

12-дәріс

Аты. Полимерлер ерітінділерінің фазалық диаграммалары. Рауль заңы. Полимерлердің күй теңдеуі. Еріткіштің термодинамикалық сапасы.

Мақсаты: келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:
"екінші вириалды коэффициент", "Хаггинс тұрақтысы", "Флори температурасы" ұғымдарын сипаттау;
полимерлердің молекулалық массасын және оларды қолдану шекарасын анықтаудың негізгі әдістерін есте сақтау.

Дәрістің мазмұны: Ығысу энтальпиясы мен энтропиясын есептеу. Флори-Хаггинс теориясы. Флори-Хаггинстің әрекеттесу параметрлері. Полимер ерітінділерінің коллигативті қасиеттері. Осмос қысымы. Шекті ісіну. Фракциялау. Полимер-ерітінді жүйесіндегі фазалық диаграмма. Критикалық еру температурасы. Ісіну. Гельдер.

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 ерітінділерінің фазалық диаграммалары. Рауль заңы. Полимерлердің күй теңдеуі. Еріткіштің термодинамикалық сапасы.

Полимер мен еріткіштің термодинамикалық ынтықтығы

Полимердің еріткіштерде ісіну немесе еру қабілеттілігі олардың молекулаларының құрылымына байланысты. «Ұқсас заттар бір-бірінде ериді» деген қағида көп жағдайда іске асады, мысалы, полюссіз полимерлер полюссіз еріткіштерде жеңіл ериді, ал полярлы еріткіштерде ерімейді және керісінше болады.

Полимердің еріткіштерде ісінуі мен еруі функционалды топтар мен атомдардың әрекеттесуіне байланысты, осының нәтижесінде донорлы-акцепторлы және басқа байланыстар түзіліп, макромолекула мен еріткіш молекуласы арасында тұрақты комплекс пайда болады.

Мысалы, ароматикалық буындардан тұратын полимерлердің бензол сақинасындағы π -электрондардың жылжығыштығының салдарынан ароматикалық немесе хлоры бар еріткіштермен π -комплексер түзеді. Еру (ісіну) процесі компоненттер бір-бірімен араласқанда ғана жүреді, яғни олардың арасында термодинамикалық ынтықтық болуына байланысты.

Еріткіштердің полимерге деген термодинамикалық ынтықтығының дәрежесіне қарай олар полимерлермен термодинамикалық сыйысатындар және сыйыспайтындар болып бөлінеді.

Компоненттердің термодинамикалық ынтықтығының сандық мөлшерін олардың химиялық потенциалдарының бір-бірімен әрекеттескенде азаюынан анықтауға болады. Химиялық потенциал мынаған тең:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{p,T,\eta},$$

яғни химиялық потенциал тұрақты, қысым мен температура тұрақты. i - тұрақты компонентінің өте аз мөлшерін қосқанда ерітіндінің еркін бос энергиясының өзгеруі не өсуі химиялық потенциал болып табылады.

Химиялық потенциал осы компоненттердің парциал мольдік бос энергиясын G_i сипаттайды. Таза зат үшін $\mu_i = G$ компоненттің ерітіндегі химиялық потенциалы μ_i оның ерігенге дейінгі химиялық потенциалынан μ_i^0 аз болуы керек, демек, осы мәндердің айырымы теріс сан болады $\Delta\mu_i < 0$.

Компоненттердің арасында ынтықтық болса, араласу процесі бағыттталып жүреді. Сондықтан ынтықтылық пен бағыттылықтың белгілері бірдей. Осы мәндердің абсолют шамалары неғұрлым көп болса, соғұрлым компоненттердің арасындағы термодинамикалық ынтықтық көп болады, яғни олардың әрекеттесу процесі толықтау жүреді.

Осмостық қысым

Егер еріткішті ерітіндіден жартылай жарғақ (мембрана) арқылы бөлсе, онда диффузия тек бір бағытта жүреді, яғни еріткіштің молекулалары жарғақ арқылы ерітіндіге өтеді де, ал еріген заттың бөлшектері ол жарғақтан өте алмайды. Еріткіш молекулаларының жарғақтан өтуі ерітіндідегі гидростатикалық қысым туғызады, ол қысым белгілі бір мөлшерге жеткенде жүйеде тепе-теңдік орнайды, осы гидростатикалық қысым осмос қысымы деп аталады.

