

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

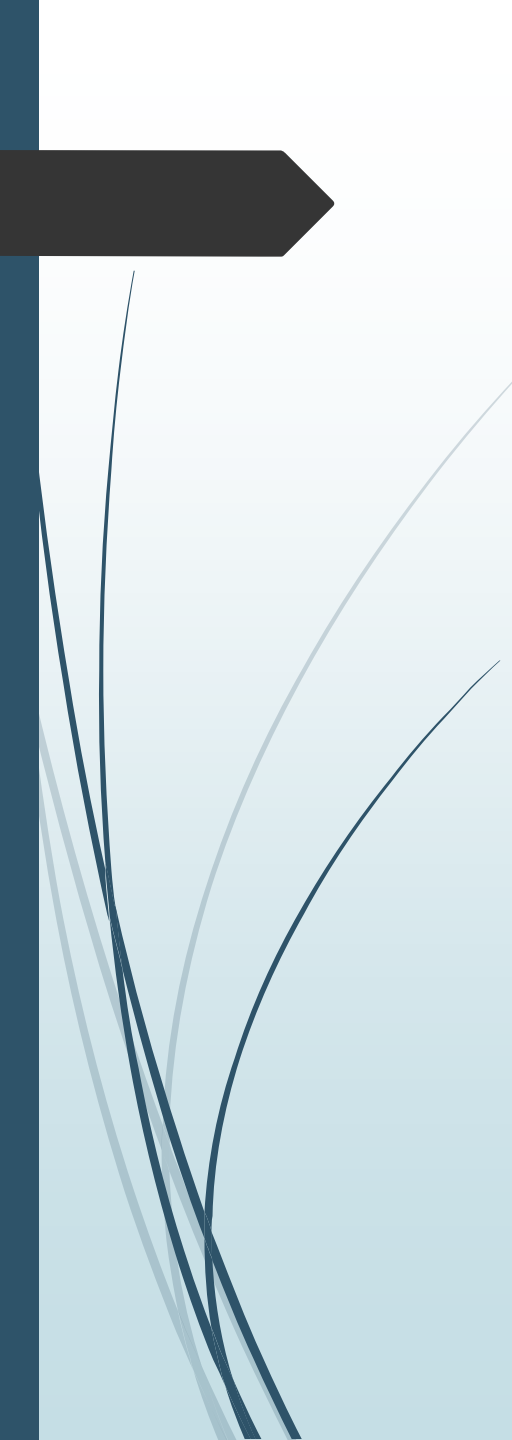
Химия және химиялық технология факультеті

Органикалық заттар, табиғи қосылыстар мен полимерлер химиясы және технологиясы кафедрасы

Кристалды және аморфты полимерлердің құрылымы, молекуладан жоғары құрылымдары. Аморфты полимерлердің үш физикалық күйі.

6B07101 – Химиядағы наноматериалдар және нанотехнологиялар» білім беру бағдарламасы

К.х.н., доцент: Тоқтабаева Асель Қырғызбаевна



► **Мақсаты:**

- Студенттерге кристалды және аморфты полимерлердің құрылымдық айырмашылықтарын, олардың молекуладан жоғары ұйымдасу ерекшеліктерін және аморфты полимерлердің физикалық күйлерін түсіндіру. Полимердің құрылымы мен оның қасиеттері арасындағы өзара байланысты ашып көрсету, кристалдылық дәрежесінің полимердің беріктігіне, серпімділігіне және жылулық қасиеттеріне әсерін талдау.

► Жоспары:

1. Полимерлердің құрылымдық типтері туралы жалпы түсінік
2. Кристалды полимерлердің құрылымы және кристалдану дәрежесіне әсер ететін факторлар
3. Аморфты полимерлердің құрылымдық ерекшеліктері
4. Полимерлердің молекуладан жоғары (супрамолекулалық) құрылымдары
5. Кристалды және аморфты аймақтардың өзара байланысы
6. Аморфты полимерлердің үш физикалық күйі:
 1. шынытәрізді күй
 2. жоғарыэластикалық күй
 3. тұтқырсұйық күй
7. Құрылым мен күйдің полимер қасиеттеріне әсері

