет). Шыны тәрізді күйде және кристалды полимерлердің беріктендіру дәрежесі төменірек (1,2-2 рет). Толтырғыштардың полимердің әртүрлі физикалық күйлеріне әсерін адсорбцияланған макромолекулалардың қозғалғыштығының болуы полимердің беріктігін арттырады. Жоғары эластикалық күйдегі полимердің толтырғыштарға адсорбцияланған макромолекулаларының қозғалғыштығы шыны немесе кристалды полимерлерге қарағанда едәуір төмен.

Сонымен дисперстілігі жоғары толтырғыштардың беріктігін нығайту себептері:

- толтырғыш бөлшектері маңында көптеген жарықшақтар түзілуі үшін сыртқы энергия жұмсалады;
- макрожарықшақтардың өсуі мен олардың тарам-тарамға бөлінуінің толтырғыш бөлшектерімен жанасқанда кемуі;

— полимер қаңқасының серпімділік модулінің толтырғыштарға адсорбцияланған макромолекула бөлігінің қозғалғыштығы төмендеуіне байланысты кемуі.

Полимерлерге толтырғыштар енгізу арқылы әртүрлі салада қолданыс табатын композиттер алуға болатынын көрдік. Полимерлерді толтыру пластмассалар, резеңкелер, лак-бояулар, синтетикалық желімдер және т.б. алуда негізгі тәсіл болып табылады.

10 - т а р а у

ПОЛИМЕРЛЕРДІ ПЛАСТИФИКАЦИЯЛАУ

Пластификациялау – полимерді модификациялау тәсілдерінің бірі. Мұнда полимерге төмен молекулалық қосылыстарды енгізеді, соның нәтижесінде олардың шынылану температурасы мен аққыштығы төмендейді, созылғыштық және пластикалық қасиеттері жақсарады. Пластификаторды полимерді синтездеу алдында мономерлер қоспасына немесе ерітіндідегі және балқымадағы дайын полимерлерге қосуға болады.

Көп жағдайда полимерлерге пластификаторды сұйық күйде енгізеді. Сұйық пластификатор полимер фазасына өткенде, оның молекулалық немесе коллоидтық дисперстенуі орын алады. Егер пластификатордың полимерге ынтықтығы болса, молекулалық дисперстену, яғни пластификатордың полимердегі шын ерітіндісі өздігінен түзіледі, полимер пластификаторда ісінеді. Егер пластификатордың полимерге ынтықтығы болмаса, ол полимерге өздігінен ене алмайды, яғни ісіну болмайды. Бұл жағдайда пластификацияланған полимер коллоидтық жүйе түзеді, дисперстік орта – полимер, ал дисперсиялық фаза – пластификатор болады. Түзілген эмульсия термодинамикалық және агрегативтік тұрақсыз, сондықтан қабаттарға бөлінеді. Жүйенің тұрақтылығы жоғары болғандықтан қабаттану жай жүреді, әсіресе бұйымдарды сақтау немесе пайдалану кезінде.

Пластификатор полимермен шын ерітінді түзсе, онда олар бір-бірімен үйлесімді. Пластификаторды полимер массасының 30% мөлшерінде ендіргендіктен пластификатордың полимерде араласуы қажет емес. Олар шекті араласуы да мүмкін, яғни полимер пластификаторда тек ісінеді, бірақ ерімейді.

10.1 Пластификациялау механизмі

Пластификациялау механизмі полимердің молекуладан ірі құрылымына, полимер мен пластификатордың химиялық құрылысына, олардың термодинамикалық үйлесімділігіне және үдерістің шарттарына байланысты. Полимер мен пластификатордың

термодинамикалық үйлесімділігіне байланысты пластификация екіге бөлінеді: құрылымшілік және құрылымаралық.

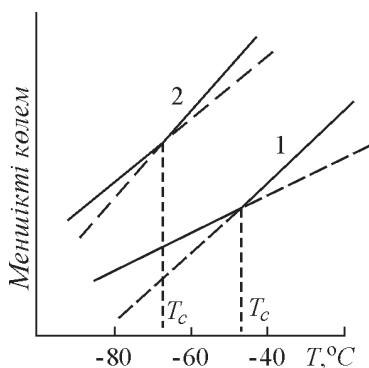
Пластификатордың полимерге деген термодинамикалық ынтықтығы жоғары болса, *құрылымшілік пластификациялау* болады. Мұнда пластификатор молекуласы полимерлік құрылымның ішіне оңай өтіп, біртіндеп оны бұзады. Құрылымшілік пластификацияда пластификатор полимердің кез келген мөлшерінде шын ерітінді түзіп, макромолекуланың конформациясына және иілгіштігіне әсер етеді.

Егер пластификатор полимердің аз мөлшерінде араласса, онда оның молекулалары құрылымаралық кеңістікке енеді. Мұндай пластификациялануды *құрылымаралық* деп атайды. Пластификатор молекулалары құрылымаралық бөлу бетіне адсорбцияланып, жұқа мономолекулалы қабат түзеді. Соның нәтижесінде молекуладан ірі құрылымның қозғалғыштығы артады.

Пластификаторды полимерде еріткенде, макромолекулаларды сұйық молекулалары қоршайды, яғни макромолекулалар бір-бірінен толық немесе жартылай бөлінеді. Мұның нәтижесінде макромолекулалар арасындағы әсерлер төмендейді, ал олардың кинетикалық иілгіштігі артады. Сонымен қатар төмен молекулалық сұйықтардың молекулалары полимер макромолекулаларымен салыстырғанда қозғалғыш келеді және жылулық қозғалыстың әсерінен тез орындарын алмастыра алады. Осының нәтижесінде тізбектің иілгіштігі артады және механикалық күштердің әсерінен макромолекула буындарының тез қайта топтануына мүмкіндік туады. Осы себептен бүкіл жүйенің механикалық икемдігі артады. Бұл полимердің қасиеттерін жан-жақты өзгертуге ықпал етеді: беріктік, деформациялық, температуралық, реологиялық, электрлік және т.б.

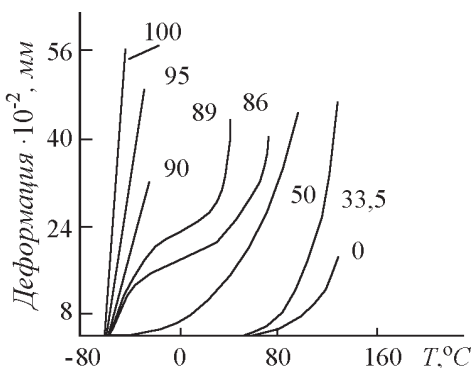
Молекулалық көзқарас бойынша полимерлерді пластификациялау деп оларға арнайы таңдалған сұйықтарды-пластификаторларды енгізгенде, құрылымдық элементтер қозғалғыштығының артуын айтады. Пластификатор полимермен химиялық әрекеттеспейді.

Полимерге пластификатор енгізгенде, жүйеде шынылану температурасы $T_{ш}$ кемиді және механикалық икемділігі артады (10.1 – 10.2-суреттер). Сонымен қатар, пластификациялану нәтижесінде тиімді серпімділік модулі, аққыштық температура T_a және морттық бұзылу температурасы T_m төмендейді.



10.1-сурет.

Пластификацияланбаған (1)
және пластификацияланған (2)
полимердің меншікті көлемінің
температураға тәуелділігі



10.2-сурет. Пластификацияланған
және пластификацияланбаған
ПВХ термомеханикалық қисығы
(қисықтар жанындағы цифрлар-
пластификатор мөлшері,%)

10.2 Пластификациялау теориялары

Пластификациялаудың алғашқы теориясын С.Н.Журков жасады. Пластификациялау шынылану механизмімен тығыз байланысты. Полярлы полимерлерді пластификациялау механизмі бойынша, пластификатор молекуласы полимердің полярлы функционалды топтарын көлегейлеп, кеңістік тордың түзілуін болдырмайды. Осы теория бойынша:

$$\Delta T_u = kn,$$

мұндағы n – пластификатордың моль саны; k – пластификатордың табиғатына байланысты емес коэффициент.

Осы теңдеу Журков ережесі немесе мольдік үлес ережесі деп аталады.

В. А. Каргин және В. Н. Малинскийдің пікірінше полюссіз полимерде пластификатор сегменттердің қозғалғыштығын арттырады. Бұл жағдайда:

$$\Delta T_u = k\omega$$

мұндағы ω – пластификатордың көлемдік үлесі. Бұл теңдеу көлемдік үлес ережесін көрсетеді.

Енкел және Хойша осы сияқты көзқарасты пластификатордың массалық үлесіне байланысты жалғастырды:

$$\Delta T_{\text{ш}} = R\omega_i$$

мұндағы ω_i – пластификатордың массалық үлесі.

Жоғарыда келтірілген теориялардың барлығы шынылану температурасының өзгеруін пластификатор концентрациясына тәуелді етіп көрсетеді. Полимер мен пластификатор арасындағы басқа әсерлерді қарастырмайды. Мысалы, пластификатордың ерігіштігін, иілгіштігін, молекулалық массасын, әсіресе, пластификатор мен полимер арасындағы молекулааралық әсерлер ескерілмейді. Сондықтан келтірілген ережелер тек шектелген жүйелерде қолданылады.

Пластификациялаудың жалпы теориясы полимердегі бос көлемнің рөлі туралы қағидаларға негізделген. Бұл қағида бойынша пластификаторды ендіргенде, полимердің бос көлемі өседі, осыдан сегменттердің қозғалғыштығы артады, мұның салдарынан $T_{\text{ш}}$ және T_g кемиді.

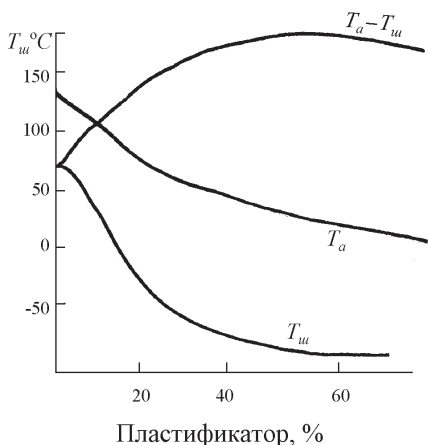
Кониг ұсынған пластификациялау теориясында пластификатор мен полимер арасындағы әсерлер ескеріледі.

10.3 Пластификатордың полимерлер қасиеттеріне әсері

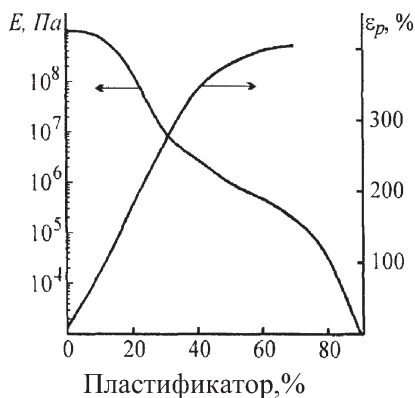
Полимерлерге пластификатор енгізгенде ең маңызды нәтиже болып шынылану $T_{\text{ш}}$ және аққыштық T_a температураларының төмендеуі болып табылатынын жоғарыда келтірдік. Пластификатор мөлшерін арттырғанда, шынылану және аққыштық температуралары заңды түрде кемиді (10.3-сурет). Демек, полимерге пластификатор енгізгенде, оның жоғары эластикалық қасиеттері таза полимермен салыстырғанда төменірек температурада байқалады және өңдеу температурасы да кемиді.

Аққыштық температурасы құрылымсыздану температурасынан жоғары қатаң тізбекті полимерлер үшін пластификатор енгізу өте тиімді, кейде қажетті.

Пластификатор әсері шынылану температурасы төменделуімен анықталады ($\Delta T_{\text{ш}}$). Әсіресе, мұндай жағдай қатаң тізбекті полимерлерге тән, яғни $\Delta T_{\text{ш}}$ мәні 100-160 К жетуі мүмкін. Ал иілгіш тізбекті полимерлер үшін шынылану температурасы 30-40 К, ал полярлы полимерде – небәрі 10-20 К кемиді. Демек, $\Delta T_{\text{ш}}$ мәні неғұрлым жоғары болса, пластификатор соғұрлым тиімді. Құрылымдық пластификациялауда шынылану температурасын едәуір төмендету



10.3-сурет. Қатаң тізбекті полимерлерді шынылану T_u және аққыштық T_a температураларының пластификатор мөлшеріне сай өзгеруі



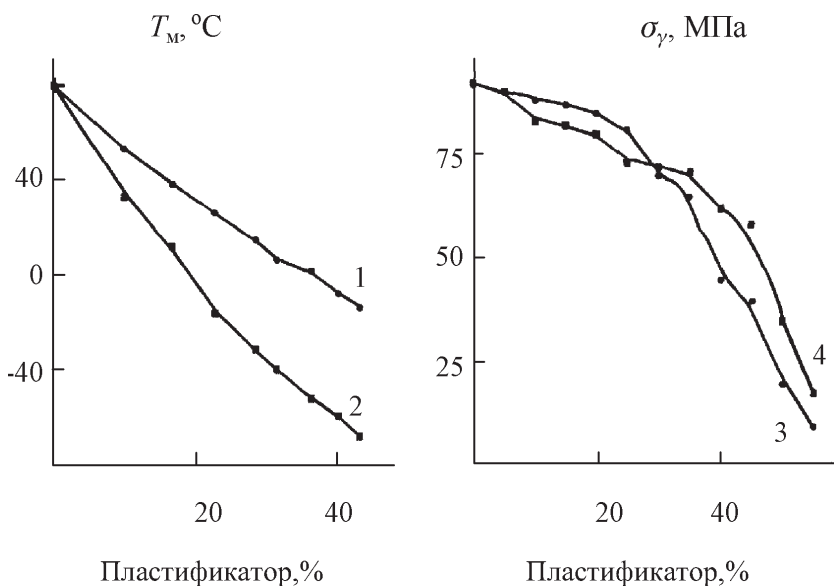
10.4-сурет. Серпімділік модулі мен үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзаруға ε_p пластификатордың әсері

үшін пластификатордың аз мөлшері де жеткілікті. Бұл жағдайда практикалық маңызы зор, пластификатордың мөлшерін полимерге енгізу арқылы қажетті тиімділікті алуға болады.

Молекулааралық әрекеттесудің әлсіреуі, пластификациялау кезінде макромолекулалардың қозғалғыштығының өсуі және полимерді тұтқырлығы төмен пластификатормен сұйылту жүйенің тұтқырлығын азайтады. Бұл полимерлерден әртүрлі бұйымдар алуды жеңілдету үшін өте маңызды.

Пластификаторды енгізу полимерлердің деформациялық беріктік қасиеттеріне де едәуір өзгерістер әкеледі. Мұнда полимердің серпімділік модулі E , қаттылығы H , механикалық беріктігі δ , созу кезіндегі шекті ағу δ_m және деформация ε кемиді (10.4-сурет). Механикалық қасиеттердің бұлай өзгеру себебі деп молекулааралық байланыстың әлсіреуі мен жүйенің қозғалғыштығының артуы есептелінеді.

Тізбектің иілгіштігінің артуы пластификациялау кезінде морттық температураны төмендетеді (10.5-сурет). Иілгіш тізбекті полимердің, мысалы, каучук, пластификатордың қатысында механикалық қасиеттері (беріктігі мен серпімділік модулі) төмендейді. Қатаң тізбекті және молекулааралық әрекеттесуі жоғары полимерлерге пластификаторлар енгізген өте тиімді.



10.5-сурет. Пластификатордың поливинилхлоридтің T_m -ге және целюлоза нитратының σ_y -на әсері. 1- трикрезилфосфат, 2-диоктилсебацнат, 3-дибутил фалат, 4-майсана майы

Пластификатор полимерлердің диэлектрлік қасиеттеріне де әсер етеді. Әдетте пластификаторды енгізу диэлектрлік сипаттамаларын нашарлатады.

Пластификатордың полюстілігіне және оның полимермен үйлесімділігіне байланысты диэлектрлік өтімділік және диэлектрлік шығын өзгереді. Егер пластификатор полимермен шын ерітінді түзетін болса, онда $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ мәні төмен температура аймағына ығысады. Мұнда $\text{tg} \delta$ және диэлектрлік өтімділіктің ϵ' абсолют шамалары пластификатордың полюстілігіне тәуелді.

Диэлектрлік өтімділігі аз полюссіз пластификаторды енгізгенде, ϵ' және $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ мәндері кемиді. Пластификатордың полюстілігі неғұрлым жоғары болса, $\text{tg} \delta$ және ϵ' мәндері де соғұрлым жоғары болып келеді. Пластификатор полимердің электрлік беріктігін де төмендетеді.

