

10-дәріс

Аты. Полимерлердің тұтқыраққыш күйі. Мәжбүр эластикалылық құбылысы.

Мақсаты: келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:
полимерді шыны тәріздес күйінде сипаттаңыз.
мәжбүр эластикалылық құбылысты сипаттау

Дәрістің мазмұны: Шыны тәрізді күй. Полимер әйнектерінің ерекшеліктері. Еріксіз Серпімділік және созылу изотермалары. Мәжбүрлі-серпімді деформация механизмі. Мәжбүрлі икемділіктің шегі. Полимерлердің сынғыштығы.

Сынақ сұрақтары:

Полимердің созылу изотермаларын шыны тәріздес күйіндегі сынғыштық температурасынан төмен, сынғыштық температурасынан жоғары сызыңыз және 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.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.

Полимерлердің шыны тәрізді күйдегі механикалық қасиеттері

Полимердің шынылану қабілеттілігі төменгі молекулалық қосылыс-тардікі сияқты, ішкі және молекулааралық әрекеттесу энергиясының буындардың жылу қозғалысының энергиясына қатынасымен анықталады. Молекула аралық әрекеттесу энергиясы температураға онша байланысты болмайды, ал жылу қозғалысының энергиясы (кТ) температура төмендегенде күрт өзгереді (төмендейді) де, белгілі бір температурада оның күші молекула аралық әрекеттесу энергиясына қарсыласуға жетпейді.

Сонымен, сол белгілі температурадан бастап макромолекуланың буындарының релаксация уақыты өте жоғары келеді, яғни макромолекула буындарының қайта орын алмастыру қабілеттілігі жойылады. Осы температурада полимер қатты шыны тәрізді сияқты болады. Осы күйдегі полимердің серпімділігі жоғары эластикалық күйдегі серпімділіктен 3-4 есе жоғары. Полимерлі шынылардың серпімділік деформациясы ішкі энергияның өзгеруінен болып келеді. Серпімді

созылу күші: $f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_T$. Төменгі молекулалық қосылыс шынылану үшін оның барлық

молекулаларының қозғалысы жойылу керек. Ал полимерлер шынылану үшін (яғни жоғары эластикалық қасиеті жойылу үшін) буындардың бір бөлшегі қатса болды. Егер осы қатқан буындар тізбек бойымен бір-біріне жақын орналасса (сегменттен кіші қашықтықта), полимер қатты, шынытәрізді болып келсе, қалған буындар жылжымалы жағдайда болады. Бұл қозғалыс, әрине, шамалы болады, сонда да осы қозғалыстың нәтижесінде тізбекті молекулалар суығанда бос қуыстары болады. Макромолекуланың илгіштігі азайған сайын, қуыстар көбейеді. Осы құбылыстардың болуы тізбектің кейбір жерлерінің $T_{ш}$ төмен кезде де жылжымалы болуына себепкер. Сондықтан полимерлі шынылар соғуға төзімді келеді. Механикалық шығындар көп болғандықтан, соққан кездегі энергияны сіңіріп алады. Сондықтан морт сыну болмайды, сынса да көп бөлшектерге бөлінбейді.

Мәжбүрлі эластикалық құбылыс

Полимерлі шынылардың тағы да бір ерекшелігі $T_{ш}$ төмен температуралық интервалда сыртқы кернеуді жоғарылатқанда (яғни жоғары сыртқы күштің әсерінен) деформациясының ондаған, тіпті жүздеген пайызға өсуі. Релаксация уақыты температурамен және активтендіру энергиясымен анықталады:

$$\tau = \tau_0 e^{U/KT},$$

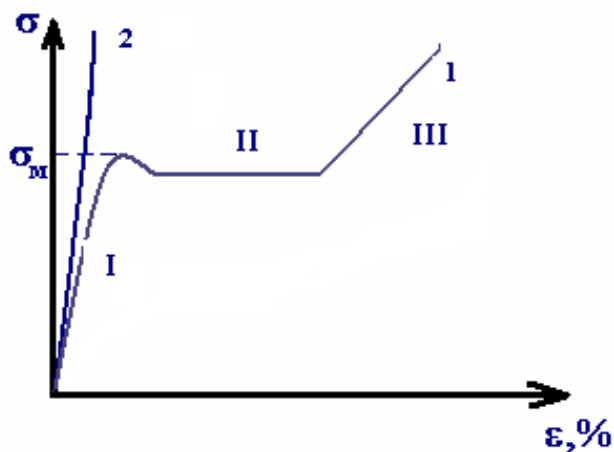
мұндағы U – процестің активтендіру барьері; τ_0 – сегменттің меншікті қозғалысының периоды; T – температура.

