

## 11-дәріс

**Аты.** Полимерлер ерітінділерінің табиғаты, олардың физика-химиялық қасиеттерінің ерекшеліктері. Еру үдерісінің термодинамикасы.

**Мақсаты:** келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:  
төмен молекулалық қосылыстар ерітінділерінің қасиеттерінен полимер ерітінділерінің негізгі айырмашылықтарын ажырату;  
полимер ерітінділеріне қатысты " жаман", " жақсы", " мінсіз " еріткіш ұғымдарын түсіндіру;  
полимерлер еріген кезде термодинамикалық функциялардың өзгеруін тұжырымдау;

**Дәрістің мазмұны:** Полимерлер ерітіндісі. Полимерлер ерітіндісінің ерекшеліктері. Ісіну. Гельдер. Полимерлер ерітіндісінің табиғаты. Макромолекулалардың ерітіндідегі гидродинамикалық қасиеттері. Полимер ерітінділерінің термодинамикасы. Қолданылатын термодинамикалық параметрлер мен шамалар.

### Сынақ сұрақтары:

Полимер ерітінділерінің қасиеттерінің негізгі ерекшеліктерін атаңыз.  
"Жақсы", "жаман" және полимерлер үшін тамаша еріткіш ұғымдарын анықтаңыз.  
Екінші вириалды коэффициентті анықтау әдістері қандай?  
Хаггинс константасының физикалық мағынасын түсіндіріңіз.  
Икемді тізбекті полимерлерді эндотермиялық ерітудің негізгі себебін атаңыз.  
Полимерді еріту кезінде жүйенің бос энергиясын азайтудың төрт мүмкін нұсқасын атаңыз.