10.4 Пластификаторға қойылатын талаптар

Пластификациялау механизміне орай пластификаторларға мынадай талаптар қойылады:

1. Полимер мен пластификатордың үйлесімділігі, яғни олардың шын ерітінді түзуі. Пластификатордың полимерде ерігіштігі оның пластификациялық тиімділігін көрсетеді. Пластификатордың полимердегі мөлшері оның ерігіштігінен жоғары болса, пластификатор тиімсіз, мұнда оның полимерде молекулалық деңгейде еріген бөлігі ғана пластификациялық қасиет көрсетеді.

2. Пластификатордың қозғалғыштығы полимермен салыстырғанда жоғары болу керек. Көптеген органикалық сұйықтар осындай қасиеттерге ие.

3. Сұйық пластификатордың ұшқыштығы төмен және қайнау температурасы жоғары болу керек. Егер пластификатордың қайнау температурасы төмен болса, онда өңдеу кезінде мұндай сұйық қайнап кетуі мүмкін. Мұндай талапқа молекулалық массасы жоғары сұйықтар сай келеді. Бірақ пластификатордың молекулалық массасы төмендеген сайын пластификациялық тиімділігі артады. Сондықтан екі қарама-қарсы талаптардың ортасын таңдауға тура келеді. Әдетте, қайнау температурасы 250-400°C сұйықтарды пайдаланады.

4. Пластификатордың суда ерігіштігі нашар болуы қажет, өйткені полимерлік материалдарды пайдалану барысында сумен немесе басқа сұйықтармен жанасады. Егер пластификатор суда жақсы ерісе, ол сумен шайғындануы мүмкін.

5. Пластификатор молекуласының иілгіштігі. Пластификациялану тиімділігіне пластификатор молекуласының конфигурациясы мен конформациясы едәуір әсер етеді. Молекуласы иілгіш пластификатор тиімді, өйткені олардың қозғалғыштығы жоғарғы болып келеді.

6. Пластификатор жоғары химиялық және термиялық тұрақты, өңдеу және пайдалану кезінде аз тотығуы шарт.

7. Полимерді құрылымсыздандыру әсері болмауы керек.

8. Уыттылығы аз болуы керек.

Жоғарыда келтірілген талаптардың ішіндегі ең маңыздысы пластификатордың полимердегі ерігіштігі. Пластификацияланған полимерлерді кең температуралық аралықта өңдейді және қолданады. Сұйықтың полимерде еруіне температура едәуір әсер етеді. Сондықтан пластификацияланған полимерлер әртүрлі температурада тұрақты болуы үшін “полимер - пластификатор” жүйесінің фазалық күй диаграммасын білген жөн.

Көп таралған полимерлер поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, полистирол, поливинилатцетат, полиакрилаттар, полиуретандар, поликарбонаттар, полиэфирлер, целлюлоза эфирі, эпоксид және фенолформальдегид шайырлары пластификацияланады. Өндірілетін пластификаторлардың 85%-ы поливинилхлоридті пластификациялауға жұмсалады.

Көп қолданылатын пластификаторлар: ароматты қышқылдардың эфирлері (фталаттар), алифатты қышқылдардың эфирлері (адипинаттар, себацинаттар, стеараттар), монокарбон қышқылдары мен гликольдердің эфирлері (трикрезилфосфаттар) және т.б.

11 - т а р а у

ПОЛИМЕРЛІК ҚОСПАЛАР

Көптеген бұйымдарды бір полимерден емес, бірнеше полимер қоспасынан алуға болады. Мұндай бұйымдардың қасиеттері полимерлердің үйлесімділігіне, қоспаның құрамына, композиттердің қасиеттеріне, араластыру режиміне және технологиялық үдерістерге байланысты.

Үйлесімділік деп әртүрлі полимерлердің белгілі бір жағдайда жаңа механикалық қасиеттерге ие біртекті қоспа түзуін айтады. Бірфазалы және екіфазалы полимерлер қоспасы белгілі, олар бір-бірінен құрамы және қасиеттері бойынша ерекшеленеді.

Полимерлерді араластырудың мынадай тәсілдері белгілі:

- балқу немесе шынылану температураларынан жоғары температурада араластыру;
- ерітіндіге араластырып, сонан соң еріткішті бөлу;
- олигомерлер түрінде араластырып, біртіндеп олардың молекулалық массасын арттыру.

Полимерлерді араластыру нәтижесінде оларға сан алуан қасиеттер беруге болады: механикалық, реологиялық, жылуфизикалық, диффузиялық және т.б.

Араластыру жаңа полимер алудың ең оңай жолы.

11.1 Полимерлерді араластыру термодинамикасы

Тұтқыраққыш күйдегі полимерлерді араластырғанда шын ерітінді немесе көпфазалы қоспа түзілуі мүмкін. Бұл араластыру термодинамикасына байланысты.

Шын ерітіндінің түзілу шартына мына теңсіздіктің орындалуы жатады:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0,$$

мұндағы ΔG – Гиббстің араласу еркін энергиясы; ΔH – араласу жылуы (энтальпия); ΔS – араласу энтропиясы; T – температура.

Екі полимерді араластырғанда осы шарт орындалса, онда бір-фазалы жүйе түзіледі. Егер $\Delta G > 0$ болса, екі полимердің қоспасы екіфазалы коллоидтық жүйе береді.

Төмен молекулалық сұйықтар араласқанда, көп жағдайда, жүйенің энтропиясы артады, яғни екі сұйық бір-бірімен үйлесімді, өзара ерулеріне ықпал етеді. Нақты газдардың араласу электропиясы молекулалардың орын алмасуға (қиыстыру) мүмкін болатын санымен анықталады және Гиббс теңдеуі бойынша мынаған тең:

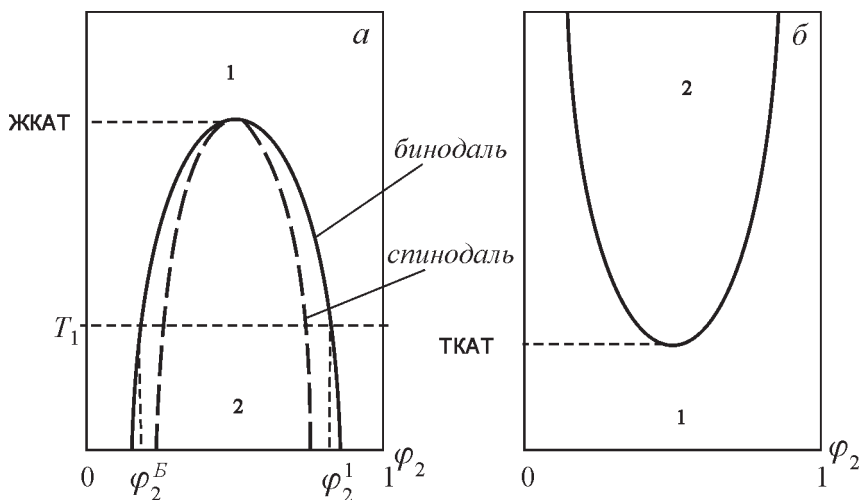
$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2),$$

мұндағы N – әр компоненттің араласатын молекулалар саны; R – газ тұрақтысы.

Төмен молекулалық сұйықтарға қарағанда полимер молекулалары үлкен, саны аз, осыған сәйкес қоспадағы олардың орын ауыстыратын молекулалар саны да кем болады. Сондықтан екі полимердің комбинаторлы араласу энтропиясының шамасы аз. Полимердің молекулалық массасы неғұрлым жоғары болса, онда араласу энтропиясы ΔS мәні нөлге жуықтайды. Демек, жоғары молекулалық заттардың өзара ерігіштігі негізінен араласу энтальпиясы арқылы анықталады. Оған өз кезегінде молекулааралық әрекеттесу энергиясы әсер етеді.

Полимерлер қоспасы ерітінді түзуі үшін $T\Delta S$ мәні ΔH мәнінен үлкен болуы керек. Сондықтан ΔH мәнінің оң шамасы минимал болғанның өзінде полимерлер қоспасы гетерогенді болады. Полимерлер еруі үшін ΔH мәні теріс немесе нөлге жуықтауы керек. Бұл үшін қоспаның әр текті молекулаларының молекулааралық әсерлесу энергиясы біртекті молекулалармен салыстырғанда жоғары ($\Delta H < 0$) немесе біртекті және әртекті макромолекулалардың әсерлесу энергиясы тең ($\Delta H \approx 0$) болуы керек. Ионогенсіз заттар үшін жоғарыда келтірілген шарттың орындалу мүмкіндігі аз. Демек, өзара ерігіштікті химиялық құрылымы бір-біріне өте жақын полимерлер жұбы ($\Delta H \approx 0$) немесе өте күшті молекулааралық әсерлесетін ($\Delta H < 0$) химиялық топтары бар полимерлерден күтуге болады.

Сонымен, полимерлердің молекулалық массасы өте үлкен болса, оларды араластырып, ерітінді алу мүмкіндігі күрт төмендейді. Эксперименттік зерттеулер көрсеткендей, термодинамикалық үйлесімді немесе өзара толық ерігіш полимерлер жұбы өте аз. Химиялық құрылымы бір-біріне өте жақын полимерлердің де өзара



11.1-сурет. Екі полимердің фазалық диаграммасы. 1 – қоспаның бірфазалық аумағы, 2 – қоспаның екіфазалық аумағы

ерігіштігі мардымсыз. Химиялық құрылымы мен полярлығы жақын полимерлік жұптардың, мысалы, полиэтилен және полипропиленнің, полибутадиен және полиизопреннің, полиметилметакрилат және полибутилметакрилаттың өзара ерігіштігі бірнеше пайыз ғана.

Ерігіштігі жоғары (20% және одан көп) полимерлер жұбы сирек кездеседі. Бұлар негізінен тізбектегі буындар санында ғана айырмашылықтары бар олигомерлер мен сополимерлер болып табылады.

Сирек кездесетін өзара ерігіш полимерлер жұбына жататындар: полистирол және поливинил эфирі, полиметилметакрилат және поли-ε-капролактан. Бұлардың ерігіштігі әр текті макромолекулалар арасындағы полярлы топтардың қарқынды әрекеттесуіне байланысты, соның нәтижесінде араласу энтальпиясының ΔH мәні теріс болады.

Әртүрлі температурада полимерлердің өзара ерігіштігінің толық сипаттамасын фазалық диаграмма арқылы білуге болады. (11.1-сурет).

Екі полимердің фазалық диаграммада екіфазалық аумақты метатұрақты аумақтан бөлетін қисықты бинодаль деп атайды және ол мына өрнекпен анықталады:

$$\partial G / \partial \phi_2 = 0$$

Метатұрақты күйді шын ерітіндіден бөлетін қисық спинодоль деп аталып, мына теңдікпен көрсетіледі.

$$\partial^2 G / \partial \varphi_2^2 = 0$$

Критикалық нүкте жағдайы:

$$\partial G / \partial \varphi_2^3 = 0$$

Екіфазалық қоспада $\partial G / \partial \varphi_2 > 0$ болады.

Спинодаль мен бинодаль аралығында метатұрақты күй аумағы бар. Бұл аумақта жүйе тұрақсыз және туынтекстің жаңа фазасы пайда болса, жүйе екіфазалы күйге ауысады.

11.1-суреттегі фазалық диаграммада жоғары критикалық (а) және төменгі критикалық (б) араласу температурасы келтірілген. Сонымен қатар, фазалық диаграммада осы критикалық араласу температуралары бір мезетте болуы мүмкін.

Фазалық диаграммадан әртүрлі температурадағы полимерлік компоненттердің өзара ерігіштігін анықтауға болады.

Аморфты полимерлер өзара араласқанда көпшілік жағдайда екіфазалық жүйе түзіледі. Кристалды полимерлер қоспада ортақ кристаллиттер түзгені белгісіз.

Полимерлер қоспасының фазалық күйін түсіндіретін көптеген теориялар ұсынылды. Бірақ, бұл теориялар практика жүзінде іске асыруға келмеді. Дегенмен, кейбір теориялар екі полимерді араластырғанда болатын үйлесімділікті болжауға мүмкіндік береді. Сондай теориялардың бірі ерітінділерге қолданған Флори-Хаггинс теориясы.

Бұл теория көлемі V екі полимерді араластырғанда, Гиббстің еркін энергиясының өзгеруін анықтауға ықпал етті:

$$\Delta G = (RTV/V_r)[(\varphi_1/x_1)\ln\varphi_1 + (\varphi_2/x_2)\ln\varphi_2 + \chi_{12}\varphi_1\varphi_2], \quad (11.1)$$

Мұндағы V_2 —полимер буынының мольдік көлемі;

φ_1 және φ_2 —, 1- және 2-ші полимердің мольдік үлестері;

x_1 және x_2 — полимердің полимерлену дәрежелері;

χ_{12} — полимерлердің әрекеттесу параметрі, ол мольдік көлемі V_2 полимер буындарының әрекеттесу энтальпиясын сипаттайды.

Полимерлердің өзара еру жағдайлары:

$$\partial^2 G / \partial \varphi_2^2 = 0 \text{ және } \partial G / \partial \varphi_2^3 = 0$$

Олай болса 11.1-теңдеуден үйлесімділіктің критикалық жағдайын анықтаймыз:

$$(\chi_{12})_{кр} = 0,5 \left[\left(\frac{1}{x_1} \right)^{0,5} + \left(\frac{1}{x_2} \right)^{0,5} \right]^2,$$

Бұл теңдеудегі полимердің молекулалық массасы неғұрлым үлкен болса, $(\chi_{12})_{кр}$ шамасы соғұрлым аз.

Полимерлер жұбы үшін χ_{12} параметрін ерігіштіктің Гильдебрант параметрінен де табуға болады:

$$\chi_{12} = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2,$$

мұндағы δ_1 және δ_2 – ерігіштіктің Гильдебрант параметрлері.

$$\delta = \sqrt{E/V},$$

мұндағы E – когезия энергиясы; V – меншікті көлем.

Егер $\chi_{12} \leq (\chi_{12})_{кр}$ болса, полимерлерді араластырғанда бірфазалы қоспа түзілу ықтималдығы жоғары, көптеген полимерлер үшін ерігіштік параметрлері анықталған.

Көптеген полимерлер бір-бірінде аз ериді және критикалық араласу температурасы өте жоғары. Сондықтан полимерлерді пайдалану және өңдеу кезінде негізінен коллоидтық екіфазалы жүйені қарастырамыз. Бірақ макромолекула сегментінің молекулалық массасы олигомер молекулалық массасына жақын болса, онда олар өзара шексіз ериді. Гомогенді термодинамикалық тұрақты ерітінді түзе алмайтын полимерді араластырғанда, олар жанасу бетінде сегментальді ерігіштік қасиетін көрсетеді. Сегментальді ерігіштік дегеніміз әртүрлі полимерлер жанасқанда макромолекуланың қозғалғыш бөліктерінің (сегмент ұштары, бүйір тізбектер) өзара диффузия әсерінен ауыспалы қабат түзуі. Сегментальді ерігіштік көптеген үйлесімді емес полимерде байқалады. Ауыспалы қабаттың қалыңдығы 2-20 мм-ге дейін барады және когезия энергияларының айырымына тәуелді, когезия энергиясының мәні неғұрлым аз болса, қабаттың қалыңдығы соғұрлым үлкен болады. Полимерлік қоспаның беріктігі артады. Сегментальді ерігіштік болатын фазааралық қабатта бір полимердің



Аралық қабат

11.2-сурет. Екіполимер қоспасындағыаралық қабаттың сызбанұсқасы сегменттері екінші полимердің сегменттерімен араласып жатады (11.2-сурет).

Көптеген полимерлерді араластырғанда, өзара ерігіштігі өте аз болғандықтан гетерофазалы жүйе құрайды. Фазалар саны жүйелер құрайтын компоненттер санымен анықталады. Екі және үш фазалы қоспалар жиі қолданылады.

Қоспадағы полимерлердің арақатысына және араластыру режиміне байланысты әр полимер дисперстік фазада және дисперсиялық ортада да бола алады. Мұндай жүйе екіфазалы болса да өте тұрақты. Ол тұрақтылыққа фазааралық керілу және компоненттердің тұтқырлығы себепші болады. Компоненттердің арақатынасы өзгергенде, фазалық ауысу болады. Бір полимердің аздаған мөлшерін екіншісіне қосқанда, оның екінші полимер матрицасында дисперсиясы пайда болады. Дисперстік фазаның концентрациясын 30-70% арттырғанда, ол дисперсиялық ортаға ауысады. Фазалық ауысу компоненттер арақатынасын өзгерткенде және полимерлерді араластыру жағдайына байланысты болады.