Осмос қысымы полимер еріткіштің химиялық потенциалымен $\Delta\mu_i$ былай байланысады:

$$\Delta\mu_i = \pi V_1^0 \left(1 + \beta_T \frac{\pi}{2}\right)$$

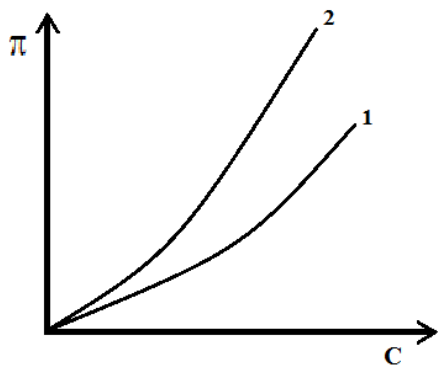
V_1^0 – еріткіштің парциал көлемі, β_T – еріткіштің ерітіндегі изотермиялық сығылғыштық коэффициенті.

Осмостық қысым неғұрлым көп болса, $\Delta\mu_i$ абсолют мәні де соғұрлым көп болады, яғни термодинамикалық ынтықтық та көп болады.

Төменгі молекулалық сұйылтылған қосылыстар үшін осмостық қысым Вант-Гофф заңына бағынады.

$$\pi = cRT$$

c – концентрация, R – универсал газ тұрақтысы, T – температура.



Полимерлер ерітіндісінің осмос қысымы Вант-Гофф заңына бағынбайды, ол макромолекуланың иілгіштігіне тәуелді. Иілгіштік неғұрлым жоғары болса, осмос қысымы да жоғары болады.

Полимерлердің осмостық қысымы концентрацияға пропорционал емес, ол біршама тезірек өседі.

1 – төмен молекулалы, 2 – полимер ерітіндісінің осмостық қысымдарының концентрацияға тәуелділік қисықтары.

Сондықтан осмостық қысымының полимер концентрациясына тәуелділігі Ван-дер-Ваальс теңдігімен

көрсетіледі:

$$\pi = RT(A_1C + A_2C^2 + A_3C^3 + \dots)$$

немесе

$$\frac{\pi}{C} = RT(A_1 + A_2C + A_3C^2 + \dots)$$

C – полимердің ерітіндідегі концентрациясы, A_1, A_2, A_3, \dots – I, II, III вириал коэффициенттері, олар еріген зат молекулаларының формалары мен өлшемдеріне және олардың арасындағы әрекеттесуші күштерге тәуелді.

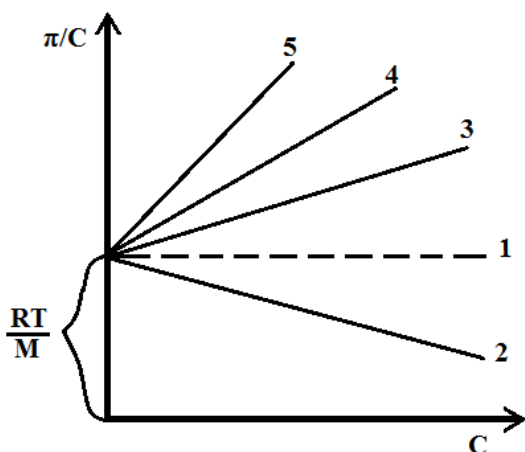
Коэффициент мәнін $\pi/C = f(c)$ эксперименталды тәуелділіктен есептеуге болады.

Бірінші вириал A коэффициенті полимердің молекулалық массасына тікелей $A_1 = 1/M$ қатынасымен байланысқан.

Үшінші және одан кейінгі мүшелері нәтижеге көп бөлінбейді, сондықтан жоғарыдағы теңдеуді былай жазуға болады:

$$\frac{\pi}{C} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2C\right)$$

Бір полимердің әртүрлі еріткіштердегі ерітіндісі үшін $\pi/C=f(c)$ тәуелділік желпігіш сияқты қисықтар құрайды.



- 1– $A_2=0$ идеал ерітінді,
- 2– $A_2<0$ нашар еріткіш
- 3, 4, 5 – $A_2>0$ жақсы еріткіш

Осы түзулердің еңкеюінен A_2 табамыз. Бұл коэффициент еріткіштің полимерге деген термодинамикалық ынтықтығын көрсететін өлшем.

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right)$$

ρ_1, ρ_2 – еріткіштің және полимердің тығыздығы.

M_1 – еріткіштің молекулалық массасы.