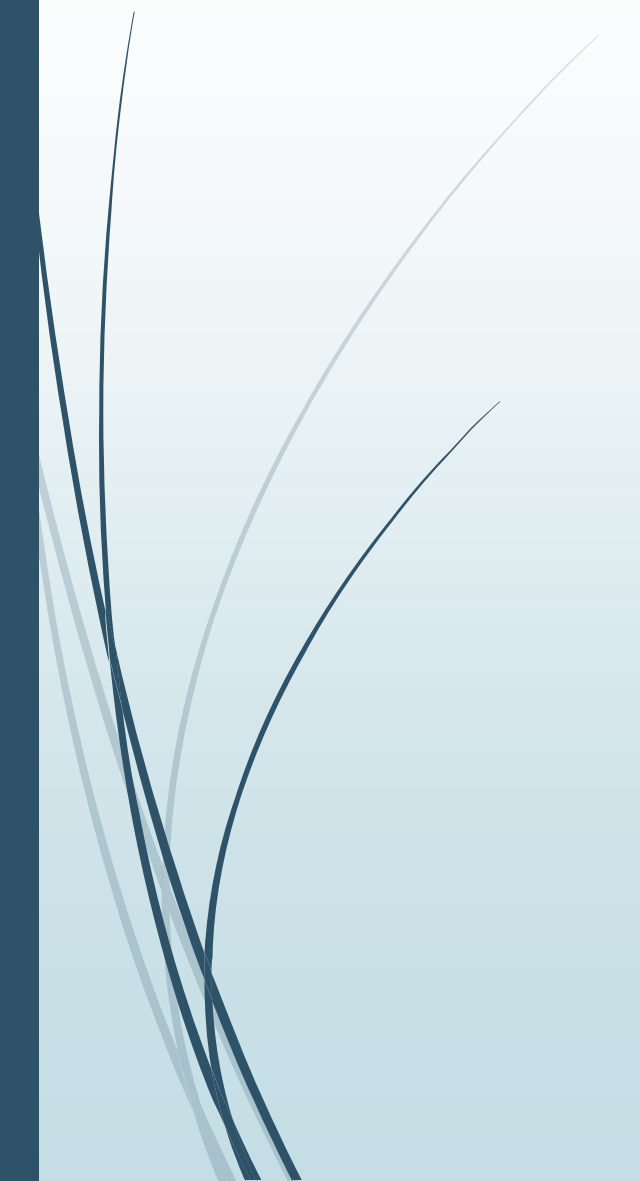
Заттардың агрегаттық және фазалық күйлері

Төмен молекулалық заттарға
үш агрегаттық күй тән:

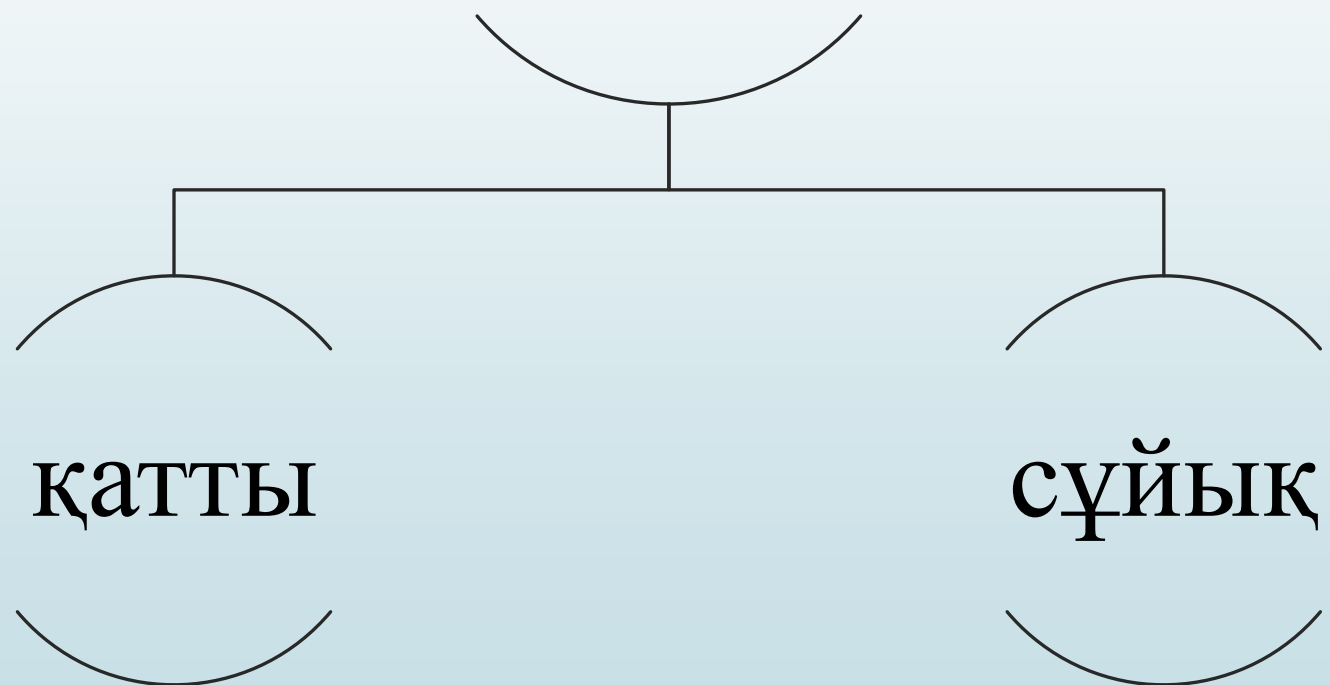
Газ тәріздес

сұйық

қатты



Полимерлерге екі
агрегаттық күй тән:





ЗАТТАРДЫҢ АГРЕГАТТЫҚ ЖӘНЕ ФАЗАЛЫҚ КҮЙЛЕРІ

**Агрегаттық
күйлер**

газ тәріздес

сұйық

қатты

**Фазалық
күйлер**

аморфты

кристалды

Молекуладан ірі құрылым

- Макромолекулалардың кеңістікте өзара орналасуын, текшелену тәсілдерін және түзілген құрылымның пішіні мен шамасын полимердің **молекуладан ірі құрылымы** дейді.