Полимер қоспасының серпімділік модулі, химиялық тұрақтылығы, еріткіштерге тұрақтылығы және басқа қасиеттері дисперсиялық ортаға байланысты. Дисперсиялық фазаның бөлшектерінің мөлшері қоспаның физика-механикалық қасиеттеріне әсер етеді. Бөлшектердің мөлшері үлкен болса, қоспаның беріктігі төмендейді.

Екі және көпфазалы полимерлік қоспалардың механикалық қасиеттері жоғары көрсеткіштермен сипатталады. Мысалы, екі полимер қоспасының деформацияға төзімділігі жеке алған полимерлерге қарағанда ондаған есе артық. Резеңкеге 20-70 % пластмасса ендіргенде, оның серпімділік модулі күрт өседі. Мұндай қоспалардың механикалық қасиеттерінің жақсаруының басты себебі фазааралық ауыспалы қабат. Ауыспалы қабат түсетін күшті бүкіл көлемге таратады.

Қоспалардың механикалық қасиеттеріне полимердің құрылымы мен арақатынасы, фазалар арасындағы адгезия, дисперстік фазаның бөлшектерінің мөлшері әсер етеді. Полимерлік матрицаның серпімділік модулі дисперстік фазадан үлкен болса, қоспаның беріктігі артады.

Қазіргі кезде полимерлер қоспасын өндіру қарқынды дамуда. Қоспалардың компоненттерін таңдай отырып, сан алуан қасиеттері бар полимерлер қоспасын оңай және тиімді жолмен алуға болады.

12 - т а р а у

ГАЗБЕН ТОЛТЫРЫЛҒАН ПОЛИМЕРЛЕР

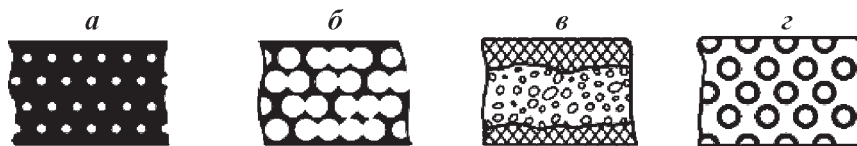
Газбен толтырылған полимерлер гетерогенді жүйе болып табылады. Олар полимер және газ фазаларынан тұрады. Газ ретінде ауа немесе кез келген басқа газдар қолданылады. Газды және полимерлік фазалардың көлемдік қатынасы 0,1:1-ден 30:1-ге дейін өзгеруі мүмкін.

Газбен толтырылған полимерлер көбіктіпластар, кеуекпластар, интегралды және синтактылы көбіктер деп жіктеледі (12.1-сурет).

Көбіктіпластарда газ ұяшықтары бір-бірімен бірікпейді, яғни материал жабықкеуекті құрылымды болады. Кеуекпластар ашықкеуекті құрылымда, яғни ұяшықтар бір-бірімен бірігеді. Бұлай болу шартты түрде ғана, өйткені газбен толтырылған полимерлерде жабық және ашықкеуекті ұяшықтар кездеседі.

Интегралды көбіктерде материалдың сыртқы қабаты біртұтас, моноклитті, ал ішкі қабатында ұяшықтар бар. Синтактылы көбіктердің құрамы ерекше. Олар жабықкеуекті құрылымда, бірақ ұяшықтар полимерді газбен көбіктендіру арқылы алынбаған, ұсақ шар тәрізді бөлшектердің қатынасында пішін беріледі. Полимердің араластыру кезіндегі тұтқырлығы төмен, ал араластырып болған соң қатаюы керек. Мұнда кеуек құрылымды қалыптастыру және оларға пішін беру бір уақытта жүргізіледі.

Газды ұяшықтардың құрылымы көбіктіпластардың қасиеттеріне едәуір әсер етеді. Ұяшықтың құрылымы газ түзілу механизмі мен жағдайына, газтүзгіш агенттің типіне және полимердің қасиеттеріне байланысты. Газбен толтырылған полимерді алу технологиялары бір-бірінен ерекшеленеді және алдын ала жоспарланған құрылымды материалдар алуға болады. Кеуекті жүйені жан-жақты сипаттайтын қасиетке көбіктің еселігі (K_e) жатады. Көбіктің еселігі деп газбен



12.1-сурет. Газбен толтырылған полимердің құрылымы. а – жабықкеуекті; б – ашықкеуекті; в – интегралды; г – синтактылы көбік

толтырылған композиттің көлемінің (V) бастапқы полимердің көлеміне (V_0) қатынасын айтады.

$$K_e = V / V_0$$

Әдетте, көбіктену еселігі 1,5 мен 400 аралығында болады. Көбіктіпластар алу үшін белгілі полимерлер қолданылады: полиолефиндер, поливинилхлорид, полистирол, фенол-формальдегид шайыры, карбамид – формальдегид шайыры, полиамид, полиуретан, целлюлоза эфирлері және т.б. Сонымен қатар кеуекті резеңке де алынады, оның эластикалық қасиеті өте жоғары.

12.1 Газбен толтырылған полимерлердің құрылымы мен қасиеттері

Полимерлік көбіктің негізгі морфологиялық бірлігі – газ құрылымдық элемент (ГҚЭ). ГҚЭ дегеніміз бірінші кеңістіктік құрылым, ол бір газ көпіршігінен, оның қабыршағы мен қабырғасынан тұрады. ГҚЭ-қатты және газ фазаларының қарапайым көлемі, белгілі-бір периодтылықпен және жоғары реттілікпен қайталанып, көбіктіпластың құрылымын құрайды. ГҚЭ пішінімен, мөлшерімен, текшелену түрімен және кеңістікте таралу типімен сипатталады.

Кез келген көбіктің негізгі құрылымдық параметрлеріне жататындар:

- композиттегі газдың көлемдік үлесі немесе көбіктену дәрежесі;
- бірлік көлемдегі газ ұяшықтары (көпіршіктер) саны;
- газ ұяшықтарының мөлшері (диаметр);
- ашық ұяшықтар үлесі немесе газ фазасының үздіксіздігі (көпіршік немесе губка).

Көбіктіпластардың қасиеттерін осы параметрлер сипаттайды. Көбіктіпластың механикалық, жылу және дыбыс оқшаулағыш қасиеттері газды фазаның үлесі арқылы анықталады. Көбіктіпласты сығу және созу барысындағы беріктігі, серпімділік модулі көбіктену дәрежесі өскен сайын кемиді. Серпімділік модулін (M) Нильсен теңдеуі арқылы есептеуге болады:

$$\frac{M_1}{M} = \frac{1 + AB\varphi_2}{1 - B\varphi_2},$$
$$B = \frac{M_1 / M_2 - 1}{M_1 M_2 + A},$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \varphi_m}{\varphi_m} \right) \varphi_2,$$

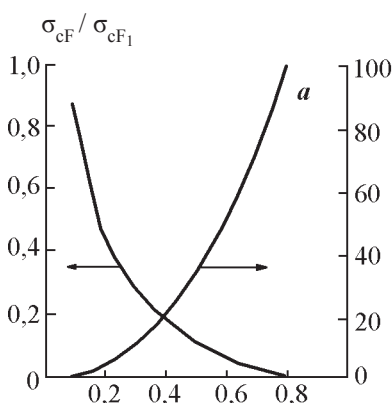
мұндағы M , M_1 және M_2 – көбіктіпластың, полимердің және газдың ГКЭ-дегі сәйкес серпімділік модульдері, $A=1,5$; φ_2 – газды фазаның көлемдік үлесі; φ_m – көбіктіпластағы газды көпіршіктердің көлемдік үлесі.

Көбіктену дәрежесі өскенде ашық газ ұяшықтарының үлесі артады. Бұл көбіктіпластың сіңірушілік қабілетін және өтімділігін жоғарылатады (12.2-сурет). Алайда көбіктіпластың бұл қасиетін, ашық газ ұяшықтарының үлесін реттей отырып, едәуір өзгертуге болады. Ол үшін көбіктену кезіндегі технологиялық шарттарды игере білу керек.

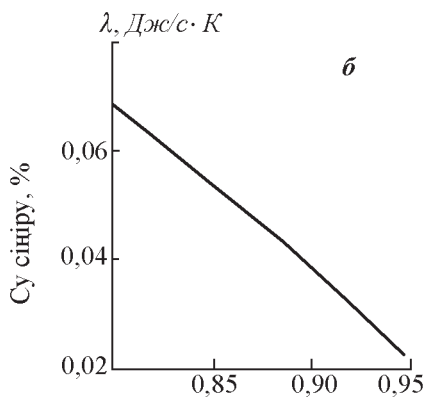
Көбіктіпластардың жылу өткізгіштігі өте төмен және ол көбік еселігі артқан сайын кемиді (12.2-сурет).

Ұяшықтардың мөлшері көбіктіпластың қасиеттеріне едәуір әсер етеді. Газды фазадағы көпіршіктің мөлшері артқан сайын көбіктіпластың беріктік қасиеті төмендейді және үзілу кезіндегі шектік деформация мәні азаяды (12.3-сурет).

Көбіктіпластың сіңіру қасиеттері және олардың өтімділігіне ашық ұяшықтардың үлесі күшті әсер етеді. Негұрлым осы үлес көп болса, көбіктіпластың өтімділігі және сұйықтар мен газдарды сіңіруі соғұрлым жоғары болады.

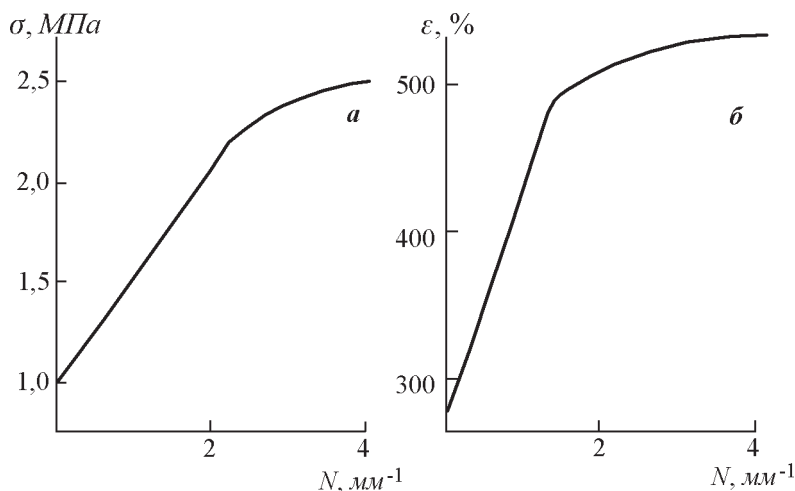


Газды фазаның көлемдік үлесі



Газды фазаның көлемдік үлесі

12.2-сурет. Сығу кезіндегі салыстырмалы беріктік, су сіңіру (а) және жылу өткізгіштік коэффициентінің (б) көбіктіпластағы газды фазаның көлемдік мөлшеріне тәуелділігі



12.3-сурет. Тығыздығы 32кг/м³ пенополиуретанды созу кезіндегі беріктігі (а) және үзілу кезіндегі салыстырмалы ұзаруының (б) бірлік көлемдегі кеуек санына (N) тәуелділігі

12.2 Газбен толтырылған полимерлер алудың жалпы принциптері

Термопластар мен реактопластар негізінде сан-алуан көбіктіпластар алынады. Оларды алудың әдістері мен технологиялық тәсілдері өте көп. Дегенмен, әртүрлі әдістердің жалпы принциптері бар.

Кез келген газбен толтырылған полимер алу екі сатыдан тұрады:

- көбік алу (сұйық полимерді газ көпіршіктерімен толықтыра отырып);
- алынған көбікті бекіту (тұрақтандыру).

Бірінші және екінші сатыларды іске асырудың бірнеше тәсілдері бар.

Барлық көбік алу тәсілдерін екі топқа бөледі:

- полимерге газды механикалық жолмен диспергілеу;
- композиция көлемінде тікелей газ көпіршіктерін көбіктендіру.

Бұл екі әдіс полимерде газ көпіршіктерінің түзілу механизмі жағынан бір-бірінен ерекшеленеді.

Бірінші тәсіл бойынша сұйықты газбен бірге тұрақты көбік түзілгенше қарқынды түрде араластыру керек.

Екінші тәсіл бойынша полимерге газ түзетін зат қосу қажет. Ол зат әртүрлі әсерлерден газ бөледі. Полимерді көбіктендіретін мынадай газ көздері немесе газтүзгіштер бар:

– тұтқырақыш күйдегі полимерге жоғары қысымда газ ерітіледі, қысымды түсіргенде, газ бөлінеді;

– полимерге қатты заттарды – химиялық газ түзгіштерді енгізу. Оларды қыздырғанда, газтәріздес өнімдер бөлінеді.

Жоғарыда келтірілген көбіктендіру жолдарын іске асыруда көптеген технологиялық тәсілдер қолданылады.

Сұйықта (полимерде) газ фазасының көпіршіктері түзілгеннен соң, оларды бекіту қажет. Сұйық– газ коллоидтық жүйесі кинетикалық тұрақсыз және тез ыдырайды. Сондықтан аз өміршең «сұйық – газ» жүйесін ұзақ өмір сүре алатын «қатты зат – газ» жүйесіне ауыстыруды қажет етеді.

Бұл ауысу бір принцип бойынша жүзеге асады: сұйық полимерді аққыштығы жоғалғанша тұтқырлығын арттыру арқылы. Осы принципті жүзеге асыру үшін әртүрлі химиялық және физикалық әдістер қолданылады. Бекітудің мына негізгі әдістерін бөліп көрсетуге болады:

1. Физикалық: термопласт балқымасының балқу немесе шынылану температурасын төмен салқындату.

2. Химиялық:

– реактопласты полимерлерді радиация сәулесі арқылы көлденең химиялық байланыстармен тігу;

– радикалдық үрдістердің инициаторларын енгізу;

– реакциялық қабілетті олигомерлердің әрекеттесуі;

– қосымша мономерлер қосу;

– полимерлер қаңқасын көбіктену кезінде олигомерлерден синтездеу.

12.3 Полимерлер көбіктенуінің теориялық негіздері

Көбіктің қасиеттері оның құрылымдық параметрлерімен анықталады.

Полимерлерді газбен көбіктендіру процесіндегі газ көпіршіктерін қалыптастыру бес сатыдан тұрады:

– полимерде газды еріту;

– полимерде газдың аса қаныққан ерітіндісінің түзілуі;

– жаңа газ фазасы бөлшектерінің пайда болуы;

– газды фаза бөлшектерінің өсуі;

– алынған газ көбігін бекіту (тұрақтандыру).

Газдың еруі. Алғашында әртүрлі әдіспен алынған газдың полимерде еруі жүреді. Сонан соң газдың полимердегі аса қаныққан ерітіндісін алуға жағдай жасалады.

Аса қаныққан ерітіндінің түзілуі. Газдың сұйықта еруі Генри заңымен анықталады:

$$C_2 = K_0 \exp (Q/RT) \cdot P_H$$

Мұндағы K_0 – сұйық пен газдың табиғатына тәуелді константа, Q – еру жылуы; T – температура; P_H – сыртқы қысым; C_2 – газдың сұйықта ерігіштігі.

Газдың сұйықта ерігіштігін төмендететін, оның полимердегі аса қаныққан ерітіндісін алу үшін:

- температураны жоғарылату;
- қысымды азайту;
- химиялық газтүзгіштер арқылы қосымша газ мөлшерін енгізу

кажет.

Әдісті таңдау көбіктендіру тәсілдері мен технологиясына байланысты, кейде келтірілген әдістер бірге қолданылуы мүмкін.

Газды фазаның туындауы. Аса қаныққан ерітінді термодинамикалық тұрақсыз және фазаларға бөлінуге бейім. Газды фазаның бөлінуі туынтектердің пайда болуынан басталады. Газды фаза туындау үшін полимерде еріген газ концентрациясы тепе – теңдік концентрацияға қарағанда, белгілі бір шамаға жоғары болуы керек. Ол жүйенің ішкі қысымымен айқындалады. Жүйедегі аса қаныққан газдың ішкі қысымы дегеніміз аса қаныққан газды тепе-теңдік күйге жеткізуге қажетті қысым. Серпімділік модулі және сұйықтың беттік керілуі артқанда ішкі қысымда өседі. Сұйықтың ығыстыру модулі оның тұтқырлығына пропорционал. Сондықтан көбіктену үшін аса қаныққандық неғұрлым жоғары болса, полимердің тұтқырлығы және оның беттік керілу мәні соғұрлым үлкен болуы керек. Тұтқырлығы өте жоғары және қатты полимерлерде газ фазасы түзілмейді.

