

## 8-дәріс

**Аты.** Полимерлі тізбектің иілгіштігі. Еркін мүшеленген тізбек. Кристалды және аморфты полимерлердің құрылымы. Кристалды және аморфты полимерлердің молекуладан жоғары құрылымдары.

**Мақсаты:** келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:

- полимерлі молекулалардың иілу механизмін сипаттаңыз;
- макромолекулалардың икемділігін бағалаудың сандық өлшемдерін сипаттаңыз;
- макромолекулаларды молекулааралық ұйымдастырудың түрлері мен тәсілдерін ажырату;
- полимерлердің кристалды құрылымын қалыптастыру жағдайларын анықтаңыз.

**Дәрістің мазмұны:** Реал тізбектер. Тізбектің иілгіштігі. Термодинамикалық Кун сегменті. Макромолекулалардың айналуы және иілгіштігі. Макромолекулалардың инерция радиусы және тізбектің контурлы ұзындығы. Статистикалық сегмент түсінігі. Шумақтағы буындардың тығыздығы.

Кристалды полимерлер. Кристалдау жағдайлары. полимерлі кристалдардың құрылымы. Аморфты полимерлер. Аморфты полимерлердің үш физикалық күйі. Термомеханикалық қисықтар.

**Сынақ сұрақтары:**

1. Полимердің иілгіштік қасиетін түсіндіріңіз, Кун сегменті туралы түсінікті келтіріңіз.
2. Макромолекулалардың икемділігін бағалаудың негізгі сандық өлшемдерін тізімденіңіз.
3. Полимерлердегі мүмкін кинетикалық элементтер қандай?
4. Полимер тізбегінің сегменті туралы түсінік беріңіз.
5. Термодинамикалық икемділік ұғымын түсіндіріңіз.

**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.Ф. 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.

### Полимерлі тізбектің иілгіштігі. Еркін мүшеленген тізбек.

Макромолекуланың өте маңызды қасиеттерінің бірі – иілгіштік қасиеті. Тізбектің иілгіштігі деп жылу қозғалысының немесе сыртқы күштердің әсерінен буындардың негізгі тізбектің бойымен айналуын айтады. Макромолекуланың бұл қасиеті молекуланың жеке бөлшектерінің бір-біріне салыстырмалы ішкі айналмалы қозғалысымен байланысты.

Қандай да молекула болмасын атомдардың кеңістіктің белгілі бір бөлігінде орналасуымен және олардың арасындағы байланыстармен сипатталады. Макромолекуланың негізгі тізбегінде бір буын көрші буынмен салыстырғанда байланыс бойымен айналып, қозғалып отырады да бұл қозғалыс температураға байланысты болады.

Полимердің макромолекуласының ішкі айналмалы қозғалысы жөніндегі ұғымды алғаш рет Кун, Марк және Гут деген ғалымдар енгізген. Олар тізбектің буындарының бір-бірімен салыстырғанда, ішкі айналмалы қозғалысы еркін болуы мүмкін деп жорамалдады. Полимердегі көміртек атомдар бір-бірімен тек  $\sigma$  байланыста болса, мұндай тізбектің буындары жылулық, яғни бір буын көрші буынға салыстырмалы түрде айналмалы қозғалысқа түсуі мүмкін.

Мұндай тізбектегі валенттік бұрыштар шектелмеген және  $\sigma$  байланыстың бойымен еркін айналады деп есептеледі. Тізбектің мұндай түрі *еркін мүшеленген* тізбек деп аталады. Мұндай еркін мүшеленген тізбектің буындары кеңістікте көрші буындардан тәуелсіз орналаса алады да кез келген конформацияда, яғни барынша иілгіш күйде болады.



Реалды полимердің тізбекті молекуласында валенттік бұрыштардың белгілі шамасы бар және буындардың ішкі айналмалы қозғалысы валенттік бұрыштың шамасымен шектелген болады.

Сондықтан реалды тізбектің буындары өз бетімен еркін орналаспайды, әрбір кейінгі буынның орны алдыңғы буынның орнына тәуелді болады. Тіпті, валенттік байланыс бойындағы айналмалы қозғалыс еркін деп ұйғарғанда, мұндай тізбектің конформация шамасы еркін мүшеленген тізбектен аз болады. Дегенмен, мұндай тізбектің де иілуге қабілеті бар болады.