### Дәріс мазмұны бойынша әдебиеттер:

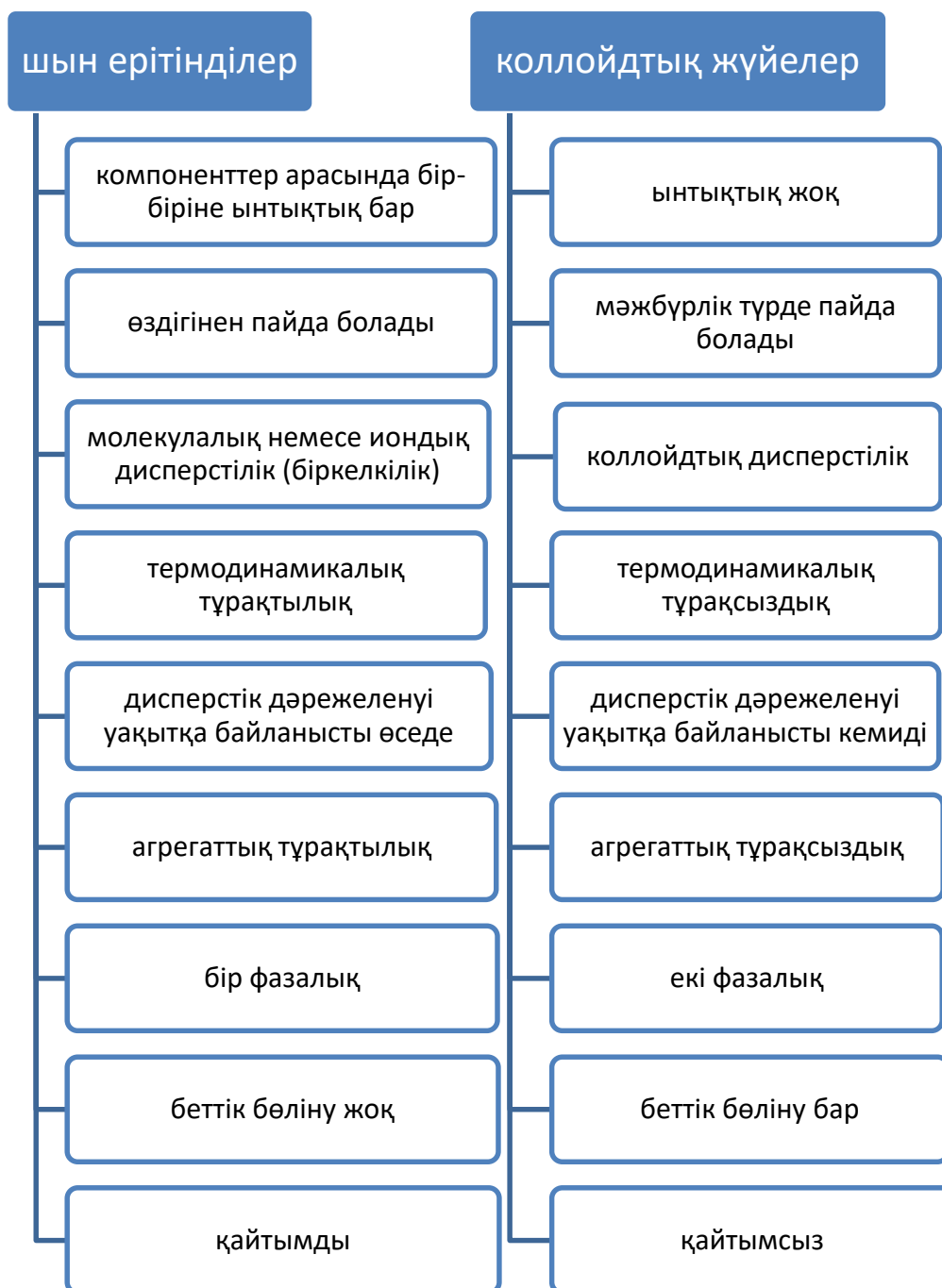
1. Ерғожин Е.Е. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Альманах, 2019. - 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Полимерлердің химиясы мен физикасы. – Алматы: ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы, 2012. - 391б.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Print-S, 2008. – 407 б.
4. Абдықалыкова Р.А. Полимерлерді хим. түрлендіру ж/е модиф. // Оқу құр. – Алматы: Қазақ унив, 2003. – 44 б.
5. Абдықалыкова Р.А., Рахметуллаева Р.К., Үркімбаева П.И. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 253 б.
6. Қаржаубаева Р.Ғ. Полимерлеу процестерінің химиясы // Оқу құр. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
8. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Учебник. – М.: Юрайт, 2020. – Т1, 365 с, Т2, 243 с.
9. Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения. Учебник и практикум. – М.: Юрайт, 2017. – 340 с.
10. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2014. – 367 с.

## Полимерлер ерітіндісі

Полимерлердің төменгі молекулалы еріткіштермен әрекеттесуінің маңызы зор. Полимерлерді синтездегенде оларды өңдеп бұйымдарға айналдырғанда және бұл бұйымдарды әртүрлі сұйық ортада пайдаланғанда еріткіш пен макромолекулалардың арасында әрекеттесу болады.

Полимер ерітінділері олардың молекулалық массасын және макромолекулалардың өлшемін анықтау үшін де қажет.

Полимерлер төменгі молекулалық сұйықтықтармен әрекеттескенде шын ерітінділер және коллоидты жүйелер түзілуі мүмкін.



Егер компоненттер арасында ынтықтық болса, онда олар бір-бірімен кездескенде сыртқы энергияның қатысынсыз өздігінен араласа бастайды. Мұндай өздігінен жүретін процесс тұрақты температура мен қысымда жүреді де, еркін энергияның кемуімен, ал энтропияның ( $\Delta G < 0$ ) артуымен жүреді.

Шын ерітінділерде еріген заттың молекулаларының әрекеттесуінен ассоциаттар пайда болады, ал бұл ассоциаттар жылу қозғалысының нәтижесінде қайтымды бұзыла алады. Сөйтіп, шын ерітіндіде қайтымды процестер болуы мүмкін. Сондықтан шын ерітіндіні қыздыруға, суытуға, сұйылтуға, концентрлеуге болады, бірақ белгілі бір температура мен қысымда ерітіндінің концентрациясы, қасиеттері және құрылымы өзгермейді (ерітіндіні дайындау әдісіне тәуелсіз). Осындай тепе-теңдік жағдайды шын ерітінді жағдайы дейді.