Түзілген газды көпіршіктердің санына туынтектудырғыштар концентрациясы және ерітіндінің аса қаныққандық дәрежесі әсер етеді. Туынтектудырғыштар концентрациясы және ерітіндінің аса қаныққандық дәрежесі жоғары болса, бірлік композициядағы түзілген көпіршіктер де соғұрлым көп болады. Демек, ұсақ ұяшықты құрылым алу үшін көбіктіпластқа туынтектудырғыштар қосу керек. Мұнда туынтектудырғыштар ретінде жоғары дисперсті толтырғыштар енгізіледі.

Газды фазаның өсуі. Газды фазаның туынтегі түзілгенен соң, оның өсуі сұйықта еріген газдың көпіршіктерге диффузиялануынан немесе газтүзгіштердің жаңадан газ мөлшерін түзуінен өздігінен жүреді. Ұяшықтар өсуі үшін көпіршік газ қысымы орта тұтқырлығының кедергісінен басым болуы керек:

$$P_i = 2,5 G + 2 \sigma / r$$

Мұндағы P_i – жүйенің ішкі қысымы; G – сұйықтың ығысу модулі; r – көпіршектің радиусы; σ – полимер-газ арасындағы фазааралық беттік керілу.

Сондықтан неғұрлым газтүзгіш көп және полимерлік ортаның тұтқырлығы аз болса, көбіктің еселігі соғұрлым көп болады.

Көпіршіктің өсу жылдамдығы көпіршіктегі қысыммен, яғни:

– ерітіндінің газбен аса қанығу дәрежесімен;

– газтүзгіштен газдың жаңа мөлшерінің бөліну жылдамдығымен;

– полимерлік ортаның тұтқырлығымен;

– полимерлік ортаның беттік керілуімен анықталады.

Полимердің беттік керілуі және тұтқырлығы неғұлым жоғары болса, газ фазасындағы көпіршік соғұлым жай өседі.

Түзілген көбіктің тұрақтылығы. Түзілген көбік термодинамикалық және кинетикалық тұрғыдан қарағанда тұрақсыз. Көпіршіктер бір-бірімен бірігіп үлкеюі және сұйықтан бөлініп кетуі де мүмкін. Көбіктіпласт алу үшін көбіктің белгілі бір өмір сүру уақыты болуы шарт, әйтпесе бекітуге дейін көбік бөлініп кетеді. Полимерлік көбіктің тұрақтылығының негізгі факторына ортаның жоғары тұтқырлығы жатады. Ортаның тұтқырлығының жоғарылауы ұяшықаралық кеңістіктен полимердің ағуын баяулатады, көпіршіктердің бірігуіне бөгет болады, көбіктің сақталу уақыты ұзарады.

Егер ортаның тұтқырлығы төмен болса көбіктену үшін жұмсала-тын ішкі қысым да аз. Бірақ, мұндай көбік тез ыдырайды, полимердің тұтқырлығы жоғары болған жағдайда, көбіктену еріген газдың ішкі қысымының жоғары және уақыт мерзімінің ұзағырақ болуын қажет етеді. Алынған көпіршік ұзақ уақыт мөлшері үлкеймей сақтала алады.

Көбіктің ыдырауына термодинамикалық себептерден басқа механикалық себептер де ықпал етеді. Көпіршік газ қысымынан жарылып кетуі де мүмкін, егер

$$P_i > 2\sigma_c \cdot \sigma / r$$

болса. Мұндағы σ_c – созу барысындағы тұтқыраққыш полимердің шектік беріктігі; σ – көпіршік қабықшасының қалыңдығы. Сондықтан жоғары қысым көпіршіктердің көп санын ыдыратады және ұсақ көпіршіктер бір - бірімен бірігіп, ірі көпіршіктер түзе бастайды. Мұнын нәтижесінде дөрекі дисперсті көбік пайда болады, яғни көпіршіктер саны аз және ашық кеуектер көп. Ұсақ дисперсті көбік

алу үшін көбіктену баяу жүру керек. Бірақ көбіктену өте баяу жүрсе, көбік шөгуі мүмкін. Бұл жағдайда тиімді газ бөліну жылдамдығын таңдаған жөн.

Сонымен, көбікпластың ұяшықтарының саны мен мөлшері, ашық ұяшықтардың үлесі әртүрлі факторларға байланысты. Оларға жататындар:

- газ түзетін заттың концентрациясы;
- көбіктену кезіндегі температураны өзгерту жылдамдығы мен қысым;
- газды фазаның туынтек концентрациясы;
- ортаның тұтқырлығы және оның өзгеру жылдамдығы.

12.4 Газбен толтырылған полимер алу тәсілдері

Газбен толтырылған полимерді алудың бірнеше тәсілі бар (12.1-кесте).

12.1-кесте. Газбен толтырылған полимер алу тәсілдері.

Көбіктендіру технологиясы	Газтүзгіштер	Қолдану салалары
1	2	3
1. Газды сұйық полимерлік композициямен механикалық жолмен араластырып, қыздыру арқылы қатайту	Ауа	Көбіктенген латекс, олигомерлерден реактопластар мен термопластар өндіру
2. Газды сұйық полимерлік композицияда қысым арқылы еріту, қысымды азайта отырып, қатайту	Көмірқышқыл газ	Поливинилхлоридтен пішінделген бұйымдар алу
3. Сұйықты полимерлік композицияда диспергілеу, булану мен полимерді қатайтуды бірге жүргізу	Жеңіл қайнайтын сұйықтар	Ацетилцеллюлозадан көбіктенген пластиктер өндіру
4. Екі және одан көп компоненттерді араластыру, көбіктелген жүйені қатайту	Поликонденсация реакциясы барысында бөлінген газдар	Пенополиуретан өндірісі

1	2	3
5. Кеуектүзгішті полимерлік композициямен араластыру, көбіктүзгішті қыздыру арқылы ыдырату, газдың бөлінуі	Арнайы заттарды қыздырғанда ыдырап, газ бөлінуі	Көбіктіпластар және кеуек резеңкелер өндірісі

12.5 Қатты газтүзгіштерге сипаттама

Химиялық газтүзгіштерді полимерге енгізіп, көбіктендіру әдісі кең өріс алған. Көбіктіпласты алу үшін қолданылатын газтүзгіштер бірқатар талаптарға сай болуы керек. Ол талаптар:

- полимердің балқу немесе қатаю температурасына жақын маңда газ белгілі бір температуралық аралықта бөлінуі керек;
- газ белгілі бір жылдамдықпен бөліну және оңай реттеуге (температура, қысым) қолайлы болу керек;
- бөлінетін газ активті емес, енжар болуы керек;
- газтүзгіш полимерде оңай диспергленуі керек;
- газтүзгіш арзан және тасымалдау мен сақтау барысында тұрақты болуы керек.

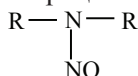
Газтүзгіштердің маңызды сипаттамалары:

- газ саны немесе 1г заттан бөлінетін миллиметр газ мөлшері ($100-200 \text{ см}^3/\text{г}$);
- бастапқы ыдырау температурасы ($100-200^\circ\text{C}$);
- газ бөліну жылдамдығы;
- максимал газ қысымы.

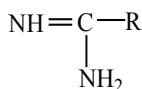
Бұл сипаттамалар эксперимент арқылы анықталды.

Көп таралған газтүзгіш заттар:

1. Азоқосылыстар R-N=N-R'
2. Сульфонилгидразидтер $\text{R-SO}_2\text{NHNH}_2$
3. Нитроқосылыстар



4. Қышқылдың азиді R-CON_3
5. Гуанидин туындылары



Бейорганикалық қосылыстардан аммоний карбонаты $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ және натрий бикарбонаты NaHCO_3 қолданылады.

Газбен толтырылған полимердің қолданылуы

Газбен толтырылған полимерлер немесе көбіктіпластардың ерекше қасиеттері бар: меншікті салмағы аз, жылуөткізгіштігі төмен, дыбыстан қорғағыш қасиеттері жақсы, конструкциялық беріктігі жоғары, көбіктенген резеңке жұмсақ.

Осы қасиеттер көбіктіпластардың қолдану аясын анықтайды:

- ғимараттарда, транспортта, мұздатқыштарда, аэроғарыш саласында, құралдарда, термостарда және басқа бұйымдарда жылуоқшаулағыш ретінде;
- дыбыс және электроқшаулағыш жабдықтар ретінде;
- әртүрлі суға батып кетпейтін жүзу құралдарында (қайықтар, судан құтқару құралдары, қалтқылар және т.б.);
- әртүрлі конструкциялық материалдарда (жиһаз өндірісі, ойыншықтар, жарнамалар, сәндік матриалдар);
- құрылыста (көбіктіпластар, көбікшынылар) қолданылады.

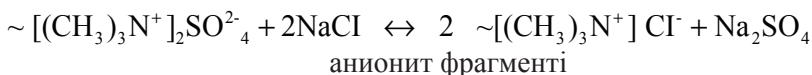
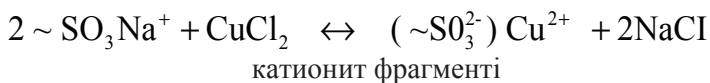
13 - т а р а у

ИОНАЛМАСТЫРҒЫШ ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР

Ионалмастырғыштар (иониттер) – электролит ерітінділерімен жанасқанда ион алмасуға қабілетті заттар. Олардың көпшілігі – суда ерімейтін қатты, құрылымы аморфты немесе кристалдық поли-электролиттер. Олардың электролиттік диссоциациялану қабілеті бар ионогенді топтары болуы керек. Ионогенді топтардың табиғатына байланысты иониттер катиониттер, аниониттер және амфолиттер болып бөлінеді. Катиониттердің қышқылдық ионогенді топтары болады: SO_3H -сульфо тобы, - COOH карбоксил тобы, - P_3H_2 фосфор қышқылының, - AsO_3H_2 - мышьяк қышқылының және т. б., аниониттерде - $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv \text{N}$, $=\text{N}-$ және т. б. негіздік ионогенді топтар бар. Амфолиттердің құрамында қышқылдық та, негіздік те топтар болады.

Ионогенді топ диссоциацияланған кезде жұп ион түзіледі. Біреуі иониттің тізбегіне немесе қаңқасына коваленттік байланыспен бекітілген, екіншісі – қозғалғыш, бекітілген ионның зарядын теңестіретін ион (қарсы ион). Бұл қарсы ион ионитпен беттескен ерітінді ионымен орын алмасуы мүмкін. Демек, катиониттер төмен молекулалық электролиттермен жанасқанда олармен катионын, ал аниониттер – анионын алмастырады.

Мысалы:



Диссоциациялау константасының мәніне байланысты ион алмастырғыштар күшті, орта және әлсіз қышқылды немесе негізді деп бөлінеді. Төменде кейбір полиэлектролиттердің ионогенді топтарының pK мәні көрсетілген.

ионогендік топ	pK_a	ионогендік топ	pK_b
- SO_3H	< 1	- $\text{N}^+-\text{R}_3\text{OH}^-$	< 1

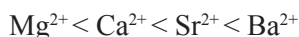
- PO(OH) ₂	~3	≡ N	3-5
- COOH	4—6	=NH	5-7
- OH	9—10	- NH ₂	6-9

Ион алмасу үдерісі ионогенді топ толық диссоциацияланғанда ғана толық жүреді. Демек, күшті қышқылды немесе негізді иониттер іс жүзінде рН-тың барлық мәнінде, орта және әлсіз қышқылды иониттер рН > 7 болғанда, орта және әлсіз негізді иониттер рН < 7 болса, ион алмасуға қабілеті бар. Иониттердің негізгі сипаттамасы– алмасу сыйымдылығы. Ол иониттің құрғақ масса немесе көлем бірлігіне келетін ион алмасуға қабілетті бекітілген иондардың санымен анықталады. Өлшем бірлігі экв/г немесе экв/см³. Ион алмасудағы тепе-теңдік көп жағдайда Никольский теңдеуімен өрнектеледі. Бұл теңдеу әрекеттесетін массалар заңына негізделген:

$$\frac{C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}} = K \frac{C_1'^{1/z_1}}{C_2'^{1/z_2}};$$

мұндағы C₁ және C₂ ионитпен байланысқан алмасатын иондардың тепе-теңдік концентрациясы, C'₁ және C'₂ – осы иондардың ерітіндідегі концентрациясы, z₁ және z₂ – иондардың заряды, K – ион алмасу константасы, көп жағдайда 10 > K > 1.

Никольский теңдеуі ион алмасу константасының иондар зарядының мөлшеріне тәуелділігін көрсетеді. Заряд мөлшері үлкен иондар иониттердің заряд мөлшері кіші иондарды ығыстырып шығарады. Сонымен қатар, ион алмасу константасы ионның көлеміне де тәуелділігі айқындалды. Төменде келтірілген қатарда зарядтары бірдей катиондардың сульфокатионитке ынтықтығы солдан оңға қарай өседі:



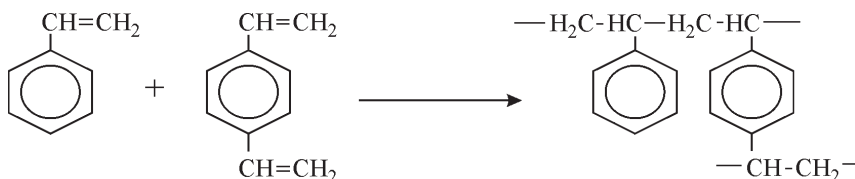
Қаңқаның табиғатына қарай иониттер бейорганикалық және органикалық, табиғи және жасанды (синтетикалық) болып бөлінеді. Бұлардың ішінде синтетикалық иониттер кең қолдану табады, себебі, олар құрамы тұрақты және қасиеттері қалпына келе алатын, ион алмастыруға өте қабілетті, химиялық тұрақты, механикалық

берік, бағытталған синтез негізінде алынған жоғары молекулалық қосылыстар.

Ион алмастырғыштарды үш әдіспен: поликонденсациялану, полимерлену және полимерлерге ұқсас түрлендіру арқылы алады. Бірінші әдіспен көбіне секатиониттер алынады, мысалы, фенол мен альдегид реакциясы. Бұл тәсілдің кемшілігі: иониттердің химиялық және термиялық тұрақтылығы нашар.

Көптеген иониттерді ионогенді топтары бар мономерлерді полимерлеу арқылы алады. Мұндай мономерлерге акрил- және метакрил қышқылдары, стиролсульфоқышқылы, виниламин және т. б. жатады. Бұл әдістің кемшілігі – ионоген тобы бар мономерлер көп емес және олардың бағалары қымбат.

Иониттер негізінен полимерге ұқсас түрлендіру арқылы алынады. Ол үшін көп жағдайда стирол мен дивинилбензолдың торланған сополимерін қолданады:



Торлы сополимерлердің қасиеттері мономерлердің бір-біріне қатынасымен анықталады. Дивинилбензол торлы сополимер алуда тігуші агент рөлін атқарады. Егер дивинилбензолдың мөлшері аз болса, алынған иониттер суда жақсы ісінеді. Үлкен иондар ионалмастырғыштардың қаңқасына оңай диффузияланып, ион алмасу жылдамдығы артады. Ал қаңқаның механикалық беріктігі дивинилбензолдың мөлшері азайған сайын нашарлайды.

Егер тігуші агенттің үлесі 15%-дан жоғары болса, онда иониттер суда аз ісінеді, қаңқаға енгізілген ионоген топтарының мөлшері төмендейді, ал механикалық беріктігі артады. Сонымен қатар, алмасатын иондардың үшөлшемді қаңқада болатын диффузиялау жылдамдығы төмендейді. Ион алмастырғыштар синтездеу үшін көп жағдайда дивинилбензолдың үлесі 5 - 8% болады.

Қаңқаның қасиеттері дивинилбензолдың тазалығына едәуір байланысты. Техникалық дивинилбензол – мета- және ортаизомерлердің қоспасы. Бұдан басқа қоспада диэтилбензол (~5%), этилстирол (~30%) және т.б. заттар бар.