Жоғарыда айтылғандай, шыны тәрізді күйдегі полимердің релаксация уақыты өте жоғары келеді, сондықтан кернеу аз болғанда полимердің деформациясы аз болады. Ал енді полимерлі шынының жоғары деформациялық қабілеттілігін түсіндіру үшін мынадай тұжырым жасалған. Шыны тәрізді күйдегі полимердің релаксация уақыты тек қана температуралық функция емес, сонымен қатар кернеуге де байланысты. Сондықтан кернеуді жоғарылатсақ, релаксация уақыты азаяды.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U-aT}{KT}}$$


a – тұрақтылық көлемді көрсетеді.

Жоғары кернеуден болатын шыны тәрізді полимерлердің жоғары деформациясы мәжбүр эластикалық, ал осы құбылыс *мәжбүр эластикалық құбылыс* деп аталады. Мұндай жағдайда макромолекулалар түгелімен ығыспайды. Жоғары эластикалық деформация сияқты үлгінің формасының өзгеруі молекула деформациясының нәтижесінде жүреді (буындардың жай байланыс бойынша айналуы), бірақ жоғары эластикалық күйден бұл құбылыстың айырмашылығы процесс кернеуді едәуір жоғарылатқанда жүреді. Осы кернеуді жоғарылату термодинамикалық қайтымсыздықты туғызады да мәжбүр эластикалық пластикалыққа жақындайды. Жалпы түрде шыны тәрізді полимердің созылу қисығы 1-суретте көрсетілген.





1-сурет. Шыны тәрізді полимердің созылу қисығы

Бұл қисықты шартты түрде үш бөлікке бөлуге болады. I – бөлшекте полимерді созғанда Гук заңы орындалады (кернеу созылуға пропорцио-нал). Қисықтың еңкеюі (1) және максимумға жақындауы үлгіде мәжбүр эластикалық деформацияның пайда болғанын көрсетеді. Максимум нүктеде δ_m мәжбүр эластикалық деформацияның жылдамдығы созылу жылдамдығына тең болады. Осы кездегі кернеу *мәжбүр эластикалықтың шегі* (δ_m) деп аталады.

Аморфты полимерлерді созғанда осы нүктеде үлгіде мойынша пайда болады . Созылу кернеуін әрі қарай жоғарылатқанда үлгінің созылуы көрші бөлшектерінің созылуы арқылы жүреді. Мойыншаның пайда болуы және оның әрі қарай өсуі полимерлі шынылардың спецификалық қасиеті болып табылады.

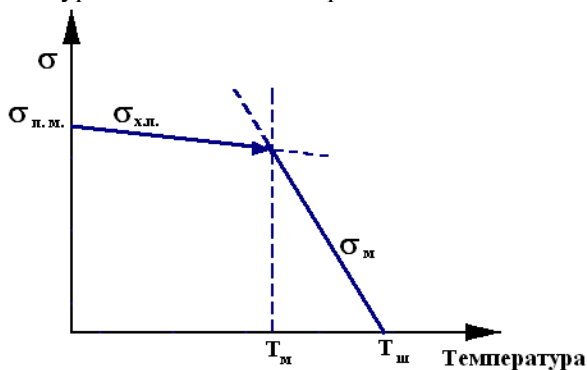
Ал қисықтың екінші бөлігінде (II) кернеу бір қалыпта болады да, үлгінің созылуы мойыншаның шетіндегі бөлшектердің мәжбүр эластика-лық деформациясы арқылы жүреді.

Мойыншаның көлденең кесіндісінің мөлшері өзгермейді  мойыншаның шеті үлгінің шетіне жеткен-де , полимер бастапқы кездегі сияқты біркелкі деформацияға ұшырайды (III). Бұл кезде кернеу де, созылу да өседі. Осы түрдегі қисық әрдайым бола бермейді, температуралық жағдайға және кернеудің жылдамдығына қарай үзілу-созу үдерісінің әртүрлі сатысында болуы мүмкін.