Молекуладан ірі құрылымдар
элементтерінің реттілігіне сәйкес
полимерлер бөлінеді

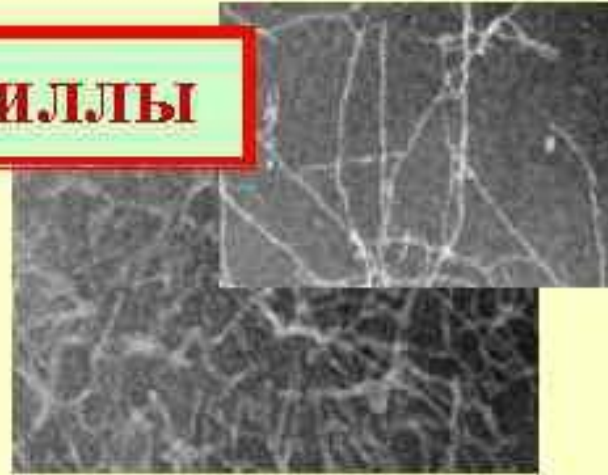
кристалды

аморфты

монокристалл



фибриллы



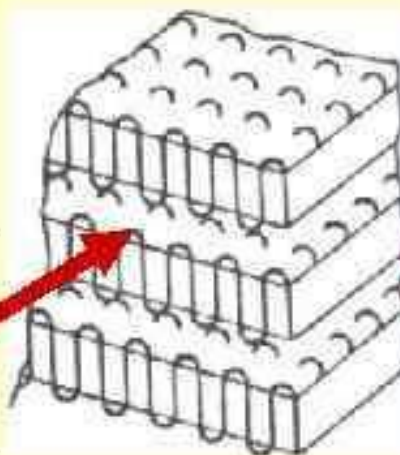
дендриты



**Надмолекулярные
кристаллические
структуры**

Надмолекулярные кристаллические структуры

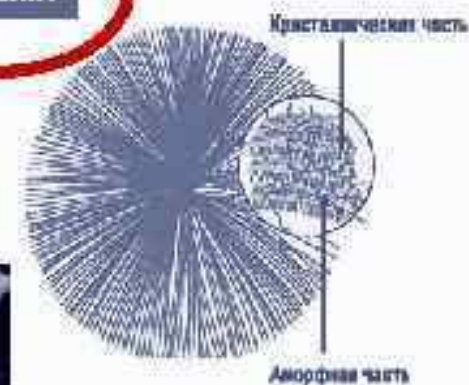
Ступенчатые террасы,
характеризующиеся
большим периодом



Ламелла



Сферолит



Кристалды полимерлер

Кристалды
полимерлерде

Ретті құрылым, яғни
макромолекулалардың
орналасуындағы арғы
реттілік білінеді.

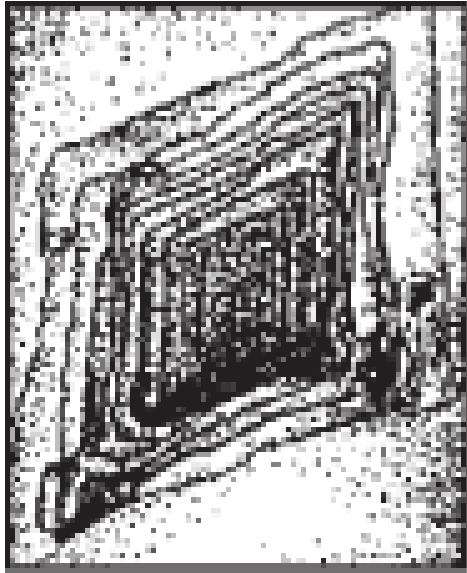
стереоретті
полимерлерде
кездеседі

Аморфты
полимерлерде

Бергі реттілік тән, яғни
белгілі бір облыстарда
макромолекуланың тізбек
буындары азды-көпті
ретті орналасады.

Атактикалық полимерлер кристалдануға бейім емес. Кристалдану үшін өздігінен жүретін үдерістің термодинамикалық шарты орындалуы керек, яғни $\Delta G < 0$. Кристалдану кезінде тізбектің бөлімдері тураланады, ол энтропияның азаюына әкеліп соғады, $\Delta S < 0$

- Кристалды полимерлер көбінде біркелкі болмайды, кристалдығымен бірге аморфты фазалары да болады. Сондықтан мұндай полимерлерді сипаттау үшін **кристалдану дәрежесі** деген ұғым қолданылады. Кристалдану дәрежесінің мәні полимердегі кристалды фаза көлемінің, аморфты және кристалды фазалардың жалпы көлеміне қатынасымен анықталады. Көптеген полимерлер үшін кристалдану дәрежесі 20-дан 80%-ға дейінгі аралықта болады.