Ал коллойдты жүйелердің қасиеті мен құрылымы дайындау әдісіне тәуелді болады, оларда агрегаттық өзгеріс болып тұрады, соның салдарынан жүйе екі фазаға бөлінеді. Қандай да болмасын полимерден әрі шын ерітінді, әрі коллойдты жүйе алуға болады. Мысалы, полистирол бензолда, яғни алифатикалық еріткіштерде өздігінен ериді, бұл шын ерітінді, ал осы полимерлер суда немесе метанолда коллойдты жүйе береді.

**Шын ерітінділер** – полимер макромолекулярлық деңгейге дейін бөлініп, қасиеттері уақыттың ұзақтығынан өзгермейтін бір фазалы ерітінділер.

**Коллойдты ерітінділерге** уақыт өткен сайын біртіндеп екі фазаға бөлінетін, тұрақсыз жүйелер жатады. Коллойдты ерітінділер түзетін компоненттер өздігінен әрекеттеспейді. Полимерді еріту үшін механикалық немесе басқа энергия жұмсап, мәжбүр ету қажет.

Шын ерітінділердің компоненттері өздігінен әрекеттесіп бір фазалы жүйе түзеді. Алайда полимерлердің шын ерітінділерінің өздеріне тән ерекшеліктері бар. Ол ерекшеліктің басты себебі полимердің молекуласы мен еріткіш молекулаларының өлшемдерінің айырмашылығынан. Ерекшеліктері:

1. Ісіну.
2. Полимер ерітіндісінің жоғары тұтқырлығы.
3. Классикалық термодинамика заңдары мен теңдеулерінен кейбір ауытқулары жатады.

**Ісіну.** Төмен молекулалы қосылыстың еруінде екі жақты диффузия болады. Мысалы, қант пен су.

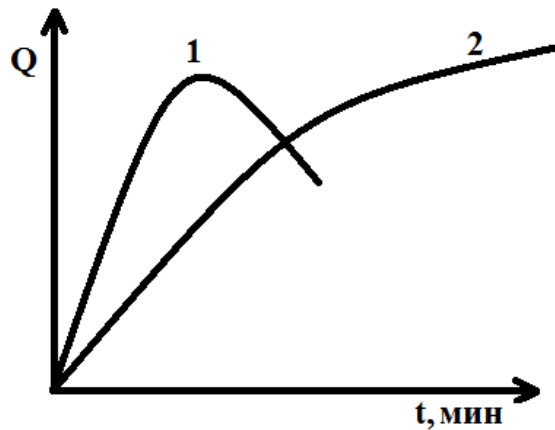
Макромолекула өлшемі еріткіш молекуласының өлшемінен өте үлкен болғандықтан, олардың қозғалу жылдамдықтары да әртүрлі.

Полимер мен еріткіштің молекулалары бір-біріне жанасқанда сұйықтың молекуласы полимер фазасының ішіне жылдам кіреді, ал макромолекула еріткіштің фазасына еніп үлгермейді. Сондықтан ерімей тұрып полимер ісінеді. Ісіну – полимердің төмен молекулалық сұйықты сіңіру немесе сору процесі. Ісінгенде полимердің құрылымы өзгереді, массасы мен көлемі өседі.

Полимер молекуласы мен еріткіш молекулаларының арасында әрекеттесу болады, оны сольваттау деп атайды. Еріткіш буылып-түйілу тығыздығы бастау макромолекулаға тез енеді.

Ісіну *шексіз* және *шекті* болып бөлінеді.

*Шексіз ісіну* кезінде полимердің молекуласы жеке-жеке дараланып, шын ерітінді түзілгенше сұйық молекулаларымен араласа береді. Сызықты және тармақталған полимерлерге тән.