Сополимерлену кезінде дивинилбензолдың активтілігі стиролға қарағанда жоғары болуына байланысты алынған сополимердің құрамы біркелкі емес. Полимер қаңқасының құрылымы сорбенттердің

қасиеттеріне едәуір әсер етеді. Егер аталған мономерлердің сополимерлену реакциясын кейбір еріткіштердің (толуол, изооктан) қатысуында өткізіп, реакция біткенде ол еріткіштерді бөлсе, полимер қаңқасында әртүрлі қуыстар пайда болады. Ондай сорбенттерді макроқуысты деп атайды. Қуыстың мөлшерін синтездеу кезінде реттеуге болады. Макроқуысты сорбенттерде ион алмасу кинетикасы жеңілдейді. Қазіргі кезде тор көзін ұлғайту мақсатында торлы полимер алуда кеңінен пайдаланып жүрген дивинилбензолдың орнына молекулалық тізбегі үлкен қосылыстар пайдаланылады. Мысалы, диизопропилбензол, гексаметилендиметакриламид, ксилилендиметакриламид. Үлкен торлы тізбегі осындай сорбенттер арқылы молекулалары үлкен органикалық заттарды (дәрумендер) бөлуге болады. Бұл сорбенттер макроторлы деп аталады.

Ионалмастырғыштар алу үшін басқа да полимер қаңқаларын пайдаланады. Мысалы, глицидилметакрилат пен этилендиметакрилат сополимері, фенолформальдегид шайыры, эпихлоргидрин мен этиленхлорид полимері және т.б. Соңғы кезде табиғи полимер целлюлоза жиі қолданыла бастады.

Полимер қаңқасының физикалық қасиеттеріне сай сорбенттер түйіршік, талшық, қабықша түрінде болуы мүмкін. Гомополимер негізінде де сорбенттер алуға болады, олар еритін иониттер деп аталады.

Алғаш рет ионалмастырғыш шайырларды 1935 жылы фенол мен формальдегидті және ароматты аминдерді формальдегидпен поликонденсациялау арқылы алынады. Бұл тәсіл өнеркәсіпке ендіріліп, осы уақытқа дейін өз маңызын жойған жоқ. Фенолдың орнына резорцин, пирагаллол және нафтолды қолдануға болады. Салицил, 1,3,5 – резорцин және феноксисірке қышқылдары негізінде карбоксил тобы бар әлсіз қышқылды катиониттер синтезделеді.

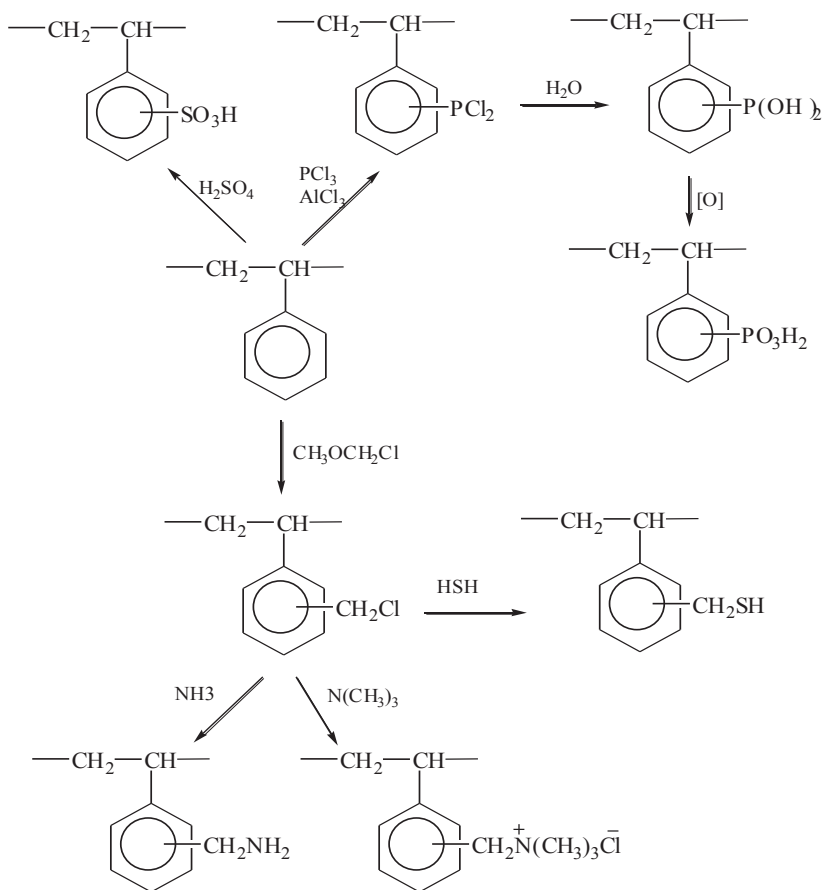
Фосфор және мышьяк қышқылдарының сәйкес туындыларын альдегидтермен поликонденсациялау арқылы фосфон және арсон топтары бар катиониттер алынған. Меламин, карбамид және гуанидинді формальдегидпен поликонденсациялау реакциясы нәтижесінде әлсіз негізді аниониттер синтезделді. Поликонденсация әдісімен алынған ионалмастырғыштардың басты кемшілігі – химиялық және термиялық тұрақтылығы нашар.

Ионогендік топтары бар мономерлерді сополимерлеу арқылы ретті құрылымды және физика-химиялық қасиеттері жоғары әртүрлі ионалмастырғыштар алуға болады.

Қышқылдық тобы бар винил мономерлердің, мысалы, акрил және метакрил қышқылдарын дивинилбензолмен сополимерлеу барысында

әлсіз қышқылды катиониттер алынып, өнеркәсіпке ендірілді. Иондар бөлуде талғампаздық қасиет көрсететін катиониттерді α – фенилвинилфосфон немесе 4 – винилфенилфосфин қышқылдарын дивинилбензолмен сополимерлеу нәтижесінде алды. Аллиламин, винилпиридин, аминстиролды дивинилбензолмен сополимерлеу арқылы алмасу сыйымдылығы өте жоғары әлсіз негізді аниониттер синтезделді.

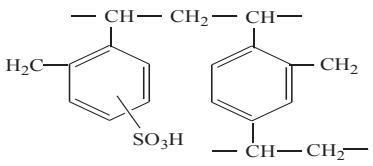
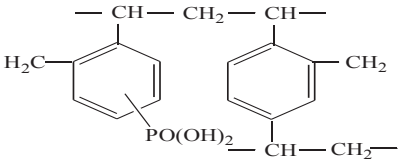
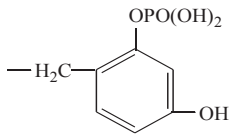
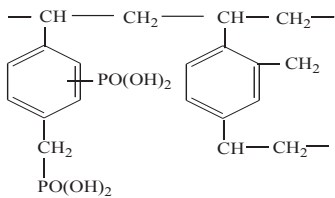
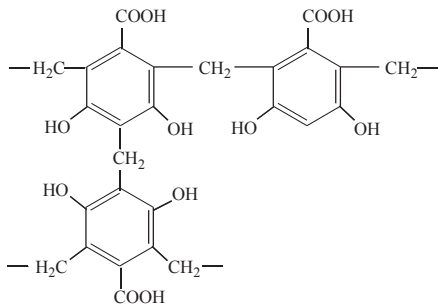
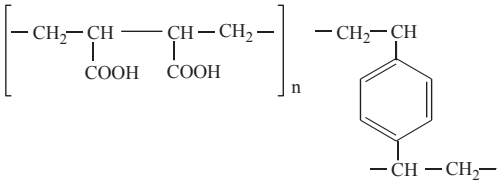
Стирол мен дивинилбензол сополимеріне әр түрлі функционал топтарды оңай енгізуге болады. Мысалы, галогендеу, сульфирлеу, сульфохлорлау, нитрлеу, ацилдеу, фосфорлау, хлорметилдеу және т.б. белгілі реакциялар жүргізе отырып, қасиеттері сан алуан ион алмастырғыштар, тотығу- тотықсыздану, хелат түзгіш, жарық сезгіш полимерлер және катализаторлар алады. Төменде осы түрлендірудің кейбір тәсілдері келтірілген.

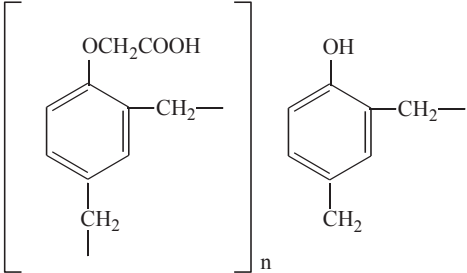
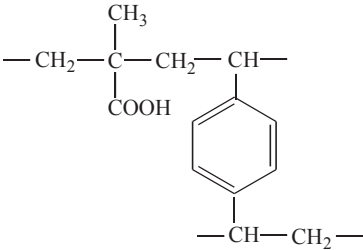
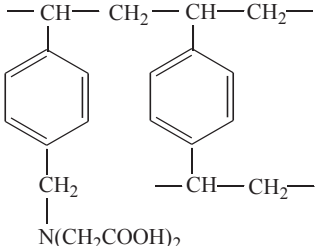
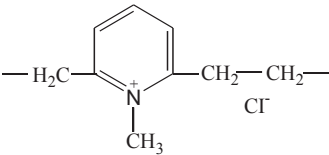
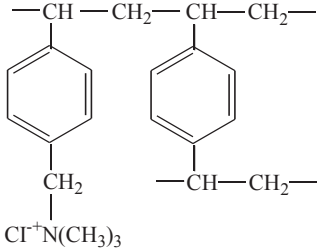


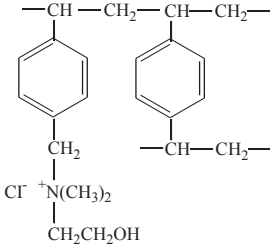
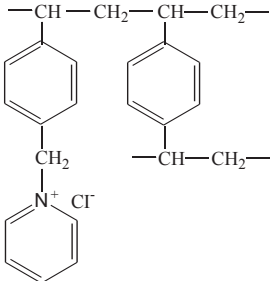
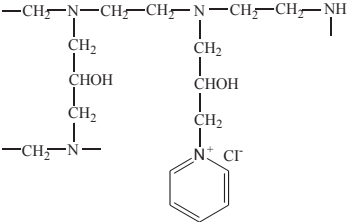
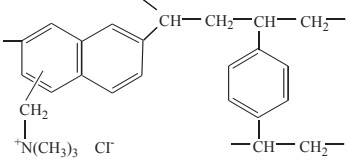
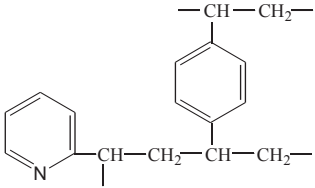
Қазіргі кезде ионалмастырғыштардың көптеген түрлері бар, 13.1-кестеде жиі қолданылатын иониттерінің құрылымы көрсетілген. Айта кететін бір жайт, торлы полимерлерді өндіру кезінде оның алыну әдісіне, ортаның негізділігіне, ионоген тобының табиғатына және мөлшеріне, тор жасаушы заттардың санына, мономерлерді сополимерлеу процесіне түсіретін химиялық заттардың табиғатына, реакция жүргізу жағдайына байланысты ионалмастырғыштардың қасиеттері әртүрлі болады.

13.1-кесте. Кейбір көп таралған ионалмастырғыштар

Аты формуласы	Құрылымдық
1	2
Duolite C-3 Катионит Ф Wofatit Ф Dowex 30	
Wofatit KS	
Катионит ФН Duolite C-10	
Катионит КУ - 1	

1	2
Dowex 50 Amberlite IR – 120 Катионит КУ - 2 Ostion KZ Wofatit KPS Lewatit S 100	
Duolite C - 63 Катионит СФ Катионит КФ - 1	
Катионит РФ	
Катионит КФ - 2	
Wofatit C	
Катионит – КБ - 2	

Катионит РОА Катионит КФУ	
Ostion КМ Amberlite IRC – 50 Wofatit CP – 300 КатионитКБ - 4 Permutit Н – 70 Duolite CS - 100	
Dowex А – 1 Chelex 100 Wofatit CM – 50 АНКБ 50	
Anex L	
Dowex 1 Ostion АТ Amberlite IRA - 400 АнионитАВ - 17 Тип I Wofatit SBW Lewatit M 500	

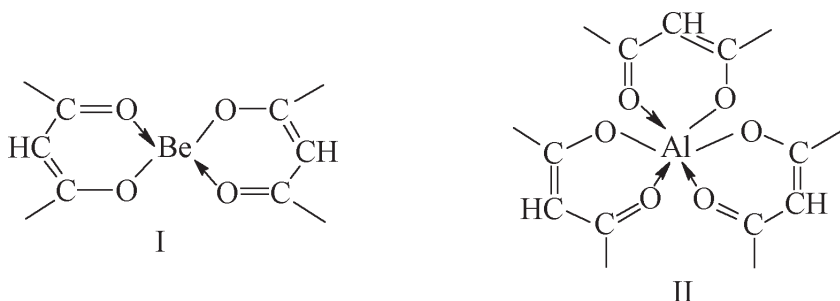
Dowex 2 Ostion AD Amberlite IRA - 410 Тип II Wofatit M 600	
Анионит АВ - 18 Varion AP Ostion AP Ionac A - 580	
Анионит АВ - 16	
Анионит АВ - 19	
Анионит АН - 23	

Анионит ПА WofatitL (L 150) Анионит ЭДЭ – 10п	$ \begin{array}{c} \\ -N^+-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-N- \\ \qquad \qquad \qquad \\ CH_2 \qquad \qquad \qquad CH_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ CHOH \qquad \qquad \qquad CHOH \\ \qquad \qquad \qquad \\ CH_2 \qquad \qquad \qquad CH_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ -N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH \end{array} $
Wofatit M Анионит МФД	
Amberlite IR – 4 В АнионитАН – 2Ф	
Анионит АН - 1	
Анионит ММЖ - 1 Анионит НО	$ - \left[NH_2CO - \underset{ }{N} - CH_2 - \right]_n $
Целлюлоза негізінде ионалмастырғыштар R = – CH ₂ COOH – PO ₃ H ₂ – CH ₂ CH ₂ NR ₂ – CH ₂ CH ₂ N ⁺ R ₃ X ⁻ – SO ₂ OCH ₂ CH ₂ NH ₂	

Хелаттүзгіш иониттер. Хелаттүзгіш сорбенттердің басқа типті сорбенттерден басты айырмашылығы полимер құрамында ерітіндіге металл иондарымен хелат (циклді) комплекс түзуге бейім химиялық

активті топтардың болуы. Мұндай топтарды полимер қаңқасын синтездеу барысында немесе полимерлерге ұқсас түрлендіру кезінде енгізеді.

Хелаттүзгіш сорбенттердің комплекстүзгіш қасиеттері әртүрлі факторларға байланысты: полимер қаңқасы мен функционал топтардың табиғатына, топтардың кеңістікте орналасуы және т.б. Сондықтан осы полимерлердің металл иондарымен комплекс түзу механизмі күрделі. Көп жағдайда комплекс түзгіш сорбенттер координациялық байланыспен қатар иондық байланыста да болады. Егер металл ионы сорбент тобының екі немесе одан да көп атомдарымен химиялық байланыса алса, онда хелат циклі түзілуі мүмкін.

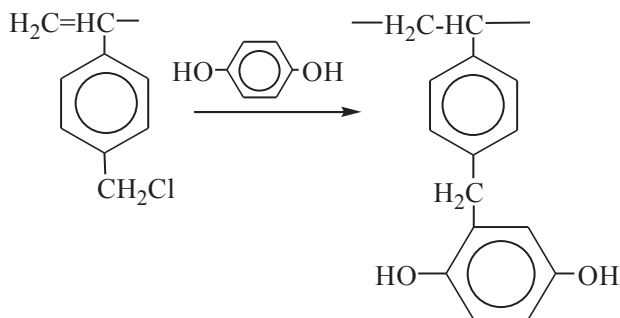


Хелаттүзгіш сорбенттер алудың басты әдісі – полимер қаңқасына хелат түзуге бейім кіші молекулалық заттарды енгізу. Оларға белгілі органикалық реагенттер жатады: иминодисірке қышқылы, 8 - оксихинолин, 3,(5) - метилпиразол, роданин, имидазол, дитизон, пирогаллол, салицил қышқылы, диоксимдер, комплексондар және т.б. Осы қосылыстарды полимерге ендіргенде, комплекс түзгіш қасиеттері сақталады. Хелаттүзгіш топтарға азот, оттек, күкірт, мышьяк атомдары кіреді. Полимер мен мономерде комплекс түзу қасиеттерінде ұқсастықтан басқа, металл иондарына талғампаздығы жөнінен айырмашылық та кездеседі. Бұл реагенттерді әртүрлі полимерлерге ендіруге болады. Көп жағдайда полимерлену және поликонденсация әдісімен алынған сызықтық немесе үшөлшемді құрылымды полимерлер, табиғи органикалық қосылыстар, синтетикалық талшықтар пайдаланылады.