а



б



в

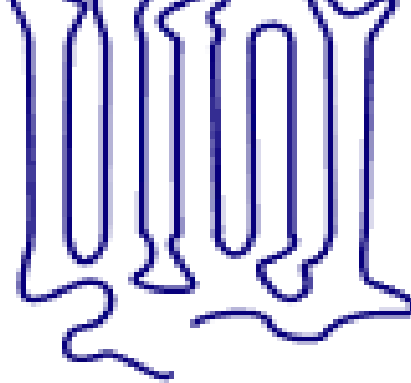


г

- Полимердегі кристалдық құрылымдардың түрлері. а- кристаллит, б- фибрилла, в- радиалды сферолиттер, г- сақиналы сферолиттер



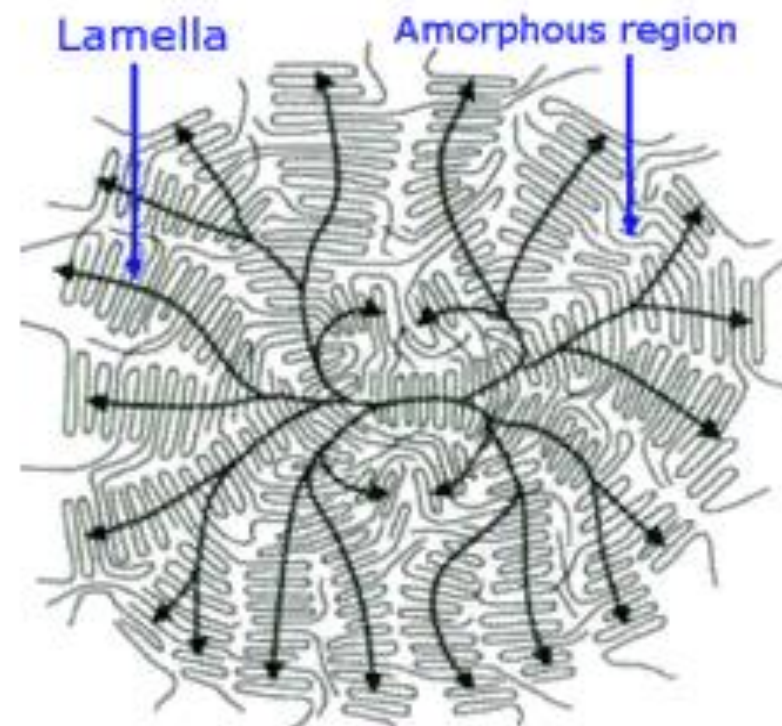
Amorphous



Semicrystalline

- Аморфты және жартылай кристалды полимерлердегі молекулалық тізбектердің орналасуы.

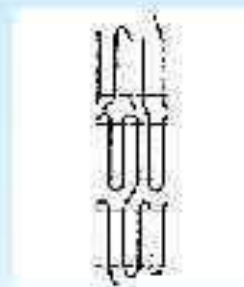
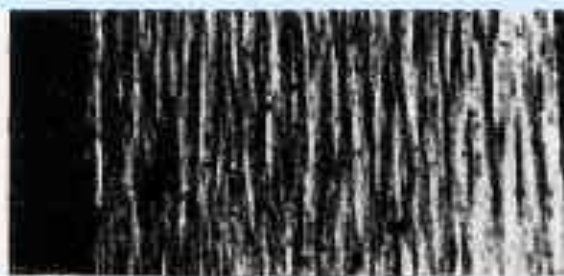
Сферулиттің схемалық моделі. Қара көрсеткілер молекулалық теңестіру бағытын көрсетеді



Кристаллические полимеры – уровни организации

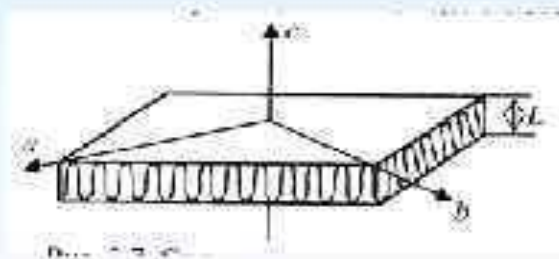
III. Морфология полимерных кристаллов

Фибриллярные («одномерные»)



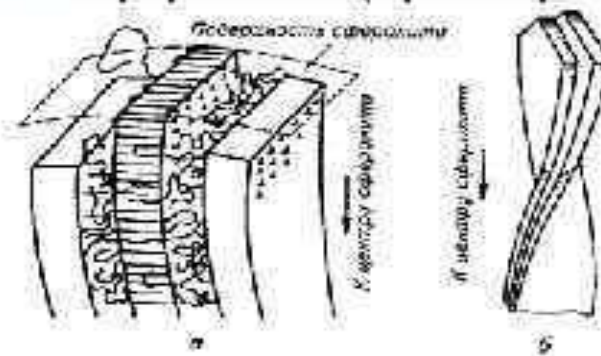
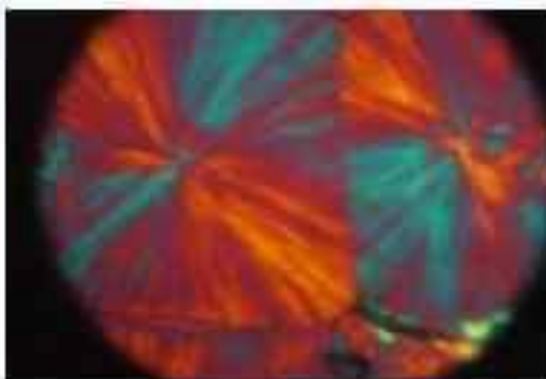
Получаются в результате ориентационной вытяжки

Пластинчатые («двумерные»)

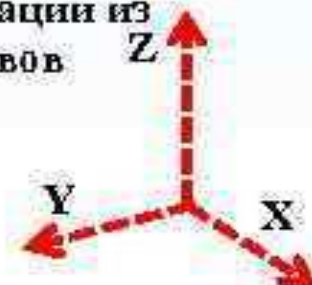


Получаются в результате кристаллизации из разбавленных растворов

Сферолиты (трёхмерные)



Получаются в результате кристаллизации из расплавов



ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ФИЗИКАЛЫҚ КҮЙЛЕРІ ЖӘНЕ ТЕРМОМЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

- 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).