С.Е. Бресслер және С.Я.Френкель атты ғалымдар өз жұмыстарында полимерлер молекуласының ішкі айналмалы қозғалысы бір-бірімен химиялық байланыспаған атомдардың әрекеттесуімен тежелгенін көрсеткен. Бұл тежелу бір тізбекте орналасқан (молекулалық ішкі әрекеттесу) немесе көрші тізбектерде орналасқан атомдардың арасындағы әрекеттесу (молекулааралық әрекеттесу) нәтижесінде болады. Ал енді реалды жүйеде полимерлік молекулалар өздеріне ұқсас молекулалармен қоршалған, сондықтан бұл молекулалардың арасында міндетті түрде молекулааралық әрекеттесу болады да, сол әрекеттесу айналмалы қозғалыстың тежелу дәрежесіне әсер етеді. Бірақ бұл әрекеттесуді математикалық есепке алу өте қиын, сондықтан онда есептеуге тек бір-бірімен химиялық байланыспен бірікпеген полимердің атомдар немесе атомдар тобының арасындағы ішкі молекулалық әрекеттесуді ескереді. Ол ішкі молекулалық әрекеттесу екі түрге бөлінеді:

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

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

Өрекеттесудің бұл түрі тізбек ұзын және иілгіш болса ғана кездеседі. Сол кезде тізбектің үлкен бөліктерімен бөлінген буындары кездейсоқ жақындап, арасында тарту немесе тебу күштері пайда болады.

Тізбек бөлшектері жақсы қозғалатын полимерлер иілгіш тізбекті полимерлер тобына, ал бір бөлігі екінші бөлігімен салыстырғанда қозғалуы қиын полимерлер қатаң тізбекті полимерлер тобына жатады. Бір буын екіншісіне қатысты айналатын болса, макромолекуланың энергиясы өзгереді.

Буындардың ішкі айналмалы қозғалысы және бір минимум энергетикалық деңгейдегі орыннан екінші энергетикалық деңгейге сәйкес орынға ауысу макромолекуланың қажетті энергия қоры болса ғана жетеді. Егер қажетті энергия болмаса, буындардың ішкі айналмалы қозғалысы болмайды, тек қана жылу қозғалыс байқалады. Ол – энергиясы минимум деңгейге сәйкес айналмалы тербеліс. Бұл тербеліс неғұрлым күшті болса, молекуланың иілгіштігі соғұрлым өсе береді. Сонымен, реалды полимердің тізбегі қабылдайтын конформацияның саны ішкі молекулалық өрекеттесудің әсерінен еркін мүшеленген тізбекке қарағанда аз болады.

Әрбір макромолекуланың конформациясының белгілі бір өлшемі болады. Макромолекулалар өлшемін теориялық есептеулер алғаш рет жылу қозғалыстың әсерінен шумаққа орала алатын еркін мүшеленген тізбектер үшін жасалған. Мұндай макромолекулалық шумақтың шеттерінің арақашықтығы  $h$  немесе  $L$  деп белгіленеді. Ол  $O$ -ден  $h = L$  ( $L$  – толық жазылған тізбектің ұзындығы) дейін ғана өзгереді.  $h$ -тың аралық мәндерін табу үшін статистикалық физиканың әдістері қолданылады, өйткені бір тізбектегі буындардың саны көп болады. Осындай есептеулерді валенттік бұрыштары бекітілген нақты макромолекулаларға да қолдануға болады, тек қана нақты макромолекулалардың өзгерістерін ескеру қажет. Еркін мүшеленген тізбекте әр буынның орны алдыңғы орналасқан буыннан тәуелсіз, яғни буындардың орналасуында байланыс жоқ. Реалды тізбекте кеңістіктегі буындардың орны бір-бірімен тығыз байланыста болады.

Алайда тізбектің ұзындығы өскен сайын бір-бірімен қашық орналасқан буындардың бағыттарының арасында тәуелділік жойылады. Егер осындай буындарды түзумен қоссақ, бұл түзулердің бағыттары байланыссыз болып шығады.

Яғни  $n$  мономерлік буыннан тұратын реалды тізбекті бір-біріне тәуелсіз, ұзындығы  $A$  статистикалық элементтерге 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 төменгі қатынаспен сипатталады:

$$N = \frac{P}{S}.$$

Валенттік бұрыштары бұзылмай, барынша толық созылған тізбектің ұзындығы  $L$  деп белгіленеді. Ол сегмент ұзындығымен төмендегі қатынаста болады:

$$L = A \cdot N.$$

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

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

*Термодинамикалық* деп тізбектің жылу қозғалысынан иілу қабілеттілігін айтады. Ол тепе-теңдік қалыптағы екі конформацияның энергия айырмашылығымен ( $\Delta U$ ), алеркін айналатын тізбектер үшін термодинамикалық иілгіштік пен макромолекуланың мөлшері арасындағы қатынас теңдеуімен анықталады.

