7 дәріс. Кристалды және аморфты полимерлер. Полимерлердің молекуладан жоғары құрылымы

Дәрістің мақсаты

Полимерлердің молекуладан жоғары құрылымын және оның материал қасиеттеріне әсерін түсіндіру.

Дәрістің міндеттері

- Кристалды және аморфты полимерлердің ерекшеліктерін қарастыру;
- Молекуладан жоғары құрылым түрлерін сипаттау;
- Құрылымның механикалық және физикалық қасиеттерге әсерін талдау;
- Тағамдық қаптама материалдарының құрылымдық ерекшеліктерін бағалау.

Дәрістің қысқаша мазмұны

1. Полимерлердің кристалдану қабілеті

Полимерлердің кристалдану қабілеті — макромолекулалардың белгілі бір жағдайларда реттелген құрылымдарға орналасу қасиеті. Кристалдану кезінде полимер тізбектерінің бөліктері белгілі бір тәртіппен орналасып, кристалдық аймақтар түзеді.

Полимердің кристалдану қабілетіне мына факторлар әсер етеді:

- макромолекулалардың химиялық құрылысы мен тұрақтылығы;
- тізбектің симметриялығы және реттелуі;
- молекулалық масса;
- салқындату жылдамдығы;
- температура мен кристалдану уақыты;
- тармақталу және көлденең байланыстардың болуы.

Тізбектері тұрақты әрі реттелген полимерлердің кристалдануы жеңіл болуы мүмкін. Ал көлемді бүйір топтар, ретсіз құрылым және жоғары дәрежелі тармақталу макромолекулалардың тығыз орналасуын қиындатады.

2. Полимерлердің аморфты күйі

Аморфты полимерлер — макромолекулалары ұзақ қашықтықта қатаң периодты тәртіппен орналаспаған полимерлер. Олардың құрылымында тізбектер ретсіз ширатылып, бір-бірімен шатасқан күйде болады.

Аморфты полимерлерге тән ерекшеліктер:

- нақты балқу температурасының орнына шынылану температурасы \(T_g\) маңызды сипаттама болып табылады;
- температураға байланысты қатты, жоғары серпімді немесе тұтқыр күйге ауысуы мүмкін;
- оптикалық қасиеттері мен механикалық мінез-құлқы молекулалық құрылымға тәуелді;
- газдардың өтуі тізбектер арасындағы бос көлемге және сегменттердің қозғалғыштығына байланысты.

Полимерлер толық аморфты немесе жартылай кристалды болуы мүмкін. Жартылай кристалды полимерлерде кристалдық және аморфты аймақтар қатар кездеседі.

3. Полимерлердің молекуладан жоғары құрылымдары

Молекуладан жоғары құрылымдар — жеке макромолекулалардың реттелуі мен бірігуі нәтижесінде пайда болатын құрылымдық түзілімдер. Оларға ламеллалар, сферолиттер және басқа кристалдық агрегаттар жатады.

Ламеллалар — полимер тізбектері бүктеліп немесе белгілі бір бағытта орналасатын жұқа пластинкалық кристалдық құрылымдар. Олар көбінесе полимер балқымасы немесе ерітіндісі кристалданған кезде түзіледі.

Сферолиттер — кристалдық ламеллалар орталықтан радиалды бағытта өсіп, сфера тәрізді құрылым түзген молекуладан жоғары түзілімдер. Олар жартылай кристалды полимерлерге тән.

Басқа құрылымдарға кристалдық фибриллалар, бағытталған кристалдық аймақтар және әртүрлі агрегаттар жатады. Олардың қалыптасуы полимердің химиялық табиғатына және өңдеу жағдайларына тәуелді.

4. Құрылымның механикалық қасиеттерге әсері

Полимердің кристалдық дәрежесі мен молекуладан жоғары құрылымы оның беріктігіне, қаттылығына және серпімділігіне әсер етеді.