χ – әрекеттесу параметрі, мұның мәнін де осы суреттен анықтайды.

- 1. $A_2=0$ $\chi=1/2$ идеал еріткіш
- 2. $A_2>0$ $\chi<1/2$ жақсы еріткіш

3. $A_2 < 0$ $\chi > 1/2$ нашар еріткіш
 χ – еріткіштің күшін анықтайды.

Полимер-еріткіш жүйесіндегі фазалық тепе-теңдік

Жүйенің тұрақтылығы компоненттердің термодинамикалық дәрежесімен анықталады және олардың химиялық құрамы мен құрылымына, сыртқы жағдайларға тәуелді. Көп фазалы көп компонентті жүйенің негізгі тепе-теңдік заңы Гиббстің фазалар ережесі болып табылады.

$$C = K - \Phi + 2$$

C – жүйенің еркіндік дәрежесі, K – компоненттер саны, Φ – фазалар саны, 2 – қысым (P) және температура (T).

Еркіндік дәрежесі деп жүйедегі фазалар санын өзгертпей, яғни жүйедегі тепе-теңдікті сақтап отырып, өзгерту болатын тепе-теңдік факторларының (T , P және концентрация) санын айтамыз.

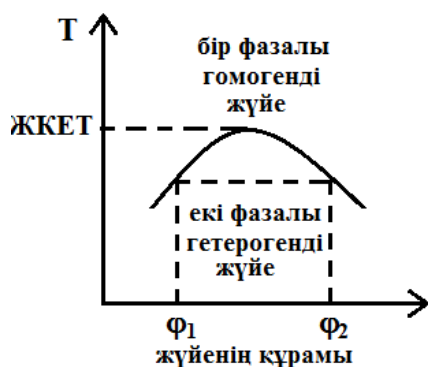
Еркіндік дәрежесі $0, 1, 2, 3, \dots$ тең болуына байланысты жүйе нөл, бір, екі, үш ... вариантты болады.

Компоненттері тек сұйық және қатты күйде болатын жүйелерде қысымның өзгеруі олардың қасиеттеріне әсер етеді, сондықтан қысым тұрақты деп фаза ережесінің теңдеуін былай өрнектейді:

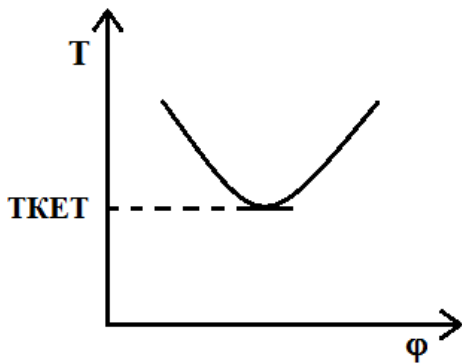
$$C = K - \Phi + 1 \quad (\Phi=1)$$

Осы теңдеуден екі компонентті, бір фазалы жүйенің екі еркін дәрежесі (жүйенің күйі температура мен бір компоненттің концентрациясымен), екі фазалық ($\Phi = 2$) екі компонентті жүйенің тек бір еркіндік дәрежесі (температураны өзгертсек, екі компоненттің де концентрациясы өзгереді) бар екені анықталған. Белгілі бір температурада осы фазалар бірігіп, бір фазалы гомогенді ерітінді түзіледі және керісінше бір фазалы гомогенді ерітінді белгілі бір температурада жіктелу немесе екі фазаға ыдырау болады.

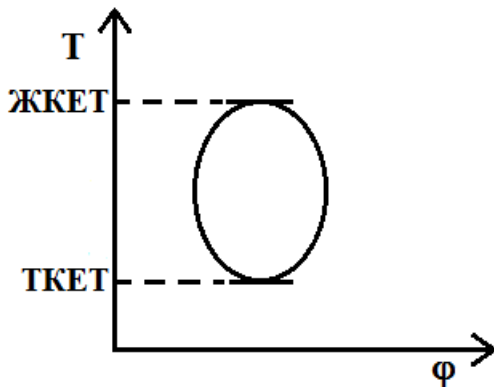
Жіктелу басталған температура фазамен жіктелу немесе фазалық ыдырау (T_Φ) температурасы деп аталады. Әртүрлі концентрациялы ерітінділерде өзіне тән T_Φ болады және оның ерітінді құрамына тәуелділігі өзара араласу қисығымен белгіленеді. Ол қисық бір фазалы ерітіндіні екі фазалылардан бөліп тұрады. Фазалар диаграммасы деп T мен жүйенің құрамы арасындағы тәуелділікті график түрінде бейнелеуін айтады. Ол диаграммалардың бірнеше түрі болады.