Шекті (1); шексіз (2) ісіну;  $Q$  – ісіну дәрежесі;  $\tau$  – уақыт

$$Q_m = \frac{m_i - m_0}{m_0} 100\%$$

$m_0, m_i$  – полимер үлгісінің ісінуге дейінгі және алғашқы массасы.

*Шекті ісіну* еріткіш молекуласының полимермен әрекеттесіп, полимердің сұйықты жұтуымен шектелген процесс. Полимер мен еріткіш өзара толық ерімейді. Полимер тізбектері бір-бірінен бөлінбейді, тек жайылады.

Мұндай кезде екі фаза түзіледі:

1. Таза төмен молекулалық сұйықтық.
2. Төмен молекулалы сұйықтықтың полимердегі ерітіндісі. Бұл екі фазаның арасы бөліну бетімен шектелген.

Торланған полимерлер тек қана шекті (немесе шектелген) ісінуге бейім.

Ісіну процесін көптеген көрсеткіштермен сипаттайды. Мысалы, ісіну дәрежесі, ісіну жылдамдығы, ісіну қысымы және т.б.

*Ісіну дәрежесі* – белгілі бір жағдайда ісінген полимердің массасының ( $Q_m$ ) не көлемінің ( $Q_v$ ) өсуін айтады.

$$Q_m = \frac{m_i - m_0}{m_0} 100\%$$

$$Q_v = \frac{V_i - V_0}{V_0} 100\%$$

$m_0, m_i$  – полимердің стандартты үлгісінің ісінуден кейінгі және бастапқы массасы.

$V_i, V_0$  – полимердің стандартты үлгісінің ісінуден кейінгі және бастапқы көлемі.

*Ісіну жылдамдығы* – еріткіштің полимерге диффузиялау жылдамдығына тәуелді. Ісіну жылдамдығы мына теңдеумен анықталады:

$$\frac{dQ}{d\tau} = K(Q_{max} - Q_\tau)$$

$Q_{max}$  – ісінудің шекті дәрежесі;

$Q_\tau$  – ісінудің белгілі бір уақыттағы дәрежесі.

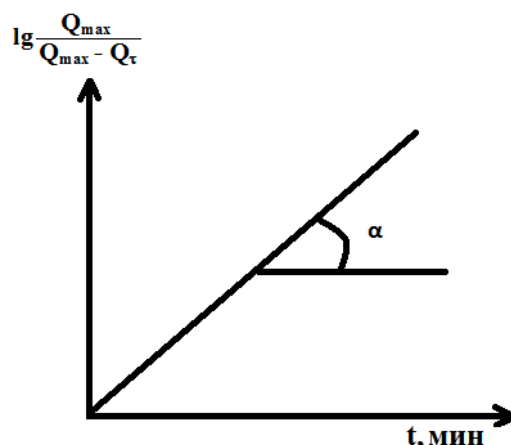
$K$  – полимердің ісінуге қабілеттілігінің көрсететін константа. Бұл константаны былай табады. Жоғарыдағы теңдеуді интегралдасақ:

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{Q_{max}}{Q_{max} - Q_\tau}$$

$K$ -ны табу үшін бұл теңдеуді былай жазады:

$$\lg \frac{Q_{max}}{Q_{max} - Q_\tau} = \frac{k}{2,3\tau}$$

Содан кейін мынадай қисық жасайды:



Осы сызықтың еңкею бұрышының тангенсін 2,3-ке **көбейтсек k-мәнін** табамыз. Полимердің еру немесе ісіну қабілеті мынадай факторлармен анықталады:

1. Полимер мен төмен молекулалық сұйықтық табиғаты;
2. Макромолекула тізбегінің жылжымалылығы мен иілгіштігі;
3. Полимердің молекулалық массасы мен полимерлену дәрежесі;
4. Полимердің молекуладан ірі құрылымы;
5. Макромолекулада көлденең химиялық байланыстың болуы;
6. Жүйенің температурасы және компоненттердің концентрациясы.