Иілгіштік көбінесе Кун сегментінің (А) шамасымен бағаланады. Барынша иілгіш тізбектердің Кун сегменті буынның ұзындығына тең болады. (А) шамасы артқан сайын тізбектің қатаңдығы өседі. Өте қатаң тізбектер үшін Кун сегментінің шамасы гидродинамикалық ұзындыққа теңелуі мүмкін.

Иілгіштікті Флори енгізген иілгіштік параметрі  $f$ -де бағалайды. Ол – макромолекуладағы иілгіш байланыстардың үлесін көрсететін шама. Егер  $f > 0,63$  болса, тізбек иілгіш, ал  $f < 0,63$  болса, қатаң деп есептеледі.

Иілгіштікке әсер ететін факторлар: буындардың химиялық құрамы, макромолекуланың конформациясы, орынбасарлардың табиғаты мен өлшемі.

Кинетикалық иілгіш тізбектің бір энергетикалық жағдайдан екінші энергетикалық жағдайға көшу жылдамдығын көрсетеді. Кинетикалық иілгіштік потенциалдық барьердің шамасына, температураға, молекулалық масса мен полимердің торлану дәрежесіне байланысты.

Потенциалдық айналу барьері көрші буындардың атомдары мен атомдар топтарының бір-біріне әсерінің салдарынан туады, сондықтан орынбасарлардың полярлығына байланысты болады. Ондай полимерлерге орынбасарлары жоқ не сирек орналасқан карботізбекті полимерлер, функционал топтары бір-бірімен ұзын көмірсутек атомдарымен бөлінген гетеротізбекті полимерлер жатады. Полярлы топтары және шумақты орынбасарлары жиі орналасқан полимерлер қатаңдық көрсетеді.

Полимерлердің молекулалық массасы потенциалды барьерге әсер етпейді, бірақ массасы өскен сайын тізбектің оралу дәрежесі артады.

Химиялық кеңістік торы әр уақытта да қозғалысты тежейді. Бірақ тор сирек болса, олардың арасындағы біршама ұзын макромолекулалар кинетикалық иілгіштік көрсетеді. Температура, әдетте потенциалды бұрылу барьерінің шамасына, потенциал айырмасына да  $\Delta U$  әсер етпейді. Бірақ температура артқан сайын молекуланың кинетикалық энергиясы көбейіп, потенциал барьерді жеңуге мүмкіндік туады, иілгіштік бұл жағдайда өседі.

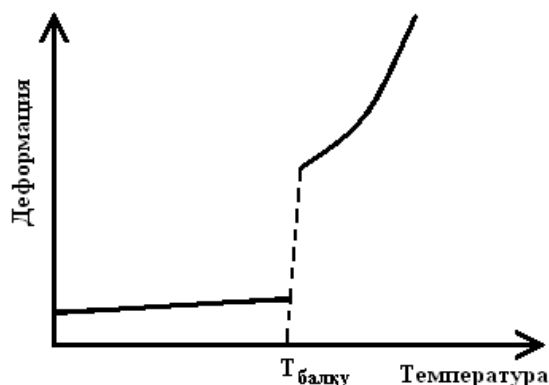
Сонымен тараудың соңында полимерлер қасиеттерінің негізгі ерекшеліктерін атап өткен жөн:

1. Полимерлердің молекулалық массасы үлкен.
2. Полимерлердің ерітінділерінің тұтқырлығы өте жоғары.
3. Полимерлерполидисперстікеледі.
4. Полимерлерөтесозылғыш, иілгіш.
5. Полимерлерұшқышзатболмайды.
6. Полимерлерерігенде,алдымен,ісінеді.
7. Полимерлер ерітіндісінен еріткішті айдағанда полимер кристалл болыптүспейді, қабыршықтүзеді.
8. Полимерлердің химиялық реакцияларының төменгі молекулалы қосылыстардың реакцияларынан өзгешеліктері болады.