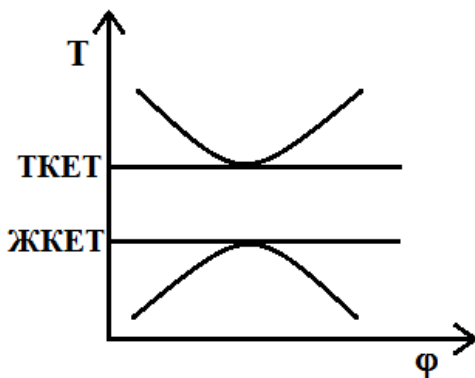
а) жоғары критикалық еру температура (ЖКЕТ) полимердің кез келген концентрациялы ерітіндісі осы температурадан жоғар жатқан бөлікте жіктелуге ұшырамайды (мысалы целлюлазы ацетаты мен хлороформ полиизобутилен-бензол, полистирол-циклогексан)



төменгі критикалық еру температурасы (ТКЕТ) полимердің кез келген концентрациялы ерітіндісі осы температурадан төмен температурада жіктелуі болмайды (полиэтиленоксид-су, метилцеллюлоза-су)



тұйық ерігіштік қисықтар полипропиленоксид-су, ТКЕТ < ЖКЕТ, ТКЕТ еріткіштің қайнау температурасы төмен



ТКЕТ > ЖКЕТ. Химиялық құрылымы жағынан бір-біріне жақын, бірақ өлшемі жөнінен көп айырмашылығы бар жүйелерге тән. Полиэтилен-алкан, полистирол-циклогексан

Полимердің сұйылтылған ерітіндісі

Полимерді еріткішке қосқанда системаның тұтқырлығы күрт жоғарылайды. Еріткіштің тұтқырлығынан 10-20 есе артады. Мұндай ерітіндінің тұтқырлық коэффициенті капиллярлы түікті вискозиметрде анықталады. Орташа молекулалық массаны анықтау үшін тұтқырлық коэффициенті салыстырмалы тұтқырлық деген мәнін қолданады.

$$\eta_{\text{сал}} = \frac{\eta_{\text{ерітінді}}}{\eta_{\text{еріткіш}}} = \frac{\tau_{\text{еріт}}}{\tau_0}$$

немесе сол бір вискозиметр үшін нақты бірдей жағдайлардағы мәні пайдаланылады:

$$\eta_{\text{сал}} = \frac{\tau \cdot d}{\tau_0 \cdot d_0}$$

мұндағы τ , τ_0 – ерітінді мен еріткіштің түіктен ағып өтетін уақыты, d , d_0 – ерітінді мен еріткіштің тығыздығы

$$\eta_{\text{мен}} = \frac{\eta_{\text{ерітінді}} - \eta_0}{\eta_0}$$

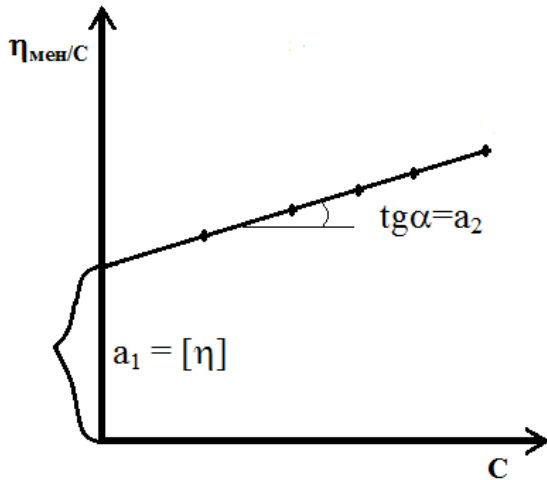
мұндағы η_0 – еріткіштің тұтқырлығы, $\eta_{\text{мен}}$ – меншікті тұтқырлық, осы тұтқырлықтың концентрацияға қатынасын келтірілген тұтқырлық дейді.

$$\eta_{\text{келт}} = \frac{\eta_{\text{мен}}}{c}$$

Концентрация өскен сайын осы тұтқырлықтың бәрі өседі. $\frac{\eta_{\text{мен}}}{c} = f(c)$ қатынасы сұйылтылған ерітінділерде түзу сызықпен көрсетіліп, мына теңдікпен өрнектеледі:

$$\frac{\eta_{\text{мен}}}{c} = a_1 + a_2 c$$

a_1 – түзумен ордината өсінің қиылған кесіндісі, a_2 – түзудің еңкею бұрышының тангенсі.



