**10 дәріс. Полимерлер ерітінділерінің фазалық диаграммалары. Рауль заңы. Полимерлердің күй теңдеуі. Еріткіштің термодинамикалық сапасы**

**Дәрістің мақсаты**

Полимер ерітінділерінің фазалық тепе-теңдігін және еріткіш сапасының полимер қасиеттеріне әсерін түсіндіру.

**Дәрістің міндеттері**

- Фазалық диаграммаларды қарастыру;
- Рауль заңының қолданылуын түсіндіру;
- Полимерлердің күй теңдеулерімен таныстыру;
- Еріткіштің термодинамикалық сапасын бағалау әдістерін талдау.

**Дәрістің қысқаша мазмұны**

**1. Полимер–еріткіш жүйелерінің фазалық диаграммалары**

Полимер–еріткіш жүйесінің фазалық диаграммасы температураға, құрамға және қысымға байланысты жүйенің фазалық күйінің өзгеруін сипаттайды. Мұндай диаграммалар полимердің еріткіште еру жағдайларын, ерітіндінің біртекті немесе екі фазаға бөлінген күйін және фазалық ауысуларын түсіндіруге мүмкіндік береді.

Полимер ерітінділерінің фазалық мінез-құлқы полимер мен еріткіш молекулаларының өзара әрекеттесуіне тәуелді.

Фазалық диаграммаларда келесі құбылыстар қарастырылады:

- Бір фазалы аймақ — полимер мен еріткіш біртекті ерітінді түзетін аймақ.
- Екі фазалы аймақ — жүйе құрамы немесе температурасы өзгергенде полимерге бай және еріткішке бай екі фазаға бөлінуі мүмкін аймақ.
- Фазалық шекара — бір фазалы және екі фазалы аймақтарды бөліп тұратын шекара.
- Критикалық нүкте — фазалардың айырмашылығы жойылатын ерекше жағдай.

Полимер–еріткіш жүйелерінің фазалық диаграммалары полимердің ерігіштігін бағалауда және ерітінділерді дайындау жағдайларын таңдауда маңызды.

**2. Рауль заңы және оның полимер ерітінділеріне қолданылуы**

Рауль заңы идеал ерітіндідегі ұшқыш компоненттің бу қысымы оның ерітіндідегі мольдік үлесіне пропорционал екенін көрсетеді:

$$p_1 = x_1 p_1^0$$

Мұндағы:

- $p_1$ — ерітінді үстіндегі еріткіш буының парциалдық қысымы;
- $x_1$ — еріткіштің мольдік үлесі;
- $p_1^0$ — таза еріткіштің берілген температурадағы қаныққан бу қысымы.

Полимер ерітінділерінде Рауль заңын тікелей қолдану шектеулі, себебі макромолекулалардың молекулалық массасы өте жоғары және ерітіндідегі полимер молекулаларының саны салыстырмалы түрде аз болады. Сондықтан еріткіштің мольдік үлесі мен бу қысымы арасындағы байланыс төмен молекулалы ерітінділерге қарағанда өзгеше көрінуі мүмкін.

Полимер ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттерін түсіндіруде Флори–Хаггинс теориясы қолданылады. Ол полимер мен еріткіштің араласу еркін энергиясын, олардың өзара әрекеттесуін және еріткіш сапасының әсерін сипаттауға мүмкіндік береді.

### 3. Еріткіштің сапасы

Еріткіштің сапасы — оның полимер макромолекулаларымен әрекеттесу қабілетін және полимер тізбегінің ерітіндідегі конформациясына әсерін сипаттайтын ұғым.

Еріткіштер полимерге қатысты шартты түрде жақсы, нашар және θ-жағдайына сәйкес келетін орта ретінде қарастырылады.

Жақсы еріткіш. Полимер мен еріткіштің өзара әрекеттесуі қолайлы болғанда макромолекулалар ерітіндіде кеңейген конформация қабылдауы мүмкін. Мұндай ортада полимердің еруі мен ерітіндіде біркелкі таралуы қолайлы болады.

Нашар еріткіш. Полимер мен еріткіш арасындағы әрекеттесу қолайсыз болғанда макромолекулалар жиырылған конформацияға ауысуы мүмкін. Белгілі жағдайларда ерітінді фазаларға бөлінеді немесе полимер тұнбаға түседі.

θ-еріткіш немесе θ-жағдайы. Бұл жағдайда полимер–еріткіш әрекеттесулерінің әсері тізбектің статистикалық сипаттамалары бойынша идеал тізбекке жуық мінез-құлыққа сәйкес келеді. θ-жағдайында макромолекуланың кеңістіктегі өлшемі идеал тізбектің статистикасымен салыстыруға келетін сипатта болады.