- Беріктік: кристалдық аймақтар тізбектердің қозғалысын шектеп, материалдың беріктігі мен қаттылығын арттыруы мүмкін.
- Серпімділік: аморфты аймақтардың қозғалғыштығы материалдың деформациялануына ықпал етеді. Ал көлденең байланыстар серпімді қалпына келуді қамтамасыз етуі мүмкін.
- Созылғыштық: кристалдық дәреженің жоғарылауы кейбір полимерлердің созылғыштығын төмендетуі мүмкін, бірақ нақты нәтиже тізбек құрылымы мен өңдеу жағдайларына байланысты.
- Өлшемдік тұрақтылық: кристалдық аймақтар материалдың пішінін сақтауға және жылулық деформацияны азайтуға көмектеседі.

5. Құрылымның газ өткізгіштік пен тосқауылдық қасиеттерге әсері

Полимерлердің тосқауылдық қасиеттері — газдардың, су буының және басқа молекулалардың материал арқылы өтуін шектеу қабілеті.

Кристалдық аймақтарда макромолекулалар тығыз орналасатындықтан, газ молекулалары негізінен аморфты аймақтар арқылы өтеді. Сондықтан басқа жағдайлар бірдей болғанда, кристалдық дәреженің артуы көптеген жартылай кристалды полимерлердің газ өткізгіштігін төмендетуі мүмкін.

Газ өткізгіштікке әсер ететін негізгі факторлар:

- кристалдық дәрежесі;
- аморфты аймақтардың құрылымы;
- макромолекулалардың қозғалғыштығы;
- температура мен ылғалдылық;
- полимердің химиялық құрамы;

- материалдың қалыңдығы мен өңдеу тәсілі.

Дегенмен тосқауылдық қасиеттер тек кристалдық дәрежемен анықталмайды. Мысалы, полимердің полярлығы, бос көлемі және су буымен әрекеттесуі де маңызды.

6. Тағам өнімдерін қаптауда қолданылатын полимерлердің құрылымдық ерекшеліктері



Полиэтилен (PE)
Жартылай кристалды полимер. Иілгіштігі, ылғалға төзімділігі және су буына қатысты жақсы тосқауылдық қасиеттері оны пленкалар мен пакеттер жасауға қолайлы етеді.



Полипропилен (PP)
Жартылай кристалды полимер. Жеңілдігі, химиялық төзімділігі және жылуға салыстырмалы төзімділігі тағам контейнерлері мен қаптама пленкаларын өндіруде маңызды.





Полиэтилентерефталат (PET)
Қаптама өндірісінде аморфты және жартылай кристалды күйде кездесуі мүмкін. Мөлдірлігі, механикалық беріктігі және газдарға қатысты тосқауылдық қасиеттері сусын бөтелкелерін жасауға мүмкіндік береді.

Полистирол (PS)
Кәдімгі полистирол негізінен аморфты полимер болып табылады. Ол мөлдір және қатты болуы мүмкін, ал көбіктендірілген түрі жеңіл, жылу өткізгіштігі төмен қаптама жасауға қолданылады.

Қорытынды

Полимерлердің кристалдық және аморфты құрылымы олардың физикалық-механикалық қасиеттерін анықтайтын негізгі факторлардың бірі болып табылады. Ламеллалар мен сферолиттер сияқты молекуладан жоғары құрылымдар беріктікке, серпімділікке және газ өткізгіштікке әсер етеді. Тағамдық қаптама материалдарын таңдағанда осы құрылымдық ерекшеліктермен қатар өнімнің сақтау жағдайлары мен тағаммен жанасуға қойылатын қауіпсіздік талаптары да ескеріледі.

Қарастырылатын негізгі сұрақтар

1. Кристалды және аморфты полимерлер.
2. Кристалдану дәрежесі.
3. Молекуладан жоғары құрылым.
4. Сферолиттер мен ламеллалар.
5. Құрылымның қасиеттерге әсері.
6. Қаптама материалдарындағы құрылымдық ерекшеліктер.

Дәрістің соңында студент:

- кристалды және аморфты полимерлерді ажырата алады;
- молекуладан жоғары құрылым түрлерін сипаттай алады;
- құрылымның материал қасиеттеріне әсерін түсіндіре 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.