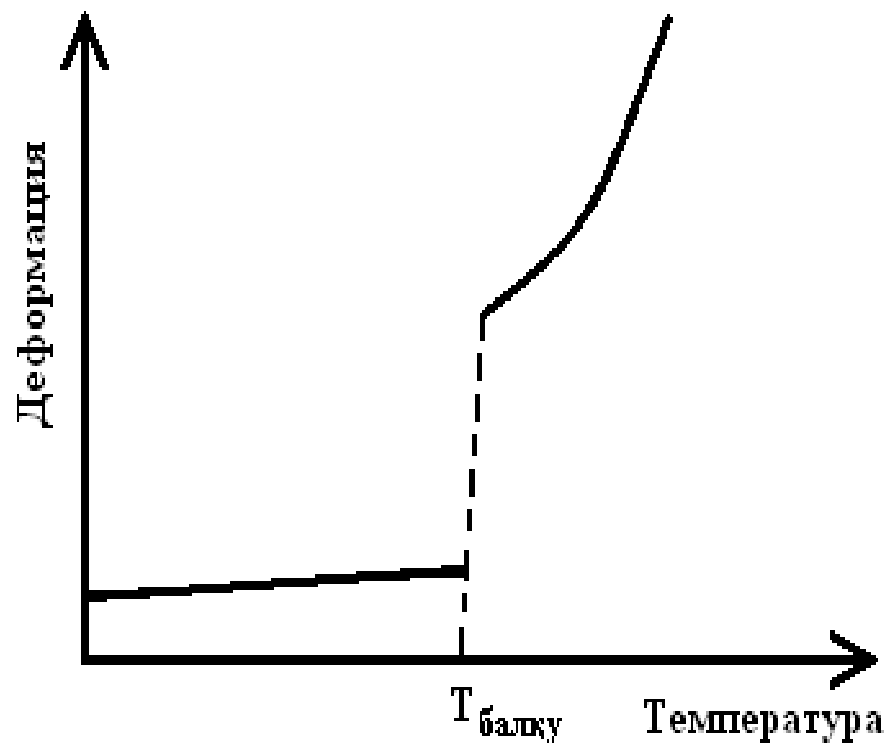
Иілгіштігінің нәтижесінде
полимерлердің фазалық
күйлері:

```
graph TD; A[Иілгіштігінің нәтижесінде  
полимерлердің фазалық  
күйлері:] --- B[аморфты]; A --- C[кристалды]
```