### Еру термодинамикасы

Термодинамикалық тұрақты, гомогенді жүйе түзетін өздігінен жүретін процесті *еру* дейді. Полимер өздігінен ерігенде мынадай процестер жүреді:

1. Еріткіш молекуласы полимер қаңқасына диффузияланады.
2. Макромолекуланың активті орталықтарында еріткіш молекулалары сольватталады.
3. Сольваттану нәтижесінде үлкен құрылым ыдырайды және молекулааралық әрекеттесу әлсірейді.
4. Шекті сольватталған макромолекулалар ісінген полимер бетінен бөлінеді.
5. Сольватталған макромолекула полимерден ерітіндіге диффузияланады.

Ерудің міндетті шарты – компоненттерді араластырғанда бос энергияның азаюы. Полимерді ерітуде ерекшелік – энтропия рөлінің жоғары болуы, себебі полимер ертіндіні сіңіргенде макромолекула конформациясының өзгеру ықтималдылығы артады. Энтропияның өзгеруі Флори-Хаггинс теңдеуімен анықталады:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2),$$

мұндағы  $R$  – универсал газ тұрақтысы;  $n_1, n_2$  – компоненттердің мольдер саны;  $\phi_1, \phi_2$  – олардың көлемдік үлесі.

Полимерлер ерітіндісі термодинамикалық тұрақты қайтымды жүйе болғандықтан, полимер ерігенде бос энергия төмендейді.

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

Бұл өрнектің орындалуы келесі жағдайларда болады:

1.  $\Delta H < 0$  және  $\Delta S > 0$  – еру экзотермиялық энтропияның өсуі арқылы жүреді, мұнда әр текті молекулалардың арасындағы әрекеттестік энергияның мәні, біртекті молекулалардікіне қарағанда жоғары.
2.  $\Delta H < 0$  және  $\Delta S < 0$  (мына шарт орындалса  $[\Delta H] > [T\Delta S]$ ) – 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 полярлы полимерлердің полярлы еріткіштерде ерігенінде байқалады.

3.  $\Delta H > 0$  және  $\Delta S > 0$  ( $[\Delta H] < [T\Delta S]$ ) – еру эндотермиялық, энтропияның өсуі арқылы жүреді. Мұндай жағдай полярсыз еріткіштер қолданғанда болады.

4.  $\Delta H = 0$  және  $\Delta S > 0$  – еру атермиялық, энтропияның өсуі арқылы жүреді.  $\Delta H = 0$  болу себебі әрекеттесіп энергиясы және макромолекула буылып-түзілу тығыздығы полимер ерігенде өзгеріске ұшырамайды.

Полимер мен еріткіш жанасқанда араластыру жылуы когезия энергиясына байланысты және мына теңдеумен анықталады:

$$\Delta H / (V_{\varphi_1, \varphi_2}) = \left[ \left( \frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left( \frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2$$

мұндағы  $\Delta H$  – толық араластыру жылуы;  $V$  – жүйенің жалпы көлемі;  $\varphi_1, \varphi_2$  – компоненттердің көлемдік үлесі;  $\Delta E_1, \Delta E_2$  – когезия энергиясының араластыру кезіндегі өзгеруі;  $V_1, V_2$  – компоненттердің көлемі;  $\Delta E/V$  – когезия энергиясының тығыздығы;  $(\Delta E/V)^{1/2}$  – ерігіштік параметрі дейді де,  $\sigma$  әріппен белгілейді, сонда

$$\Delta H / (V_{\varphi_1, \varphi_2}) = (\sigma_1 - \sigma_2)^2.$$

Яғни ерігіштік параметрінің квадрат айырымы араластыру жылуының мәнін береді. Араласу жүру үшін ерігіштік параметрінің айырымы  $(\sigma_1 - \sigma_2)$  және араластыру жылуының мәні минимал болуы керек.

Егер  $\sigma_1 - \sigma_2 = 0$  болса,  $H = 0$ , мұнда араласу процесі тек энтропиялық фактормен анықталады, егер  $\sigma_1$  мен  $\sigma_2$  мәндері бір-бірінен өте алшақ жатса еру жүрмейді.