## Кристалды және аморфты полимерлердің құрылымы. Кристалды және аморфты полимерлердің молекуладан жоғары құрылымдары.

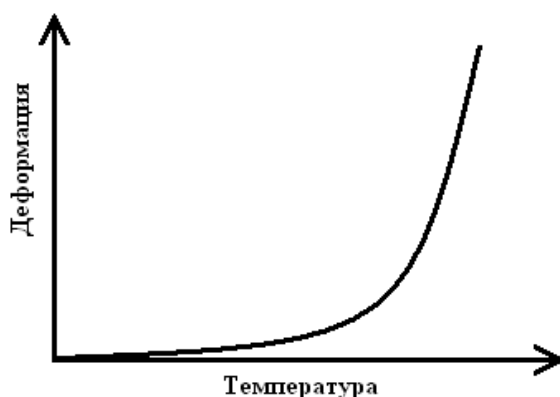
Ұзын тізбекті молекуланың иілгіштігінің нәтижесінде полимерлер әртүрлі физикалық күйде кездеседі (аморфты және кристалды). Әр күйдегі полимерлерге тән механикалық қасиеттері болады. Полимердің бір күйден екінші күйге өтуі температураның өзгеруімен анықталады. Полимердің физикалық күйдегі қасиеттерін зерттеудің ыңғайлы түрі термомеханикалық зерттеу әдісі болып саналады. Бұл әдіс бойынша полимердің белгілі бір уақыт ішінде сыртқы күштің әсерінен деформациясының мөлшерінің температурадан тәуелділігін анықтауға болады (1-сурет).

Төменгі молекулалы кристалды қосылыс үшін бұл тәуелділік термомеханикалық қисық деп аталады.



1-сурет. Төменгі молекулалы кристалды зат үшін деформацияның температурадан тәуелділігі

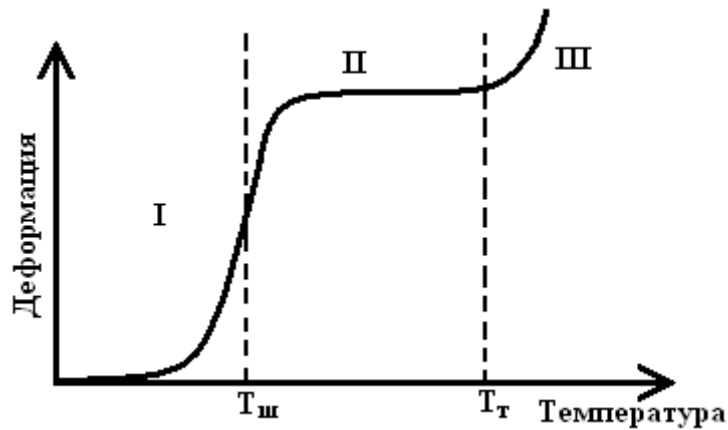
$T_{балку}$  төменгі температурада деформация мөлшері өте аз және қайтымды болады, ал дене қатты күйде болады.  $T_{балку}$  жоғары температурада деформация күрт жоғарылайды және қайтымсыз, яғни қатты дене сұйыққа айналады. Шыналанатын төменгі молекулалы сұйық зат үшін (мысалы, әйнек шынысы, канифоль) термомеханикалық қисық-тың түрі басқаша болады. Мұндай зат үшін деформацияның мөлшері температураны жоғарылатқан сайын біртіндеп өсе береді (2-сурет).



2-сурет. Шыныланатын төменгі молекулалы сұйықтың термомеханикалық қисығы

Қатты күйден сұйық күйге ауысу кең температуралық аралықта жүреді. Осы температуралық аралықта шынылану температурасын анықтауға болады ( $T_{ш.}$ ).

Сызықты аморфты полимерлердің термомеханикалық қисығы күрделі болып келеді (3-сурет). Осы қисықты шартты түрде үшке бөлуге болады. I – қатты агрегатты күй, бұл күйге аз серпімді қайтымды, ал III – сұйық агрегатты күй, бұл күйге жоғары қайтымсыз деформация тән. II – жоғары эластикалық күй. Бұл күйде полимерде қайтымды деформация болады.



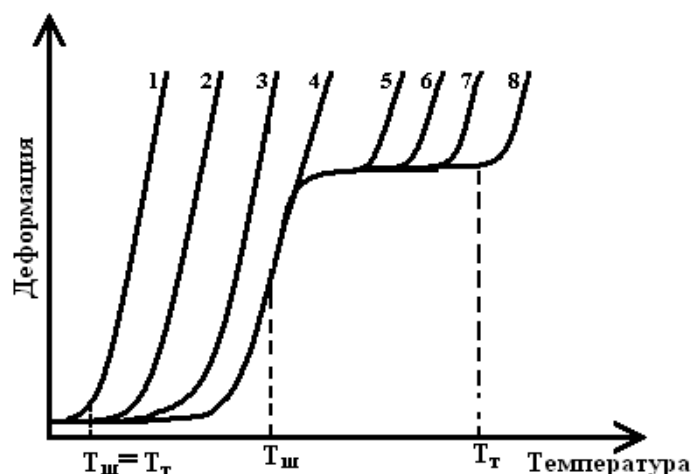
3-сурет. Аморфты полимерлердің термодинамикалық қисығы