Мәжбүр эластикалық деформацияны жасағаннан кейін сыртқы күштің әсерін алып тастаса үлгі сол формасында қалады. Бірақ полимерді $T_{ш}$ температурасына дейін жылытсақ, макромолекулалардың иілгіштігі нәтижесінде қозғалысы көбейіп, деформация өзінен өзі жойылып кетеді.

Мәжбүр эластикалық шегінің температурадан тәуелділігі. Морт температурасы

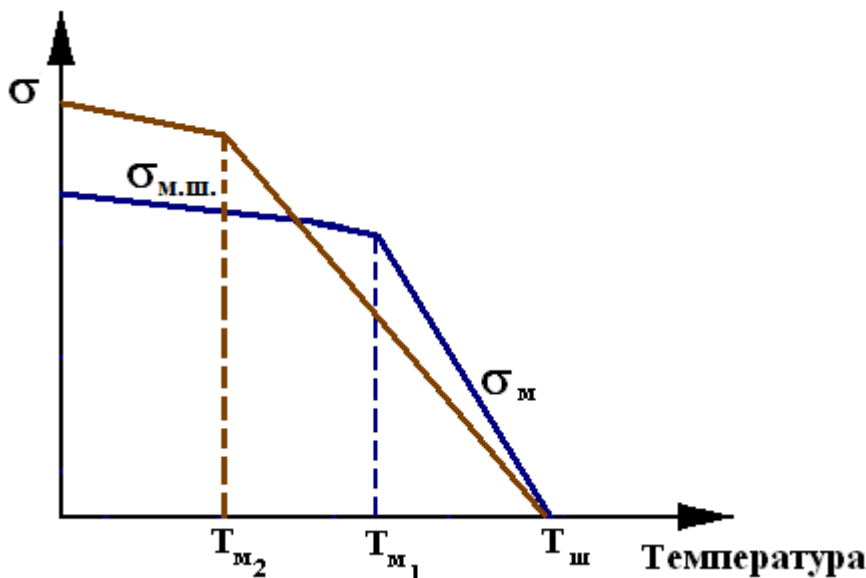
Деформациялану жылдамдығы тұрақты болғанда мәжбүр эластика шегінің δ_m температурадан тәуелділігі 2-суреттегі қисықпен көрсетіледі.



2-сурет. Мәжбүр эластика шегінің температурадан тәуелділігі

Бұл суретте қисық абсисс ординатасын шынылану температурасын-да басып өтеді. Осы температурада ($T_{ш.}$) $\delta_m = 0$ болады да, полимер үлгісінде аз ғана кернеуде жоғары эластикалық деформация болады. Температураны $T_{ш.}$ -дан төмендетсек, кернеудің (δ_m) шамасы жоғарылайды, себебі буындар қайта құралу үшін жоғары кернеу керек. Кернеудің шамасы жоғарылап, $\delta_{m.ш.}$ беріктілік шегі де жоғары болады. Белгілі бір төмен температурада макромолекулалардың механикалық үзілуі сегменттердің ығысуынан ерте болады. Осы температураны полимердің *морт температурасы* (T_m) деп атайды. Температураның әрі қарай төмендеуі кернеуді жоғарылатады, бірақ материалдың айтарлықтай деформациясын туғызбайды (созылу қисығы (2) 1-сурет). Морт температурадан төменгі аймақта үлгі морт сынады. Сонымен, морт температура шыны тәрізді күйді екіге бөледі: морт және морт емес.

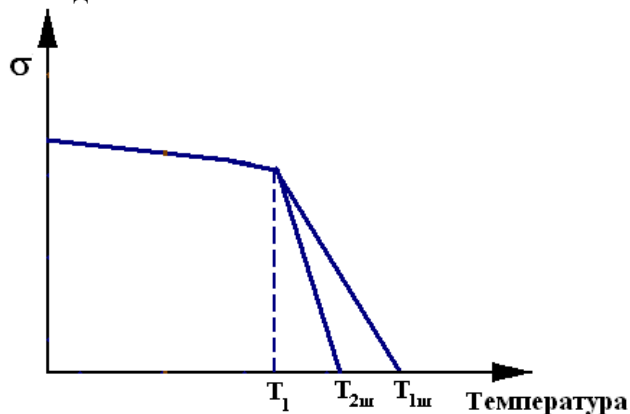
T_m төмен температурада полимер өзінің барлық маңызды қасиеттерін жояды. Сондықтан полимер пластик немесе үлдір ретінде жұмыс істеу үшін $T_{ш.}$ - T_m айырмашылығының абсолют шамасы жоғары болу керек. Ол үшін δ_m төмендету, ал $\delta_{m.ш.}$ жоғарылату керек (3-сурет).