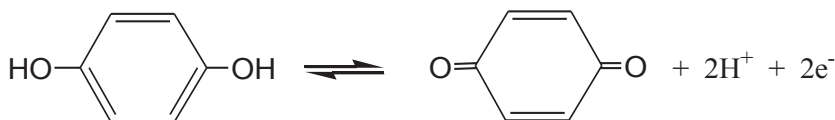
Тотығу-тотықсыздану ионалмастырғыштары. Ионалмастырғыш заттар арасында тотығу-тотықсыздандыру реакциясына қатысатын ионалмастырғыштар да кездеседі. Оларды пайдалану нәтижесінде кейбір элементтердің валенттілігін өзгерту арқылы ерітіндіден бөліп алуға болады. Мұндай ионалмастырғыштар үлкен молекулалық қосылыстарды қыздырған кезде олардың құрамында

пайда болатын бос радикалды жоюға, суда еріген оттекті сіңіруге, органикалық қосылыстарды тотықтыруға немесе тотықсыздандыруға қолданады.

Тотығу-тотықсыздандыру полимерін алу үшін галогенметил тобы бар үлкен молекулалы қосылыстарды бензохинон, антрахинон, пирагаллол және гидрохинонмен конденсациялау реакциясына түсіреді:



Мұндағы жүретін тотығу-тотықсыздану үдерісі гидрохинон мен хинон арасындағы тепе-теңдік реакциясына ұқсас:



Тотығу-тотықсыздану сыйымдылығы 7 ммоль/г. Полимер қаңқасына қосымша ионогендік топтар енгізуге болады. Бұл жағдайда полимер тотығу-тотықсыздану қасиеттерімен қатар ион алмасуға да бейім.

Соңғы кезде құрамында тиол, пиридин, гидразин топтары бар тотығу-тотықсыздану жүйелеріне қызығушылық артты.

Ионалмастырғыштарды қазіргі кезде өндірістің, ғылым мен техниканың көптеген салаларында пайдаланып отыр. Олардың негізгі қолданылатын бағыттары:

- жылу энергетикасында суды дайындау және суды тазалау;
- таза радиоактивті изотоптарды алу, ядролық реакциялардың радиоактивті өнімдерін бөлу, уранды концентрациялау және тазалау;
- түсті, сирек кездесетін және асыл металдар металлургиясында: таза никель, кобальт, мыс, сурьма, мышьяк, алтын, молибден, вольфрам, қорғасын, мырыш, хром және т.б. алу;

– тамақ өнеркәсібінде: лимон, сүт, алма, шарап, қымыздық және т.б. органикалық қышқылдарын алу, қант және жеміс шырындарын тазалау, шарап, су, ашытқы жасауда;

– фармацевтика және биохимия өнеркәсібінде: дәрілік заттарды, дәрумендерді, антибиотиктерді, аминқышқылдарын, нәруыздарды, нуклеотидтерді, ферменттерді иониттерге енгізіп, ферменттік үдерістерде қолдану;

– өнеркәсіп ағын суларын тазарту;

– өндіріс орындарында бөлінетін улы газдар мен буларды тазарту;

– өсімдік өсіру үшін жасанды топырақ жасау, оның ішінде ғарыш бекеттерінде, алыс сапарлық сүңгуір қайықтарда және т.б.;

– суды тұщыландыру;

– әртүрлі химиялық реакцияларда иониттерді катализатор ретінде пайдалану;

– медицина саласында қанды улы заттардан тазарту, ұзақ мерзімде әсер ететін дәрілік заттар есебінде қолдану;

– кейбір бейорганикалық (көмір, хром, тұз, циан және т.б.) қышқылдарды бөлуде пайдалану.

Иониттерді қолданудың басқа маңызды бағыты – мембрана технологиясы. Бұл технология ионалмастырғыштарды қабыршақ түрінде пайдаланып, теңіздің ащы суын тұщыландыруға, әртүрлі бағалы өнімдерді бірге бөлуге мүмкіндік береді.

14 - т а р а у

ХИМИЯЛЫҚ ТАЛШЫҚТАР

Химиялық талшықтар деп табиғи немесе синтетикалық полимерлерді химиялық өңдеу арқылы алынған талшықтарды айтады.

Бастапқы полимерлердің табиғатына байланысты талшықтар жасанды және синтетикалық болып бөлінеді. Жасанды талшықтарды табиғи жоғары молекулалық қосылыстарды химиялық өңдеу арқылы алады. Оларға целлюлозадан, хитиннен, хитозаннан және нәруыздардан алынған талшықтар жатады. Синтетикалық талшықтарды синтетикалық полимерлерден алады. Макромолекула тізбегінің құрамына байланысты гетеротізбекті және карботізбекті болып екіге бөлінеді.

Гетеротізбекті макромолекуланың негізгі тізбегіне көміртектен басқа элементтер (оттек, азот, күкірт) де кірегін талшықтар жатады. Олардың ішінде көп тарағандары полиэфирлер, полиамидтер және полиуретандар.

Карботізбектілер деп макромолекуланың негізгі тізбегі тек көміртек атомдарынан тұратын талшықтарды айтады. Ең маңыздылары: полиолефиндер, полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливинилспирт және фторы бар талшықтар.

14.1 Талшық түзгіш полимерлерге қойылатын талаптар

Кез-келген полимерлерден талшық алуға болмайды. Олар мынадай талаптарға сай болу керек:

1. Полимерлер балқығанда, ыдырамауы немесе еріткіштерде тұтқыр ерітінді түзуі шарт. Полимерлерге талшықтың пішінін беру үшін жеке макромолекулалар немесе олардың агрегаттары бір-бірімен салыстырғанда, жылжымалы болуы керек. Бұл шарт молекулалар арасындағы күштердің (сутектік, дипольдік, Ван-дер-ваальс) қосындысы макромолекула тізбектеріндегі көрші атомдардың химиялық байланыстар энергиясынан кем болғанда орындалады. Макромолекуланың иілгіштігі де үлкен әсер етеді.

2. Талшық түзгіш полимерлердің балку температурасы 150-280°C аралығында болады. Мұның төменгі шегі талшықтарды практикада

колдануға байланысты (үтіктің температурасы $\sim 140^{\circ}\text{C}$), ал жоғарғы шегі — полимерлердің термиялық тұрақтылығымен анықталады, себебі, көптеген полимерлер $310\text{--}320^{\circ}\text{C}$ -та деструкцияға ұшырай бастайды.

3. Талшық түзгіш полимерлердің молекулалық массасы $15000\text{--}80000$ аралығында болуы керек. Егер полимердің молекулалық массасы 15000 кем болса, онда өте берік талшық алынбайды. Молекулалық масса артқан сайын молекулааралық әсерлесудің артуына байланысты талшықтың беріктігі артады. Бірақ молекулалық масса 80000 жоғары болса, өте тұтқыр ерітінділер мен балқымалар түзілетіндіктен, талшықтарды формалау қиындайды.

Талшық түзгіш полимерлердің молекулалық-массалық таралу ені аз болуы керек. Өйткені, макромолекуланың полидисперстілігі артқан сайын қысқа молекулалардың саны артып, молекулааралық әсерлесу бәсеңдейді. Соның нәтижесінде полимерлерді балқымаға немесе ерітіндіге ауыстыру жеңілдейді, олардан талшық созу оңайлайды. Бірақ, түзілген талшықтардың сапасы төмендейді. Поликонденсациялау арқылы алынған полимерлердің молекула-массалық таралуының радикалдық полимерленуге қарағанда енсіз болғандықтан, олардан алынған талшықтардың беріктігі жоғары.

4. Талшық түзгіш полимерлердің макромолекулалары сызықтық немесе аз тармақталған пішінде болуы керек. Торланған полимерлерді ерітіндіге немесе балқымаға көшіруге болмайтындықтан, олардан талшық алу мүмкін емес. Тармақтылығы жоғары макромолекулалардың өзара әсерлері нашарлайды және талшықты формалау барысында макромолекулалардың бағдарлануымен пластификациялануы қиындайды.

5. Талшық түзгіш полимерлердің иілгіштігі жоғары болуы қажет. Макромолекуланың иілгіштігі артқан сайын полимерлерді балқымаға немесе ерітіндіге ауыстыру және талшықты формалау кезінде кристалдануы жеңілдейді. Иілгіштік жоғарылағанда макромолекуланың жылулық тербелісі артады және полимердің ыдырау температурасы төмендейді. Талшықтар 100°C (судың қайнауы) төмен температурада жұмсармауы керек. Қатаң тізбекті макромолекулаларда, мысалы, негізгі тізбекте ароматты топтар басым болса, белгілі әдіспен талшық формалау мүмкін емес, себебі ондай полимерлер ыдырамай балқымайды және кәдімгі еріткіштерде ерімейді. Жұмсару температурасы төмен болғандықтан (100°C) өте иілгіш полимерлерден талшық алуға жарамсыз.

6. Макромолекула құрамында полярлық және реакцияға түсуге қабілетті топтардың болғаны тиімді. Полимерлер тізбегінде $-\text{OH}$,

> COOH, $-NH_2$ және басқа гидрофильді топтардың болуы су және оның буларын өзіне сіңіре алатын көп мөлшерде қолданылатын талшықтар алуға қажет. Бірақ, $-OH$ және $-COOH$ топтарға бай полимерлер суда және әлсіз сода ерітіндісінде жақсы ериді. Сондықтан олардан гипюр, шілтер, хирургиялық дәке дайындалады.

Полимер құрамында $-Cl$, $-F$ және $-CN$ топтары гидрофобты, сондықтан химиялық төзімді талшықтар алуға қажет. Гидрофобты талшықтардың диэлектрлік қасиеттері жоғары және күшті электрленеді, сондықтан оларды электризоляциялауға қолданады.

Жылуға төзімді талшықтар алу үшін полярлығы жоғары тобы бар полимерлер қолданады немесе дайын талшыққа көлденең химиялық байланыстар енгізіп, торланған құрылым береді. Мұндай талшықтарды негізгі тізбегінде ароматты буындар немесе $-F$ орынбасарлары бар полимерлерден де алуға болады.

Егер макромолекула құрамында $-CN$ тобы болса, мысалы ПАН, онда радиациялық сәулеге төзімді талшық түзіледі.

Талшықтардың қасиеттеріне ионогендік топтар ($-NH_2$, $-COOH$, $-SO_3H$) үлкен әсер етеді. Бұл топтар макромолекулаға ион алмастырғыш қасиеттер береді, аниондық және катиондық бояулармен байланыс түзетіндіктен оңай боялады, оларды жуу немесе өңдеу кезінде бояуға төзімділігі артады.

14.2 Жасанды талшықтар

Жасанды талшықтарды табиғи полимерлерден-целлюлоза, хитин және белоктардан алады. Бұл талшықтардың болашақ мүмкіндіктері зор. Ол негізінен техникалық-экономикалық факторлармен түсіндіріледі:

- синтетикалық полимерлерді алу үшін қажет мономерлер негізінен мұнай, газ және тас көмірден өндіріледі. Бұл шикізаттар қорының біртіндеп азаюы;

- табиғи талшықтар түзгіш полимерлерді қайта қалпына келтіруге болады және гендік инженерия мүмкіндіктері табиғи қорларды сақтауға септігін тигізеді.

Бұл бағытта ғылыми-техникалық прогрестің жетістіктерінің жасанды талшықтар алуда қарқынды түрде қолданылатыны ақиқат.

Целлюлоза. Целлюлоза – табиғи, буындары түзу сызықты, арнайы ретті тізбектелген полисахарид. Оның тізбегі Д-глюкозаның молекулаларының бір-бірімен β -глюкозид байланысымен қосылған синдиотактикалық құрылым:

Целлюлоза көп таралған табиғи полимерлердің бірі (мақта, зығыр, ағаш үгінділері және т.б.). Оның молекулалық массасы 7000-10000 аспайды, себебі, целлюлозаны өңдеу немесе бөлу үдерісі кезінде макромолекулада деструкция жүруі мүмкін. Алайда, ультра-центрифуга әдісімен анықталған целлюлозаның кейбір түрлерінің молекулалық массасы $6 \cdot 10^6$ болған. Целлюлоза полидисперсті, құрамында төмен молекулалық заттардың болуы одан алынған өнімдердің механикалық қасиеттерін нашарлатады. Целлюлоза макромолекуласында көп мөлшерде -ОН тобының болуы және тізбектің реттілігі молекулааралық сутектік байланысты тудырады, сондықтан полимер тізбектері бір-бірімен берік байланысқан. Осының әсерінен целлюлозаның кристалдану дәрежесі өте жоғары (70% шамасында). Оның балку температурасы да жоғары, балкудан бұрын ыдырайды. Целлюлоза көптеген еріткіштерде ерімейді, ол сутектік байланыстардың нәтижесінде суда ісінеді. Целлюлозаның суда ісінуін толығырақ зерттегенде, ісіну тек аморфты бөлігінде болатыны анықталды. -ОН тобындағы сутек атомының орнын басқа топтарға ауыстырса, этерификация реакциясы нәтижесінде алынған өнімнің ерігіштігі артады, балку температурасы төмендейді.

Өнеркәсіпте целлюлозаны ерітіп, қайта тұндырса, ол таза түрінде бөлінеді. Осылай алынған өнім *«регенирленген целлюлоза»* деп аталады.

Целлюлозаны химиялық түрлендірудің өзіне тән ерекшеліктер бар: реакциялардың кинетикалық заңдылықтарына және алынатын өнімдердің қасиеттеріне тікелей әсер етеді және былай тұжырымдауға болады:

1. Целлюлозаның көптеген еріткіштерде ерімеуі оның туындыларын алуға қажетті реакцияларды (тотығу, этерификациялау, алкилдеу) гетерогенді ортада жүргізуге мәжбүр етеді.

2. Целлюлоза талшығындағы макромолекулалардың немесе молекуладан ірі құрылымдардың әртүрлі текшеленуі реагенттердің талшық бойына диффузиялану жылдамдығына әсер етеді.

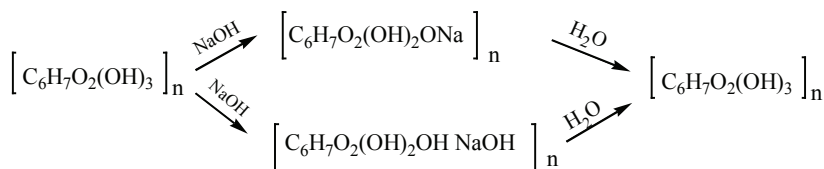
3. Целлюлоза макромолекуласындағы біріншілік және екіншілік гидроксил топтарының реакциялық қабілеттері әр түрлі.

Сондықтан целлюлозаны түрлендірудегі барлық реакцияларды екіге бөледі:

1. Гомогенді ортада жүретін реакциялар.
2. Гетерогенді ортада жүретін реакциялар.

Целлюлоза және оның туындылары талшық алуда қолданылады. Сілтілердің сұйық ерітінділері төменгі температурада іс жүзінде әсер етпейді, тек аздап ісінеді. Ал сілтінің концентрлі ерітіндісімен (10%

жоғары) әсер етсе, целлюлозада көптеген химиялық және физика-химиялық өзгерулер болады. Соның нәтижесінде целлюлозаның молекулалық ірі құрылымы өзгереді және жаңа химиялық қосылыс пайда болады, оны сілтіленген целлюлоза деп атайды. Осы күнге дейін бұл қосылыстың құрылысы туралы бірыңғай көзқарас жоқ:



Сілтілік целлюлоза тұрақсыз қосылыс, сумен әрекеттескенде оңай гидролизденеді де, химиялық құрамы целлюлозаға ұқсас қосылыс түзеді, бірақ одан физика-химиялық қасиеттері біршама өзгеше. Бұл қосылыс гидратцеллюлоза немесе *мерсерленген* целлюлоза деп аталады. Сілтімен өңдеу нәтижесінде талшықтың гигроскопиялық қасиеті жақсарады, оңай боялады, химиялық активтігі жоғарылайды.

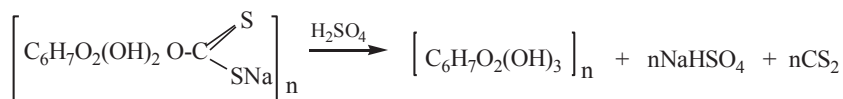
Гидратцеллюлозадан вискоза, полиноз, жоғары-модульді визкоза және мыс-аммиакты талшықтар алады.