### 4. Еріткіш сапасының макромолекула конформациясына әсері

Еріткіштің сапасы макромолекуланың кеңістікте орналасуына әсер етеді.

- Жақсы еріткіште макромолекула кеңейіп, оның гидродинамикалық көлемі артуы мүмкін.
- Нашар еріткіште макромолекула жиырылып, ерітіндідегі гидродинамикалық көлемі азаюы мүмкін.
- θ-жағдайында тізбектің статистикалық сипаттамалары идеал тізбекке жуық болады.

Бұл өзгерістер полимер ерітіндісінің тұтқырлығына, осмостық қасиеттеріне және жарық шашыратуына әсер етуі мүмкін.

### 5. Полимер ерітінділерінің тұрақтылығы

Полимер ерітіндісінің тұрақтылығы — белгілі бір температура мен құрамда жүйенің біртекті күйін сақтау қабілеті.

Тұрақтылыққа әсер ететін факторлар:

1. Полимер мен еріткіштің химиялық табиғаты.
2. Температура және ерітіндінің құрамы.
3. Полимердің молекулалық массасы.
4. Полимер–еріткіш әрекеттесуінің сипаты.
5. Ерітіндідегі тұздардың, қоспалардың немесе басқа компоненттердің болуы.

Жақсы еріткіш полимердің біртекті ерітінді түзуіне қолайлы жағдай жасайды. Ал нашар еріткіште температура немесе концентрация өзгергенде фазалық бөліну орын алуы мүмкін. Дегенмен ерітіндінің нақты тұрақтылығы бүкіл жүйенің термодинамикалық сипаттамаларына байланысты.

**6. Флори–Хаггинс теориясының маңызы**

Флори–Хаггинс теориясы полимер ерітінділерінің термодинамикалық қасиеттерін түсіндіру үшін қолданылады. Теорияда араласу еркін энергиясы полимер мен еріткіш молекулаларының әрекеттесуін және араласу энтропиясын ескере отырып сипатталады.

Полимер–еріткіш жүйелерінің араласу еркін энергиясының өзгеруі:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$$

Мұндағы $\Delta H_{\text{mix}}$— араласудың энтальпиялық үлесі, ал $\Delta S_{\text{mix}}$— энтропиялық үлесі.

Тұрақты температура мен қысымда араласудың термодинамикалық тұрғыдан қолайлы болуы үшін Гиббс еркін энергиясының өзгерісі теріс болуы керек:

$$\Delta G_{\text{mix}} < 0$$

Флори–Хаггинс теориясында полимер мен еріткіштің өзара әрекеттесуін сипаттайтын параметр қолданылады. Оның мәні еріткіш сапасын бағалауға және полимер ерітінділерінің фазалық мінез-құлқын түсіндіруге көмектеседі.

**Қорытынды**

Полимер–еріткіш жүйелерінің фазалық диаграммалары ерітінділердің бір фазалы және екі фазалы күйлерін сипаттайды. Рауль заңы идеал ерітінділердің бу қысымын түсіндіруге арналғанымен, полимер ерітінділерінде макромолекулалардың үлкен өлшеміне байланысты оны қолдану шектеулі. Жақсы, нашар және θ-жағдайлары еріткіш сапасының макромолекула конформациясына, ерігіштікке және ерітінді тұрақтылығына әсерін сипаттайды.

**Қарастырылатын негізгі сұрақтар**

1. Полимер ерітінділерінің фазалық диаграммалары.
2. Рауль заңы.
3. Полимерлердің күй теңдеуі.
4. Жақсы және нашар еріткіштер.
5. θ-еріткіш ұғымы.
6. Еріткіштің термодинамикалық сапасы.

**Дәрістің соңында студент:**

- фазалық диаграммаларды түсіндіре алады;
- еріткіш сапасын бағалай алады;
- полимер ерітінділерінің тұрақтылығын талдай алады.

**Ұсынылатын әдебиеттер**

**Негізгі әдебиеттер**

1. Ерғожин Е.Е. *Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы*. – Алматы: Альманах, 2019. – 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. *Полимерлердің химиясы мен физикасы*. – Алматы: ҚР ЖОО қауымдастығы, 2012. – 391 б.
3. Семчиков Ю.Д. *Высокомолекулярные соединения*. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
4. Киреев В.В. *Высокомолекулярные соединения*. – М.: Юрайт, 2020. – Т.1. – 365 с.

**Қосымша әдебиеттер**

1. Gutiérrez T.J. (Ed.). *Polymers for Food Applications*. – Springer, 2018. – 684 p.
2. Phillips G.O., Williams P.A. *Handbook of Hydrocolloids*. – 3rd ed. – Woodhead Publishing, 2021. – 948 p.
3. Han J.H. *Innovations in Food Packaging*. – 3rd ed. – Academic Press, 2024. – 640 p.