Жоғары эластикалық күйдің пайда болуы полимер молекуласының иілгіштік қасиетіменөте тығыз байланысты. Полимердің ұзын және иілгіш макромолекулалары әрдайым жылулық қозғалыста. Осы қозғалыс температура өзгерген сайын өзгеріп отырады. Шыны тәріздес күйде жылу қозғалысы полимер молекуласының бөлшектерінің әрекеттесу күштерін жеңе алмайды, сондықтан макромолекуланың формасы және кеңістікте орналасуы өзгермейді. Шыны тәрізді күйде полимердің деформациясының аз болуы да сондықтан. Шынылану температурасы молекуланың полярлығына байланысты болады, молекула полярлығы жоғарылаған сайын шынылану температурасы да жоғарылайды. Мысалы, алифатикалық полимерлердің (полиизобутилен, табиғи каучук)  $T_{ш}$   $0^{\circ}\text{C}$ -ден төмен болады. Ал полимер молекуласына полярлы топтар кірсе (поливинилхлорид, поливинилспирт), олардың  $T_{ш}$ -сы бөлме температурасынан жоғары болып келеді. Шынылану температурасына жеткен кезде макромолекула буын-дарының қозғалысы жоғарылайды да форманың өзгеруіне және сыртқы күштің әсерінен макромолекуланың бөлшектерінің ығысуына мүмкіншілік туады. Бірақ бұл жағдайдағы жылу энергиясы бөлшектердің толығымен ығысуына (яғни сұйыққа айналуына) әлі де болса жетіспейді. Сонымен, жоғары қайтымды деформацияның болуы, яғни жоғары эластикалық күй тек қана жоғары молекулалық қосылыстарға тән қасиет.

Температураны әрі қарай жоғарылатқанда жылулық қозғалыс көбейіп, макромолекуланың бөлшектерінің ығысуы артады. Осы жағдайда қайтымсыз деформация пайда болып, ал температура тұтқыраққыш температура деп аталады.

*Қандай молекулалық массасы бар қосылысты полимер деп санауға болады?* Полимер емес заттан полимер затқа ауысуы жоғары эластикалық күйдің пайда болуымен анықталады (термомеханикалық қисық 2-суреттегі түрден 3-суреттегі түрге айналуы).

Енді полимергомологтарға тән термомеханикалық қисықтарды талдап көрелік (4-сурет). Нөмірлердің жоғарылауы полимерлену дәрежесінің жоғарылауына сәйкес.



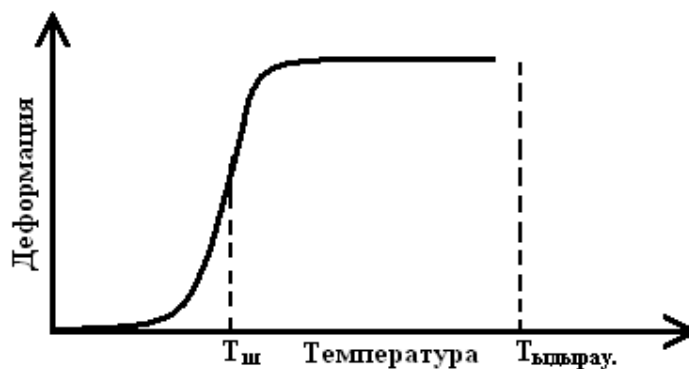
4-сурет. Сызықты полимергомологтарға тән термомеханикалық қисықтар

Бұл суреттен төменгі молекулалы полимергомологтар тек шыны тәрізді және сұйық ( $T_{ш}=T_{т}$ ) күйде болатыны байқалады. Молекулалық массаның белгілі бір шамасында ауысу температурасы  $T_{ш}$  және  $T_{т}$  ыдырай бастайды, яғни жоғары эластикалық күй пайда болады. Молекулалық массаны әрі қарай жоғарылатсақ,  $T_{ш}$  бір қалыпта қалады да, ал  $T_{т}$  өсе береді, яғни  $T_{т}-T_{ш}$  эластикалық күйдің көрсеткіші полимердің молекулалық массасы жоғарылаған сайын артады.