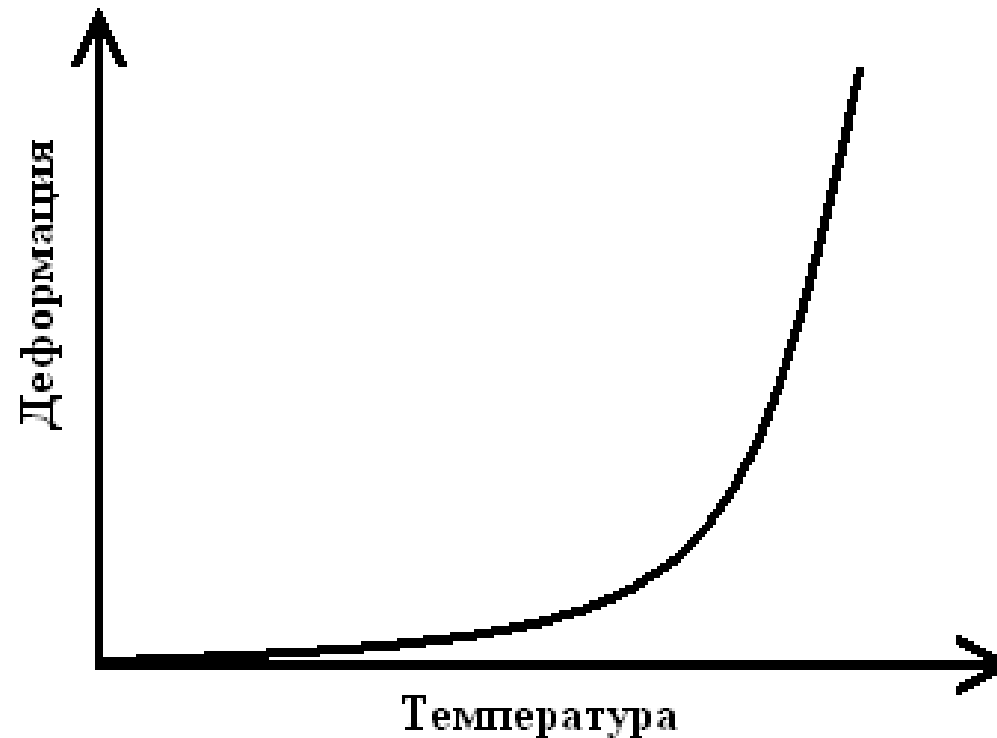
аморфты

кристалды

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



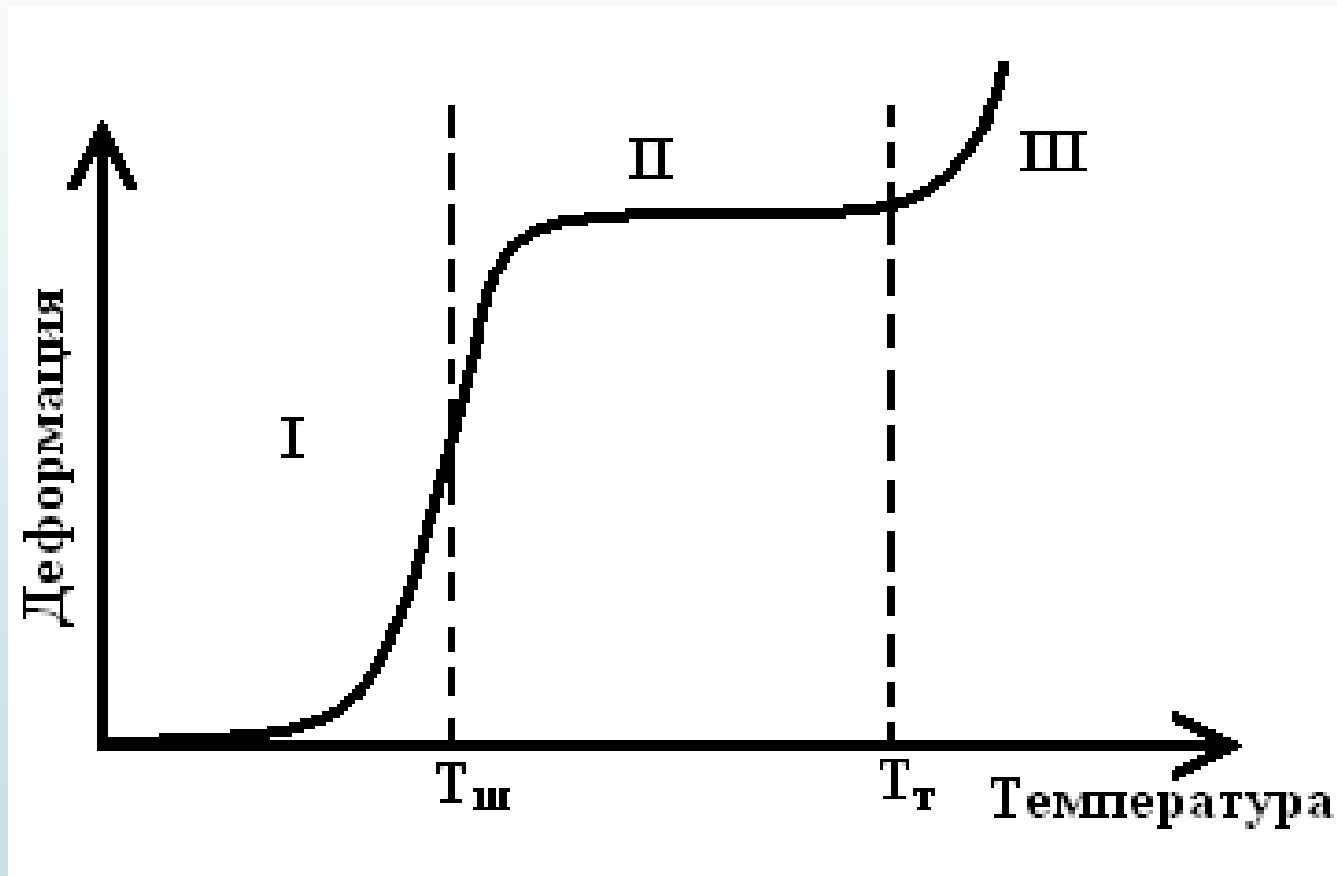
Төменгі молекулалы кристалды зат үшін деформацияның температурадан тәуелділігі



Шыныланатын төменгі молекулалы сұйықтың термомеханикалық қисығы

СЫЗЫҚТЫ аморфты полимерлердің термомеханикалық ҚИСЫҒЫ

- I – қатты, шыны агрегатты күй,
- бұл күйге аз серпімді қайтымды,
- III – сұйық, тұтқыраққыш
- агрегатты күй, бұл күйге жоғары
- қайтымсыз деформация тән.
- II – жоғары эластикалық күй.
- Бұл күйде полимерде қайтымды
- деформация болады.