Вискоза талшығын алу үшін сілтіленген целлюлозаны күкіртті көміртеппен әрекеттестіріп, целлюлоза ксантогенатын алады. Реакция нәтижесінде целлюлозаның күрделі эфирінің натрий тұзы түзіледі:



Сілтіленген целлюлозаны үлкен ыдыста күкіртті көміртектің артық мөлшерінде 3 сағаттай ұстап, реакция біткенде күкіртті көмірсутекті айдау арқылы бөледі. Түзілген целлюлоза ксантогенатын сұйытылған күйдіргіш натрий ерітіндісінде ерітеді. Осылай алынған ерітінді өнеркәсіпте *вискоза* ерітіндісі деп аталады. Целлюлоза ксантогенаты тұрақсыз, гидролизденгенде қайтадан таза целлюлоза алынады.

Целлюлоза ксантогенаты минералды қышқылдар қатысында жылдам және тереңірек ыдырайды. Ол үшін негізінен аммоний сульфаты немесе натрий сульфаты қосылған сұйытылған күкірт қышқылы қолданылады. Вискоза ерітіндісін қысым арқылы диаметрі кішкене түтіктер арқылы қышқыл ерітіндісі бар үлкен ыдысқа өткізсе, талшық немесе қабыршық түзіледі. Мұнда ерігіш целлюлоза ксантогенаты ерімейтін гидратцеллюлозаға айналады:

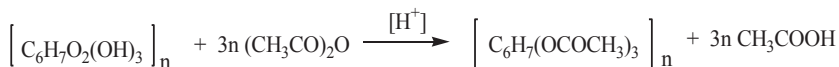


Талшықты созу арқылы жіп алынады, бұл үдерісте целлюлоза макромолекуласы талшық осі бойынша бағдарланады. Химиялық құрамы жағынан гидратцеллюлозаның табиғи целлюлозадан айырмашылығы жоқ, бірақ гидратцеллюлозаның макромолекуласында глюкоза қалдықтары бір жазықтықта жатады, ал табиғи қосылыстарда ол бір-бірімен 90° бұрышпен орналасқан.

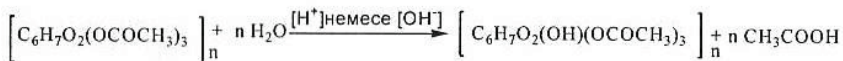
Вискоза үдерісі көп сатылы, энергия мен қосымша модульдердің мөлшерін артық қажет етеді. Сонымен қатар, экология мәселелері де толық шешілмеген. Алайда, соңғы кезде, жаңа технология енгізудің арқасында өндірісті зиянсыздандыру жұмыстары жүргізіліп, талшық алу технологиясы жетілдірілді.

Соңғы жылдары целлюлозаны N- метилморфолин-N - оксидте тікелей еріту арқылы гитратцеллюлозалық талшық – лиоцелл алынды. Бұл әдіс вискоза үдерісімен салыстырғанда химиялық заттарды 10 есе азайтуға мүмкіндік береді. Алынған талшықтардың қасиеттері вискоза талшықтарына жақын және кейбір ерекшеліктері де бар. Леоцелл талшықтарының пайдалану мерзімін ұзарту технологиясы шешілсе, осы әдістің болашағы зор.

Целлюлозадан ацетат талшықтарын да алады. Ол үшін целлюлозаны сірке ангидридiмен әрекеттестiредi. Реакцияда катализатор рөлiн күкірт немесе хлор қышқылдары атқарады:



Целлюлозаның үш гидроксил тобы түгелiмен реакцияға түскендегi өнiм «целлюлоза триацетаты» немесе «бiрiншiлiк целлюлоза ацетаты» деп аталады. Ол негiзiнен галогеналкилдерде және диметилформамидте еридi. Бұл өнiмдi жартылай гидролиздеп, екiншiлiк целлюлоза ацетатын алуға болады:



Ацетатты талшықтар гидрофобты, сондықтан гидратцеллюлоза талшықтарына қарағанда аз ісінеді. Эфир тобы гидролизге бейім болғандықтан, қышқылдар мен сілтілерге тұрақсыз. Талшықтары өте берік емес, электрлену және қыртыстануы жоғары. Ацетилцеллюлоза

талшықтары микроорганизмдерге, жарыққа төзімді және диэлектрлік қасиеттері бар.

14.3 Синтетикалық талшықтар

Соңғы жылдары синтетикалық талшықтарды өндіру қарқынды дамуда. Мұндай талшықтардың алуан түрлі қасиеттері техникада, ғылымда, медицинада және тұрмыста кеңінен қолданылуына арқау болды. Синтетикалық талшықтардың басқа талшықтармен салыстырғанда ерекше қасиеттері бар:

- өте берік;
- меншікті салмағының аздығы, олардан берік және салмағы жағынан жеңіл бұйымдар дайындауға болады;
- гигроскопиялық мәнінің төмендігі бұйымдарды тез жууға және кептіруге мүмкіндік береді;
- иіліс пен үйкеліске төзімділігі бұйымдарды ұзақ пайдалануға септігін тигізеді;
- микроорганизмдер мен химиялық реагенттерге төзімділігі оларды пайдалану ауқымын кеңейтеді.

Сонымен қатар синтетикалық талшықтарға тән кейбір кемшіліктерді айта кеткен жөн, яғни негізгі кемшілігі олардың электрленушілігі. Кейбір өнімдерінің боялуы нашар, температура мен жарыққа тұрақтылығы төмен.

Синтетикалық талшықтарға қысқаша сипаттама берейік.

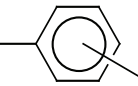
Полиамид талшықтары. Полиамид молекулалары қайталанып келетін метилен ($-\text{CH}_2-$)_n және оларды байланыстыратын амид $-\text{CONH}-$ топтарынан тұрады. Талшықтар алу үшін полиамидтің 10-нан астам түрі пайдаланылады. Олар бір-бірінен метилен тобының саны және біріктіретін амид тобының орналасуына қарай ажыратылады. Көп тараған атауы бастапқы компоненттегі көміртегі санын қосып полиамид немесе «нейлон» дейді. Буында метилен тобы артқан сайын балку температурасы төмендейді, иіліске, жарыққа, үйкеліске төзімділігі артады.

Талшық түзгіш полиамидтердің полимерлену дәрежесі өте жоғары емес (80-200). Кристалдану дәрежесі буындардың макромолекулада симметриялы және ретті орналасуына байланысты, әртүрлі полиамидтер үшін 40-60% құрайды.

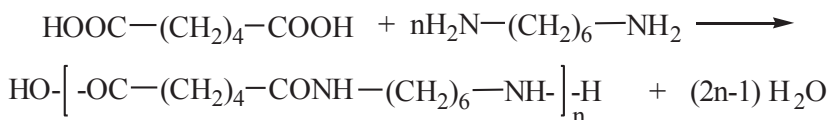
Ең көп тараған полиамид талшықтары: капрон (поликапролактан, немесе нейлон-6), анид (полигексаметиленадипамид немесе нейлон - 6,6) және энант (полиэнантамид немесе нейлон-7).

Полиамидтер мынадай құрылымды түзеді:



мұндағы $\text{R} = \text{CH}_2$ - немесе  полиамидтер.

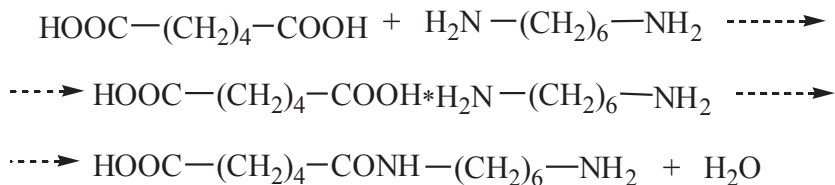
Полигексаметиленадипамидті гексаметилендиамин мен адипин қышқылын поликонденсациялау арқылы алады:



Бұл реакция жүру үшін компоненттердің эквимолекулалық қатынасын қатаң сақтау керек, сондықтан алдымен бастапқы заттарды метил спиртінде ерітіп араластырып, АГ тұзын алады:

Өнеркәсіпте полиамидтерді үш әдіспен алады:

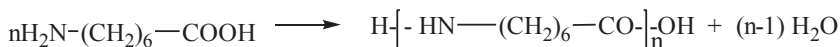
1. диаминдер мен дикарбон қышқылдарының поликонденсациялау;
2. ω - аминқышқылдарды поликонденсациялау;
3. лактамдарды сатылып полимерлеу.



Поликонденсациялауды вакуумда $275-280^\circ\text{C}$ температурада жүргізеді. Түзілетін полимердің молекулалық массасы бөлінетін судың реакциялық ортадан қаншалықты толық шығарылатынына байланысты.

Полигексаметиленсебацнанаттарды жоғарыда атап өткендей, гексаметилендиамин және себацин қышқылынан $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ алады.

ω -аминоэнант қышқылын $250-260^\circ\text{C}$ температурада поликонденсациялап, поли- ω -энантоамидті алады:



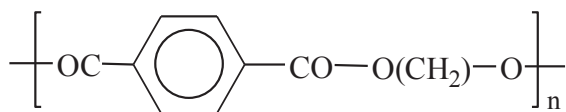
Полиамидтер ақ немесе ақшыл сары түсті заттар, өсімдік және минерал майларына, бактериялар мен энзимдер әсеріне тұрақты, бірақ жарыққа төзімсіз. Полиамидтердің тығыздығы 1,1-1,2 г/см³ шамасында. Суда, төмен молекулалық спирттерде, бензолда және басқа ароматты көмірсутектерде ерімейді, тек полюсті еріткіштерде – фенолдар, крезолдар, формамид және диметилформамидте, концентрлі күкірт, тұз, азот, құмырсқа қышқылдар да ериді. Полиамидтерде полюсті – СО – NH – топтары болғандықтан күшті молекулааралық байланыстар түзеді, сондықтан олардың балку температуралары жоғары, 180-250 °С болады..

Полиамид талшықтары мен жіптері өте берік, ылғал күйінде небәрі 10-13%-ға ғана қысқарады. Талшықтардың серпімділігі жоғары болғандықтан, көп қайталанатын деформацияға едәуір тұрақты.

Полиамид талшықтарының кемшілігі гигроскопиялық қасиеттерінің төмен болуында (3,5-5%). Сондықтан олардан дайындалатын материалдардың гигиеналық қасиеттері нашарлайды. Термототығу деструкциясы жүретіндіктен жоғары температураға төзімсіз, 160°С-та беріктігі 40-50%-ға кемиді. Осы себеппен полиамид талшықтары жарыққа да төзімсіз, тез ескіреді, сарғайып, беріктігін жояды.

Қазіргі кезде полиамидті гидроксил тобы бар сополимерлерді жалғау арқылы каприлон және мегалон талшықтары алынады. Олардың гигроскопиялық қасиеттері (5-7%) мақтаға жақын, ал үйкеліске төзімділігі одан жоғары, бояуды жақсы қабылдайды.

Полиэфир талшықтары. Синтетикалық талшықтар мен жіптер алу үшін негізінен полиэтилентерефталат қолданылады:



Полиэтилентерефталаттың макромолекулалары сызықты, функционал топтары ретті орналасқан, буындар саны 85-120. Осы полимерден лавсан талшығы алынады.

Лавсан талшығы берік, жоғары эластикалы, 5-7%-ға созғанда, деформация қайтымды. Сондықтан лавсан жіптерінен дайындалған материалдар қыртыстанбайды және пішінін ұзақ сақтайды. Қышқылдарға, тотықтырғыштарға төзімді, ал сілтілерде гидролизге ұшырап, ыдырайды. Полиэфир талшықтары жоғары температураға шыдамды, сондықтан жоғары температурада ұзақ пайдалануға болады.

Бұл талшықтардың гигроскопиялық қасиеттері өте төмен болғандықтан, ылғал кезінде механикалық қасиеттері өзгермейді.

Лавсан талшықтары жүн тәрізді, жұмсақ, жылы, көлемді. Олар таза күйінде және басқа талшықтармен бірігіп қолданылады.

Полиуретан талшықтары. Полиуретан макромолекулаларында уретан $-NH-COO-$ тобы бар. Полиамидпен салыстырғанда уретан тобының бір артық оттегі атомы олардың тізбектеріне иілгіштік қасиет береді және балқу температурасы төмен. Талшықтар алу үшін қолданылатын полиуретан блок-сополимер болып табылады. Иілгіш және қатаң блоктарды өзгерте отырып, оларға сан-алуан қасиеттер беруге болады. Мысалы, иілгіш блоктар алу үшін алифатты полиэфирлер, ал қатаң блоктар ретінде поликарбамид және ароматты топтарды енгізу керек.

Полиуретандар негізінде спандекс, лайкра, дорлактан атты синтетикалық жіптер алынған. Полиуретан талшықтары тоқыма материалдарға жоғары эластикалық, серпімділік, қыртыстанбау, пішінді сақтау сияқты қасиеттер береді.

Полиуретан талшықтары $150^{\circ}C$ -та термиялық деструкцияға ұшырайды, сарғаяды және қаттылығы артады.

Полиакрилонитрил талшықтары. Полиакрилонитрил талшықтарын алу үшін полиакрилонитрил $\left(\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ | \\ CN \end{array} \right)_n$ және оның сополимері қолданылады.

Полиакрилонитрилдің полимерлену дәрежесі 750-1000. Ол балқымайды және көп қолданылатын еріткіштерде ерімейді, сондықтан оны қолдану қиыншылықтар туғызады. Алынатын талшық «нитрон» деп аталады. Нитрон талшықтары берік және созылғыш (22-35%), гигроскопиялығы төмен, сондықтан ылғал түрінде олар өзгермейді. Бұл талшықтар жарыққа төзімді. Әр түрлі қоршаған ортаның (жарық, су, қышқыл, түтін және т.б.) әсерінен гидратцеллюлоза талшықтары түгелдей ыдыраса, полиакрилонитрил талшықтары беріктігін небәрі 15%-ға жоғалтады. Жоғары температураға төзімді, $120-130^{\circ}C$ -та қасиеттері өзгермейді.

Полиакрилонитрил талшықтарының кемшіліктері: гигроскопиялығы төмен, қаттылығы жоғары және үйкеліске төзімділігі нашар.

Нитрон талшықтары кілем тоқуда, жасанды тері алуға қолданылады және тоқыма материалдар дайындауда жүн талшықтарын қосады.

Акрилонитрилді әр түрлі мономермен сополимерлеу арқылы алынған полимерден алынған талшықтардың қасиеттері күрт өзгереді:

боялу қасиеті жақсарады, гидрофильділігі артады, эластикалығы және үйкеліске төзімділігі жоғарылайды.

Поливинил спирт талшықтары. Поливинил спирті суда ерігіш полимер, сондықтан пішін беру кезінде гигроскопиялығын төмендету үшін макромолекулаларды көлденең химиялық байланыстармен тігеді. Талшық түзгіш поливинил спиртінің полимерлену дәрежесі 1200-1600 және полидисперсті, сондықтан полимолекулярлығы алынатын жіптер мен талшықтардың физика-механикалық қасиеттеріне әсер етеді.

Ерімейтін поливинил спиртінен дайындалатын талшықтар «винол» деп аталады. Олар көптеген қажетті қасиеттерге ие: берік, иіліске, химиялық реагенттерге, деформацияға, қоршаған ортаға тұрақты. Винол эластикалы және жоғары температураға төзімді, 220°C-та ыдырай бастайды.

Поливинил спирт талшықтарының басқа синтетикалық талшықтардан ерекшелігі макромолекулаларында гидроксил тобы болғандықтан гидрофильдігі өте жоғары. Гигроскопиялық қасиеттері жағынан олар мақта талшықтарына жақын. Бұл талшықтар жақсы боялады. Мақта, жүн талшықтарымен араластырып мата, тоқыма, кілем өндірісінде қолданылады.

Суда еритін поливинил спирт талшықтары медицинада хирургиялық жіп есебінде және текстиль өндірісіне қосымша талшықтар ретінде қолданылады.

Макромолекуладағы гидроксил тобына әр түрлі химиялық түрлендіру жүргізіп, қасиеттері сан-алуан (ионалмастырғыш, бактерицидті, отқа берік және т.б.) талшықтар алуға болады.