Мысалы, полистирол полимерінің концентрациясы ($C_0 = 0,7-0,8\%$) сұйытылған сайын тұтқырлық төмендейді. Еріткіштің қасиетін Хаггинс константасы анықтайды. $\text{tg} \alpha = a_2$. Нашар еріткіш үшін $a_2 = 0,7-0,8$, ал жақсы еріткіш үшін $a_2 = 0,1-0,3$.

Егер $c \rightarrow 0$, онда $a_1 = [\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{мен}}}{c}]$ – бұл сипаттамалық тұтқырлық.

$$\eta = [\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{мен}}}{c}] c$$

Сипаттамалық тұтқырлықты ($[\eta]$) сұйытылған ерітінділердің бірнеше концентрациясының салыстырмалы

тұтқырлығынан анықтайды. Содан кейін меншікті және келтірілген тұтқырлықты есептеп график құрады. Түзудің еңкею бұрышының тангенсі сипаттамалық тұтқырлықтың квадратын көрсетеді.

$$\frac{\eta_{\text{мен}}}{c} = [\eta] = k' [\eta]^2 c$$

k' – полимер мен еріткіштің әсерлесуін көрсететін тұрақты. Оны Хаггинстің вискозиметрлік тұрақтысы дейді.

Бұл теңдеу Хаггинс теңдеуі деп аталады.

$$\frac{\eta_{\text{мен}}}{c} = [\eta](1 + kc[\eta] + k^2 c^2 [\eta]^2 + \dots)$$

Сипаттамалық тұтқырлық ($[\eta]$) пен полимердің молекулалық массасының арасында мынадай тәуелділік болады:

$$[\eta] = kM^\alpha$$

Мұны *Марк-Хаувинк-Кун* теңдеуі деп атайды. Мұндағы k тұрақтысы – еріткіштің қасиетіне тәуелді константа, α макромолекуланың ерітіндідегі конформациясымен анықталатын тұрақты $0 < \alpha < 2$ арасында болады. Идеал ерітінді үшін $\alpha \approx 0,5$; судағы полиэлектролит үшін $\alpha \approx 2$; ісінген шумақ үшін $\alpha \approx 0,7-0,8$; глобула үшін $\alpha \approx 0$. Сонымен, тұтқырлық арқылы макромолекуланың конформациясын, табиғатын, орташа квадраттық арақашықтығын анықтауға болады.

Полимердің концентрлі ерітіндісі

Концентрлі ерітінді деп еріген заттың молекулалары бір-бірімен байланыса алатын ерітіндіні айтады. Мұндай молекулааралық байланыстың нәтижесінде полимер ерітіндісінің тұтқырлығы еріткіштің тұтқырлығынан біршама жоғары болады.

Ферридің анықтамасы бойынша концентрлі ерітінді деп салыстырмалы тұтқырлығы кем дегенде 100-ге жететін ерітіндіні айтады.

Ұзын қатты тізбектер үшін концентрлілігінің төменгі шегі – 0,1%, ал иілгіш тізбектер үшін 10%-ға дейін болуы мүмкін.

Концентрлі ерітінділер тек қана концентрациямен сипатталып қоймайды, оған жоғары молекуланың мөлшері, молекулааралық берік байланыс жасай алатын топтардың

болуы, полимер мен еріткіштің бір-бірімен ерекше байланыса алуы, алынатын жүйенің релаксациялық қасиеттері және т.б. факторлар әсер етеді.

Полимердің молекулалық массасы өскен сайын ерітіндінің тұтқырлығы артады да, концентрлі деп есептеуге болатын шек төмендейді.

Полимер ерітіндісінің концентрациясы артуының салдарынан жоғары молекулалардың бір-бірімен байланысы күшейіп, олардың қозғалысы төмендейді.

Егер макромолекулалардың өзара байланысынан (мысалы, сутектік байланыс) әртүрлі құрылым (ассоциатар) пайда болса, одан студель не гель шығады. Бұлардың ерітіндіден айырмашылығы гель ақпайды, себебі макромолекулалар арасында кеңістікті құрылым немесе торлар айда болады. Мысалы, желатин. Гель-судендер термо қайтымды болып келеді.