3-сурет. Мәжбүр эластика шегінің температурадан тәуелділігі

Енді осы айырмашылыққа ($T_{ш.}$ - T_m) әсер ететін қандай факторлар, соны қарастырайық.

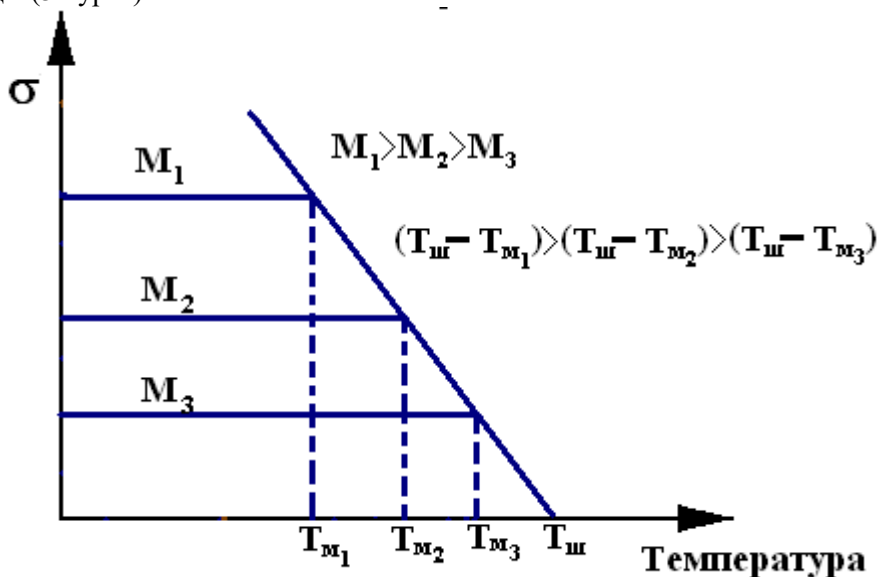
1. Макромолекуланың қатпарлану тығыздығы. Шыны тәрізді күйдегі бос қуыстары көп макромолекулалар δ_m шамасын төмендетеді де T_m -да төмендейді. Мұндай полимерлерге целлюлоза және оның туындылары жатады. Молекула тізбегі неғұрлым қатаң болса, полимердің $T_{ш.}$ соғұрлым жоғары келеді. Сондықтан қуысты қатаң тізбекті полимер-лердің $T_{ш.}$ - T_m айырмашылығы жоғары шама болады. Иілгіш макромолеку-лалар, шынылануы төмен температурада болатын (мысалы, каучук), тығыз шыны түзеді және олардың $T_{ш.}$ - T_m айырмашылығы аз шама болады.



4-сурет. Мәжбүр эластика шегінің температурадан тәуелділігі

2. Полимердің молекулалық массасының әсері. Молекулалық масса (M_m) жоғарылаған сайын полимердің $T_{ш.}$ және δ_m бір жоғары шамаға көтеріледі де, молекулалық массаны одан әрі

жоғарылатқанда бұл шамалар өзгермейді. Бұл шама полимерлену дәрежесі ондаған шамаға жеткенде болады. Ал полимердің $\delta_{п.м.}$ полимерлену дәрежесі бірнеше жүздеген болғанша өсе береді. $\delta_{п.м.}$ молекулалық массамен бірге өсуін түсіну: химиялық байланыстың беріктілігі молекула аралық байланыстың беріктілігіне бірнеше ондаған есе жоғары. Сондықтан полимердің молекулалық массасы неғұрлым жоғары болса, T_m соғұрлым төмен және (δ_m) айырымы соғұрлым жоғары болады (5-сурет).



5-сурет. Мәжбүр эластика шегіне полимердің молекулалық массасының әсері