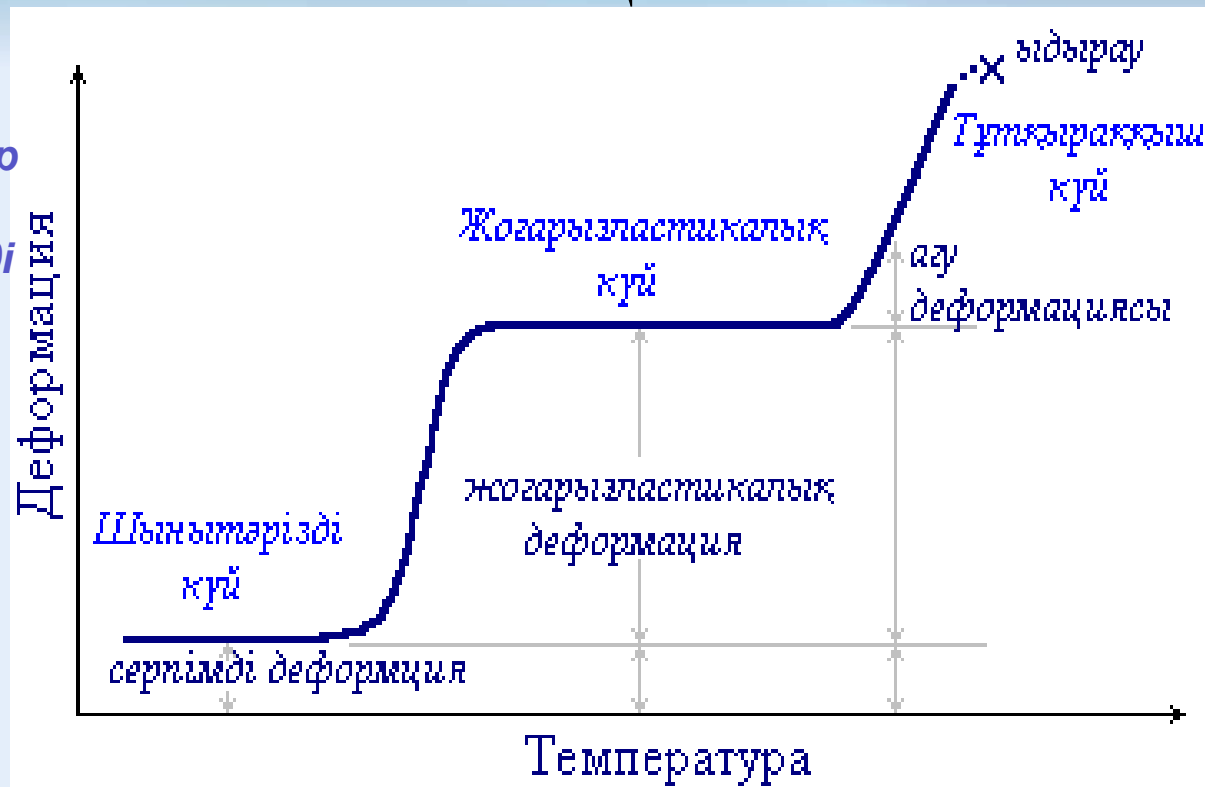
Аморфты полимерлердің
термодинамикалық қисығы



АМОРФТЫ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ФИЗИКАЛЫҚ КҮЙЛЕРІ

Шыны тәрізді полимерлер үшін салыстырмалы түрде үлкен емес серпімді (қайтымды) деформациялар (1-10%) тән.

Макромолекуланың атомдары мен атомдар топтары тербелмелі қозғалыста болады.



Тұтқыраққыш күйде полимер тұтқыр сұйықтық сияқты қайтымсыз деформацияланады (ағу деформациясы)

Жеке бөліктер, сегменттер және макромолекула түгелімен интенсивті жылулық қозғалыста болады.

Жоғары эластикалық күйде полимер аздаған кернеудің әсерінен жүздеген процентке дейін қайтымды түрде деформациялана алады

ЖОҒАРЫ ЭЛАСТИКАЛЫҚ КҮЙ ТЕК ПОЛИМЕРЛЕРГЕ ҒАНА ТӘН

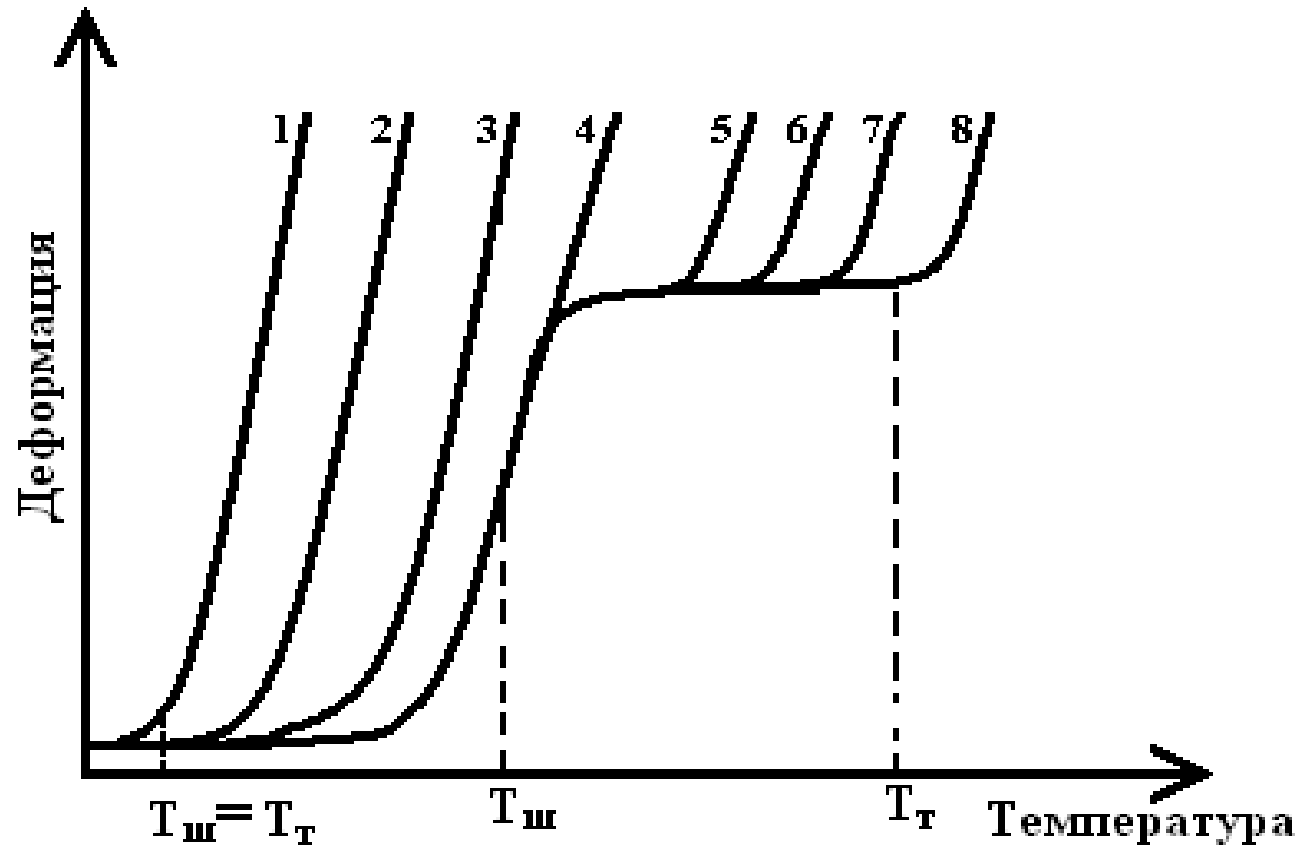
- Енді полимергомологтарға тән термомеханикалық қисықтарды талдап көрелік. Нөмірлердің жоғарылауы полимерлену дәрежесінің жоғарылауына сәйкес.