Полимергомологты қатарда шынылану температурасының өспеуі және жоғары эластикалық қасиетінің пайда болуы макромолекуланың иілгіштігімен анықталады. Сегмент дегеніміз—сонымен  $T_{ш}$  молекуланың ұзындығынан тәуелсіз болғандағы тізбектің бөлшегі (механикалық сегмент), яғни жоғары эластикалық күй пайда болатын молекулалық массаның шамасы. Сегменттің шамасы жоғары болған сайын молекула қатаң болады. Сызықты макромолекуланың пішінінің өзгеруі белгілі бір жылдамдықпен жүреді. Егер деформация тез уақытта жүргізілсе, тізбек тепе-теңдік жағдайға келіп үлгірмейді, яғни деформация тез уақытта жүргізілсе, тізбекті макромолекула қатты сияқты болып көрінеді. Механикалық сегменттің шамасы деформация жылдамдығы өскен немесе сыртқы күштің әсерінің уақыты төмендеген сайын жоғарылауы керек.

Тұтқыраққыштық температурасы полимерлену дәрежесі (молекулалық масса) жоғарылаған сайын өсе береді. Оның себебі тұтқыраққыштық жағдайда полимер молекуласы түгелімен ығысады, сондықтан молекуланың ұзындығы неғұрлым жоғары болса, солғұрлым жоғары энергия жұмсалады.

Тігілген аморфты полимердің термомеханикалық қисығы 5-суретте берілген.



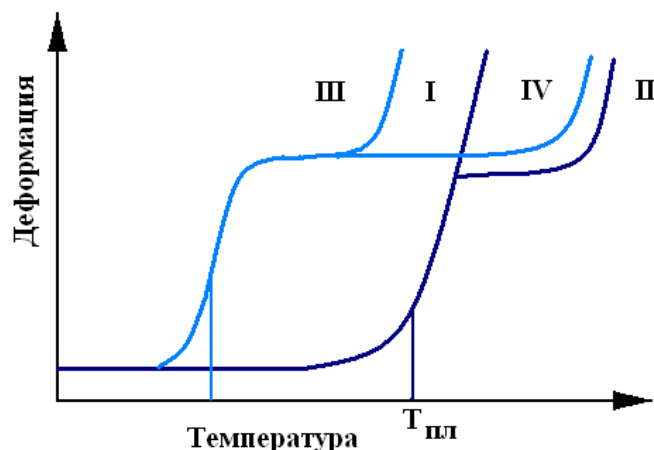
5-сурет. Сәл тігілген аморфты полимерлердің термомеханикалық қисығы

Тордың ұяшықтары полимер тізбегінің ығысуына кедергі жасайды, сондықтан тұтқыраққыштық температура болмайды, жоғары эластикалық күйдің шамасы ұлғая береді де, температураның жоғары мәнінде химиялық ыдырау болады.

Кристалды полимерлерде шыны тәрізді күйден жоғары эластикалық күйге ауысу полимердің механикалық қасиеттеріне аз әсер етеді. Полимердің механикалық қасиеттеріне оның кристалдану дәрежесі мен оның температурадан өзгеруі тікелей байланысты.

Полимер кристалды күйге ауысқанда жоғары эластикалық қасиетін жояды, сондықтан  $T_6$  төмен температурада кристалды полимер қатты зат сияқты болады, яғни оның деформациясы өте аз шама (6-сурет).

Егер кристалды полимердің молекулалық массасы жоғары болса, онда ол балқығаннан кейін лезде тұтқыраққыштық күйге ауысады (1-қисық).



**6-сурет.** I, II – полимерлену дәрежесі әртүрлі кристалды полимерлердің термомеханикалық қисықтары; III, IV – химиялық құрылысы ұқсас аморфты полимерлердің термомеханикалық қисықтары

Қорыта келгенде, аморфты полимер үш күйде болуы мүмкін, температураны өзгерткен сайын бірінен біріне ауыса алады. Полимердің химиялық құрылысына қарай бір физикалық күйден екінші күйге ауысуы *ауысу температурасы* деп аталады.

Полимердің әртүрлі физикалық күйде болуы, олардың механикалық қасиеттерін анықтайды. Мысалы, бөлме температурасында шыны тәрізді күйде болған полимер қатты полимерге жатады (пластиктер, талшықтар). Жоғары эластикалық күйдегі полимерлерден көбінесе резина бұйымдарын алады. Осы жоғары эластикалық күйде полимерді престоформалауға болады.