Полиолефин талшықтары. Полиолефин талшықтары ретінде

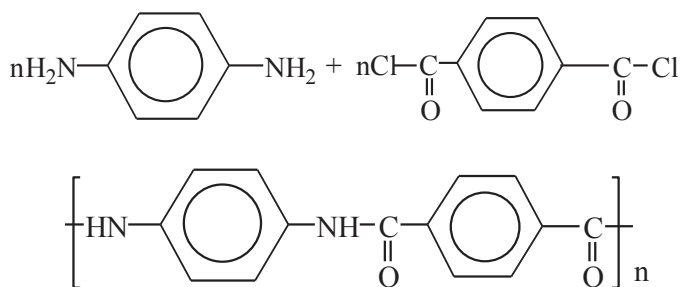
полипропилен $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$ орта және жоғары қысымдағы

полиэтилен $\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$ қолданылады. Талшықтүзгіш полипропилен стереоретті (изотактикалық) құрылымда және полимерлену дәрежесі 1900-5900 аралығында. Полиэтилен сызықты, жалғанған топтары жоқ. Осындай құрылымдардағы полипропилен және полиэтиленнің тығыздығы, беріктігі, балку температурасы жоғары, ерігіштігі нашар. Полиолефин талшықтары қышқылдарға, сілтілерге төзімді.

Талшықтардың гигроскопиялығы нөлге жақын, сондықтан қиын боялады және электрленуші қасиет көрсетеді.

Полипропилен талшығы техникалық мақсаттар және кейбір гидрофильді талшықтармен бірге спорт және аяқ киімдерін, әшекей бұйымдарын жасау үшін қолданылады.

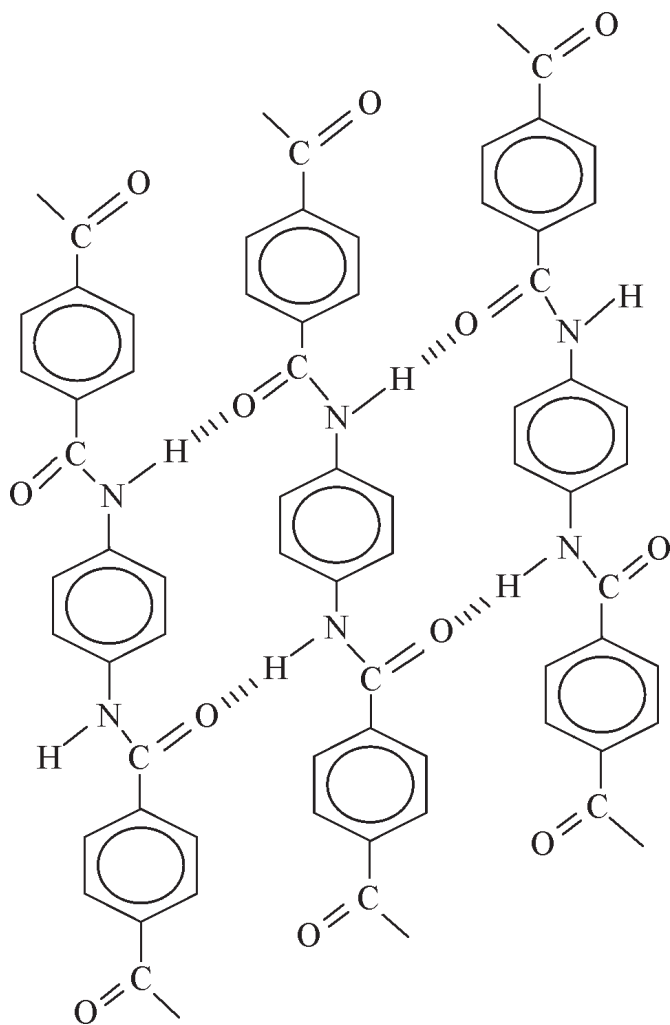
Өте берік талшықтар. Химиктер найлонды синтездегеннен соң полимерлердің құрылысы мен қасиеттері арасындағы байланысты зерттей бастады. Зерттеушілер «суперталшық» алу жолында ізденістер жүргізді. Нәтижесінде «Дюпон» фирмасы жылу тұрақтылығы жағынан асбесттей, ал қаттылығы шыныдай талшық алды. Полиамидті *n*-диаминбензол мен терефталъ қышқылын поликонденсациялап синтездеді:



Полиамид тек қана концентрлі күкірт қышқылында ериді. Алынған полимерлі материалды *кевлар* деп атайды.

Кевлар талшығы отқа төзімді, берік және иілгіш. Талшықтың тығыздығы төмен, өйткені полимер тізбегі көміртек, сутек, оттек және азот сияқты жеңіл атомдардан тұрады. Ал беріктігі болаттан бес есе артық.

Кевлардың өте берік болуы сызықты молекуланың қатаң тәртіппен текшеленуі бойынша анықталады. Полимер тізбектері сутектік байланыс нәтижесінде бір-біріне параллель орналасып, ретті құрылым түзеді:



Егер м-фенилендиамин қолданылса мета-арамид алынады. Ол Номекс деген атпен белгілі, термиялық тұрақты, қысқа мерзімде 500°C-қа дейін температураға төзе алады.

Химиялық талшықтарды өндіру маңызды сала болып саналады. Соңғы жылдары талшықтардың жаңа түрлері алынып, олардың қасиеттерін қажетті бағытта өзгертуге мүмкіндік туды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Коршак В. В., Рафиков С. Р. Химия высокомолекулярных соединений. М., 1946.
2. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР. 1963.
3. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических материалов. М.: «Химия». 1971. 615с.
4. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: «Высшая школа». 1981. 656с.
5. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: «Мир». 1974. 614с.
6. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков А. В. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: «Наука». 1978. 328с.
7. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: «Химия». 1978. 544с.
8. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: «Химия». 1976. 414с.
9. Киреев В. В. Высокомолекулярные соединения. М.: «Высшая школа». 1992. 512с.
10. Семчиков Ю. А. Высокомолекулярные соединения. М.: «Академия». 2003. 368с.
11. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: «Химия». 1977. 256с.
12. Говарикер В. Р., Висванатхан Н. В., Шридхар Дж., Полимеры. М.: «Наука». 1990. 398с.
13. Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н. А. Платэ. Л.: «Химия». 1988. 500 с.
14. Жубанов Б. А. Введение в химию поликонденсационных процессов. Алма-Ата: «Наука». 1974. 120с.
15. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. Алматы.: «Білім». 1995. 320б.
16. Құрманәлиев М. Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар. Алматы: «Санат». 1993. 132 б.
17. Ергожин Е. Е. Высокопроницаемые иониты. Алматы.: «Наука». 1979. 304с.
18. Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А. Редокс-иониты. Алматы: «Наука». 1983. 288с.
19. Ергожин Е. Е., Курманалиев М. К. Полимеры на основе краун-соединений. Алматы: «Ғылым». 1994. 271с.
20. Ергожин Е. Е., Менлигазиев Е. Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: «Наука». 1986. 303с.

21. Ергожин Е. Е., Уткелов Б. А. Хелатные полимерные реагенты. Алматы: «Ғылым». 1998. 247с.
22. Ергожин Е. Е., Бектуров Е. А., Сулейменов И. Э. Гидрофильные полимерные сетки. Алматы: «Print-S». 2003. 237с.
23. Ергожин Е. Е. Чалов Т. К. Ионообменные и полупроницаемые мембраны. Алматы: Эверо. 2004. 248с.
24. Ергожин Е. Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. 2004. 248с.
25. Ергожин Е. Е., Иманбеков К. И. Квантово-химические аспекты синтеза amino- и пиридинсодержащих ионитов на основе эпоксидных соединений. Алматы: Print-S. 2007. 240с.
26. Ергожин Е. Е., Акимбаева А. М. Органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. Алматы: Print-S. 2007. 376с.
27. Ергожин Е. Е., Шойынбекова С. А. Окислительно-восстановительные гомо- и сополимеры на основе винилового эфира моноэтаноламина и аллиламина. Алматы: Print-S. 2007. 256с.
28. Ергожин Е. Е., Құрманәлиев М. Қ, Жоғары молекулалық қосылыстар. Алматы: Print-S. 2008. 408с.
29. Ергожин Е. Е., Бегенова Б. Е. Полиэлектролиты и комплексоны. Алматы. 2010. 164с.
30. Аскадский А. А. Введение в физико-химию полимеров. М.: Научный мир, 2009. 308с.

МАЗМҰНЫ

АЛҒЫ СӨЗ	3
1-тарау	5
ПОЛИМЕРЛЕР ТУРАЛЫ НЕГІЗГІ ҰҒЫМДАР	5
1.1 Негізгі ұғымдар және полимерлер туралы ғылым	5
1.2 Полимерлердің төмен молекулалық қосылыстардан ерекшеліктері	6
1.3 Полимерлердің жіктелуі	7
1.4 Полимерлердің номенклатурасы	12
2-тарау	22
МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРДЫҢ НЕГІЗГІ СИПАТТАМАЛАРЫ.....	22
2.1 Молекулалық масса және молекулалық массалық таралу	22
2.1.1 Полимерлердің молекулалық массасы жөнінде түсінік	22
2.1.2 Полимерлердің молекулалық массалық таралуы	24
2.1.3 Фракциялау әдістері	26
2.2 Полимерлердегі молекулааралық әсерлесу	28
2.3 Макромолекуланың конфигурациясы	35
2.4 Макромолекулалардың конформациясы	39
2.5 Макромолекуланың иілгіштігі	40
2.5.1 Макромолекуланың пішіні мен мөлшері	42
2.5.2 Термодинамикалық иілгіштік	45
2.5.3 Кинетикалық иілгіштік	48
3-тарау	50
ПОЛИМЕРЛЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ӘДІСТЕРІ.....	50
3.1 Полимерлену	50
3.1.1 Радикалдық полимерлену	51
3.2 Радикалдық сополимерлену	76
3.1.3 Иондық полимерлену	84
3.1.4 Иондық – координациялық полимерлену	94
3.1.5 Циклді мономерлердің полимерленуі	98
3.1.6 Миграциялық полимерлену	104
3.1.7 Полимерлеу тәсілдері	107
3.2 Поликонденсациялау	110
3.2.1 Поликонденсациялану үдерістерінің жіктелуі	114
3.2.2 Поликонденсацияланудың термодинамикалық мүмкіндігі ...	115
3.2.3 Поликонденсациялану механизмі	117
3.2.4 Поликонденсациялану реакциясына әртүрлі факторлардың әсері	122
3.2.5 Поликонденсациялық полимерлерді алу мысалдары	123

3.2.6 Үш өлшемді поликонденсациялану.....	125
3.2.7 Поликонденсациялаудағы қосалқы реакциялар.....	127
3.2.8 Поликонденсациялануды жүргізу тәсілдері.....	128
3.2.9 Поликонденсациялау және полимерлеу реакцияларының ерекшеліктері.....	129

4-тарау131

ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ХИМИЯЛЫҚ РЕАКЦИЯЛАРЫ131

4.1 Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері ..	132
4.2 Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар.....	136
4.2.1 Полимерлерге ұқсас түрлендіру	136
4.2.2 Молекулаішілік реакциялар	140
4.3 Полимерлену дәрежесі өсетін реакциялар.....	142
4.3.1 Тігілу (қатаю) реакциялары.....	142
4.3.2 Блоксополимерлену	146
4.3.3 Жалғанған сополимерлер алу.....	147
4.4. Полимерлену дәрежесін төмендететін реакциялар.....	148
4.4.1 Полимердің химиялық деструкциялануы	149
4.4.2 Полимерлердің физикалық деструкциялануы.....	156

5-тарау169

ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ169

5.1 Заттардың агрегаттық және фазалық күйлері	169
5.2 Молекуладан ірі құрылым	171
5.2.1 Кристалды полимерлер	172
5.2.2 Аморфты полимерлер.....	175
5.2.3 Полимерлердің бағдарланған күйлері	176
5.3 Аморфты полимерлердің үш физикалық күйі	178
5.3.1 Полимерлерді термомеханикалық әдіспен зерттеу	179
5.3.2 Жоғары эластикалық күй	183
5.3.3 Полимерлердің релаксациялық қасиеттері.....	187
5.3.4 Шыны тәріздес күй	193
5.3.5 Тұтқыраққыш күй	202
5.4 Полимерлердің кристалдық күйі.....	214
5.5 Полимерлердің механикалық қасиеттері.....	221
5.5.1 Полимерлердің беріктігі мен мәңгілігі	221
5.5.2 Полимердің бұзылу механизмі	224
5.6 Полимерлердің электрлік қасиеттері	225
5.6.1 Полимерлік диэлектриктер	226
5.6.2 Полимерлік жартылай өткізгіштер.....	230
5.6.3 Электрөткізгіш полимерлер.....	231
5.7 Полимерлердің жылу физикалық қасиеттері	236
5.7.1 Жылу сыйымдылық	236

5.7.2 Жылу өткізгіштік	240
5.7.3 Температура өткізгіштік	243
5.7.4 Жылулық ұлғаю	244
6-тарау	248
ПОЛИМЕРЛЕР ЕРІТІНДІЛЕРІ	248
6.1 Полимерлер ерітінділерінің ерекшеліктері	248
6.2 Полимерлердің ісінуі мен еруі	249
6.3 Еру термодинамикасы	254
6.4 Полимер мен еріткіштің термодинамикалық ынтықтығы. Ерітінділердің термодинамикалық сапасы	259
6.5 Полимер ерітінділерінің фазалық тепе-теңдігі	270
6.6 Полимерлердің сұйытылған ерітінділері	273
6.7 Полимерлердің концентрлі ерітінділері	281
6.8 Полиэлектролиттер ерітінділері	283
6.9 Полимерлік гидрогельдер	289
7-тарау	297
ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ СҰЙЫҚКРИСТАЛДЫҚ КҮЙІ	297
8-тарау	309
ПОЛИМЕРЛЕР АДГЕЗИЯСЫ	309
8.1 Адгезияның термодинамикалық сипаты және жұмысы	309
8.2 Адгезияның кинетикалық сипаты	310
8.3 Адгезиялық беріктік	311
8.4 Адгезия теориялары	313
8.5 Полимерлер арасындағы адгезияны жоғарылату әдістері	317
9-тарау	319
ПОЛИМЕРЛЕРДІ ТОЛТЫРУ	319
9.1 Толтырғыштар	320
9.2 Байланыстырғыштар жасау мәселелері	323
9.3 Толтырғыштардың полимерде таралу сипаты	328
9.4 Толтырғыштардың бетіне макромолекулалардың адсорбциясы	329
9.5 Толтырылған полимердің деформациялық және реологиялық қасиеттері	330
9.6 Дисперстілігі жоғары толтырғыштармен полимерлердің беріктігін арттыру механизмі	331

10-тарау	335
ПОЛИМЕРЛЕРДІ ПЛАСТИФИКАЦИЯЛАУ	335
10.1 Пластификациялау механизмі	335
10.2 Пластификациялау теориялары	337
10.3 Пластификатордың полимерлер қасиеттеріне әсері	338
10.4 Пластификаторға қойылатын талаптар	341
11-тарау	343
ПОЛИМЕРЛІК ҚОСПАЛАР	343
11.1 Полимерлерді араластыру термодинамикасы	343
12-тарау	350
ГАЗБЕН ТОЛТЫРЫЛҒАН ПОЛИМЕРЛЕР	350
12.1 Газбен толтырылған полимерлердің құрылымы мен қасиеттері	351
12.2 Газбен толтырылған полимерлер алудың жалпы принциптері	353
12.3 Полимерлер көбіктенуінің теориялық негіздері	354
12.4 Газбен толтырылған полимер алу тәсілдері	357
12.5 Қатты газтүзгіштерге сипаттама	358
13-тарау	360
ИОНАЛМАСТЫРҒЫШ ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР	360
14-тарау	373
ХИМИЯЛЫҚ ТАЛШЫҚТАР	373
14.1 Талшық түзгіш полимерлерге қойылатын талаптар	373
14.2 Жасанды талшықтар	375
14.3 Синтетикалық талшықтар	379
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР	386

Е. Е. Ерғожин, М. Қ. Құрманәлиев

ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ФИЗИКАСЫ МЕН ХИМИЯСЫ

Оқулық

Басуға 22.11.2012 қол қойылды. Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «Times».

Пішіні 60х90^{1/16}. Офсеттік басылым. Баспа табағы 24,5.

Таралымы 1700 дана. Тапсырыс 1144.

Тапсырыс берушінің дайын файлдарынан
басылып шықты.



ЖШС РПБК «Дәуір», 050009,
Алматы қаласы, Гагарин д-лы, 93а.
E-mail: rpik-dauir81@mail.ru