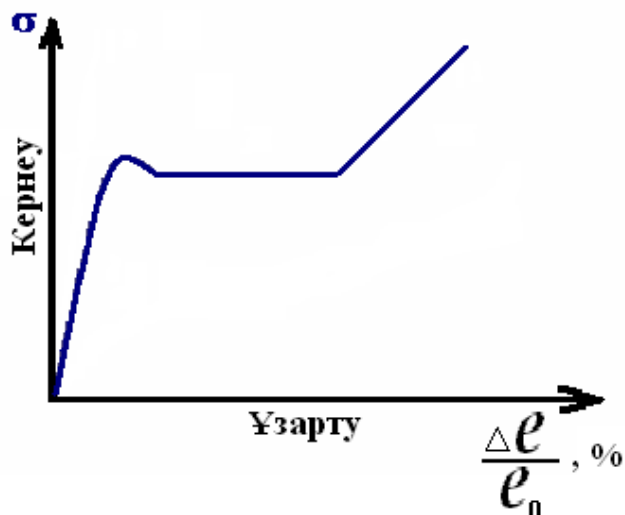
### **Кристалданатын полимерлердің механикалық қасиеттері**

Жоғары эластикалық күйдегі полимерлердің серпімділік модулінің шамасы жоғары болмайды, ал жоғары кристалды полимерлердің серпімді модулі 1-2 оңдық шамаға жоғары болады. Сондықтан кристалданатын полимерлердің серпімділік модулінің шамасы кристалдың балқу температурасына жеткенде жоғары шама болып қала береді. Ал  $T_6$  жоғарылағанда полимер аморфты полимерге айналады.

Сонымен қатар полимердің бір ерекшелігі, ол толығымен кристалдана алмайды. Төменгі молекулалық қосылыстан 100% кристалданған зат алуға болады, ал полимерде жоғары реттілік пен бергі реттілігі төмен аймақтар, яғни аморфты аймақтар болады. Міне, осы кристалды және аморфты аймақтың болуы полимердің физика-химиялық қасиеттеріне зор әсер етеді. Кристалдану дәрежесі (кристалды аймақтың шамасы) кең интервалда болуы мүмкін (20-80%). Аморфты аймақтың болуы  $T_{ш}$  белгілі бір шамада ұстайды.  $T_{ш}$  төмен температурада кристалды полимер өте морт материал болады. Оның



себебі молекулааралық әрекеттесу ретті орналасқан кристалды құрылымда аморфты құрылымға қарағанда жоғары болады. Кристалды полимерлер үшін  $T_{ш}$  әрқашан  $T_6$ -дан төмен болады. Морттылық температурадан жоғары температурада кристалды полимердің аморфты аймағы жоғары эластикалық күйде болады. Сондықтан  $T_6$  және  $T_{ш}$  арасында кристалды полимердің жоғары эластикалық қасиеті пайда болады. Осы температуралық аралықта полимер иілгіш қатты зат болып келеді. Осы температуралық аралықта сыртқы күштің әсерінен (кернеудің) кристалдарды бұзып жоғары деформация жасауға болады. 7-суретте кристалды полимерлер үшін деформация-беріктілік қисығының түрі берілген.



**7-сурет.** Кристалды полимерлер үшін деформация-беріктілік қисығының түрі

Кристалды полимерлердің жоғары деформациясының сыртқы сипаты аморфты шыны тәрізді полимерлердікі сияқты, яғни деформация «мойынша» түзу арқылы жүреді. Кристалды және аморфты полимерлер үшін құрылымдық өзгеру де бірдей, яғни изотопты түрден анизотропты (бағытталған) түрге айналу. Осы өзгеріс кристалды полимерді механикалық күштің әсерінен балқыту (бұзу) арқылы жүреді. Балқытылған полимердің макромолекула сегменттерінің қозғалысы ұлғайып, олар күштің бойымен бағытталады. Стереоретті макромолекулалар бағыттталып кристалданады, бірақ қайта пайда болған полимердің құрылымы анизотропты болады. Осы кристалды аймақтың бір формадан екінші формаға ауысуы фазалық ауысу болады.

### **Полимердің алдын ала бағыттталуының механикалық қасиеттеріне әсері**

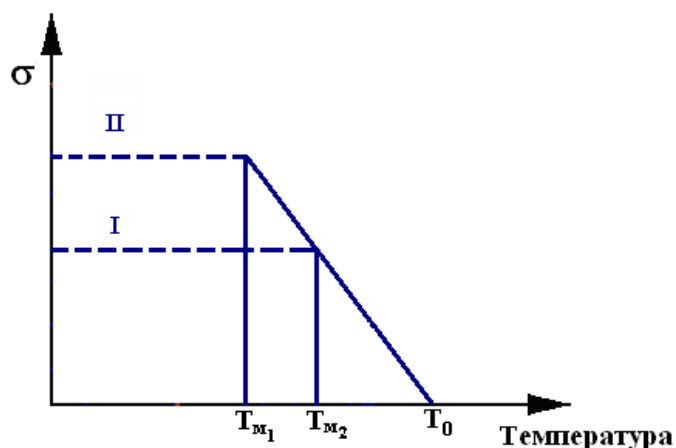
Созылғыш күштің әсерінен макромолекула шумақтары жазылып, макромолекулалар бағытталады. Сыртқы күштің әсерін тоқтатқан кезде бұл макромолекулалар қайтадан шумақталады. Сыртқы күштің әсерінен пайда болған деформация екі жағдайда ғана бұрынғы қалпына келмейді.

1. ( $T_{ш} - T_M$ ) интервалында аморфты полимерлер үшін;
2. ( $T_6 - T_M$ ) интервалында кристалды полимерлер үшін.

Осы интервалдарда созылған полимер сыртқы күштің әсерін тоқтатқанда алғашқы қалпына қайта оралмайды. Бұл құбылыс «суық созылу» деп аталады. Полимерлі материалдарды жоғары температуралық созуға болады. Кристалды полимерлердің  $T_6$  жоғарыда, ал аморфты полимердің  $T_{ш}$  жоғарыда макромолекулалардың конформациясы өзгеріп, жоғары эластикалық жағдай туады. Осы кезде полимерді суытып бағыттталған құрылымды ұстап қалуға болады. Бағыттталған аморфты полимерді  $T_{ш}$  төмен температураға, ал кристалды полимерді  $T_6$  төмен температураға дейін суытады.

Бағыттталған полимерлердің физика-механикалық қасиеттері жоғары болады, себебі полимер үшін екі түрлі әрекеттесу болады а) молекулаішін-дегі химиялық әрекеттесу тізбек бойымен (шамасы жоғары); ә) молекула аралық әрекеттесу күш (аз шама). Осы

эртүрлі екі күш полимердегі механикалық кернеудің таралуын эртүрлі етеді. Бағытталған молекулада сыртқы күш бағыт бойынша болады да, ол беріктілікті жоғарылатады. Полимердің бағытталу беріктілігін көбейткенмен бірге деформацияны және полимердің соғылуға қарсылығын жоғарылатады. Мысалы, полистирол бөлме температурасында 2% ұзартқанда бұзыла бастайды, ал алдын ала бағытталған полистирол 20°C 10-15% ұзартқанда ғана бұзылады. Осы құбылысты түсіндіру үшін  $T_M$ -температураға бағытталудың әсерін байқау керек. Ол үшін бағытталудың  $\delta_{m,ш}$  морт беріктілікке және 8-суреттен  $\delta_m$  мәжбүр эластикалықтың шегіне әсерін байқалық.



**8-сурет.** Шыны тәрізді полимердегі бағытталудың мәжбүр эластикалықтың шегіне әсері

Мұндағы пунктир – морт беріктілік; түзу – мәжбүр эластикалық шегі; I – бағытталмаған; II – бағытталған шыны тәрізді полимер.

Сонымен, бағытталған полимерлердің  $T_M$  төмен болады да полимерді соғуға тұрақтылығы жоғары келеді. Бағытталмаған полимер аз ғана күштің әсерінен бұзылады.

### Полимердің беріктілігі

Сыртқы күштің әсерінен болатын бұзылуға қарсы тұруды *беріктілік* деп атайды. Полимердің беріктілігінің критерийі ретінде «беріктілік шегі» деген ұғымды айтамыз, яғни созылу диаграммасы бойынша анықталатын кернеудің шегі. Бұл критерий үзілудің критикалық сипаттамасы бойынша механикалық беріктілік табиғатын анықтағанда шығады.

Қатты заттың беріктілігінің төмен болуының себебі бұл қатты заттың денесінде микроқуыстың болуымен байланысты. Осы микроқуыстарда аздаған күштің (кернеудің) әсерінен жергілікті кернеудің шамасы жоғарылайды (кернеудің күрт өсуі). Ал кернеуді жоғарылатсақ (беріктілік шегіне дейін), жаңағы микроқуыстар өте жоғары жылдамдықпен өсіп заттың бұзылуына алып келеді. Сонымен қатар қатты заттың беріктілігі түсіп тұрған кернеудің уақытына да байланысты болады. Оны  $\tau$  деп белгілейді.

Сонымен, полимердің өмірінің ұзақтылығы кернеу өскен сайын төмендейді де, температура мен полимерлі материалдың табиғатына байланысты болады. Бұзылу процесіне термиялық үзілу де жатады.