Сызықты аморфты полимерлердің физикалық күйлерінің маңызды құрылымдық сипаттамалары

Парамастрлері	Шынытәріздес	Жоғарыэластикалық	Тұтқыраққыш
Макромолекулалардың трансляциялық қозғалысы	Жоқ	Жоқ	Бар
Сегменттердің қозғалысының сипаты	Шағын ауытқу	Еркін қозғалыс	Еркін қозғалыс
Конформацияның арасындағы еркін ауысу	Жоқ	Бар	Бар

Сызықты полимергомологтарға тән термомеханикалық қисықтар

Төменгі
молекулалы
полимергомологта
р тек шыны
тәрізді және сұйық
($T_{ш}=T_m$) күйде
болады.

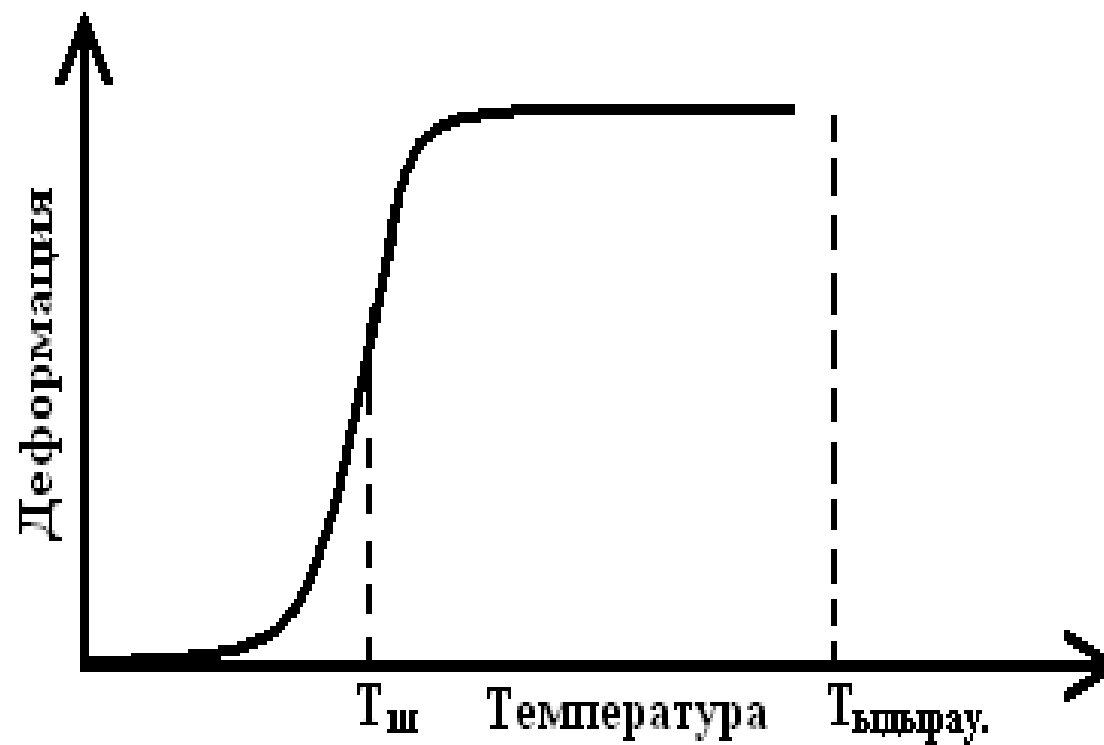


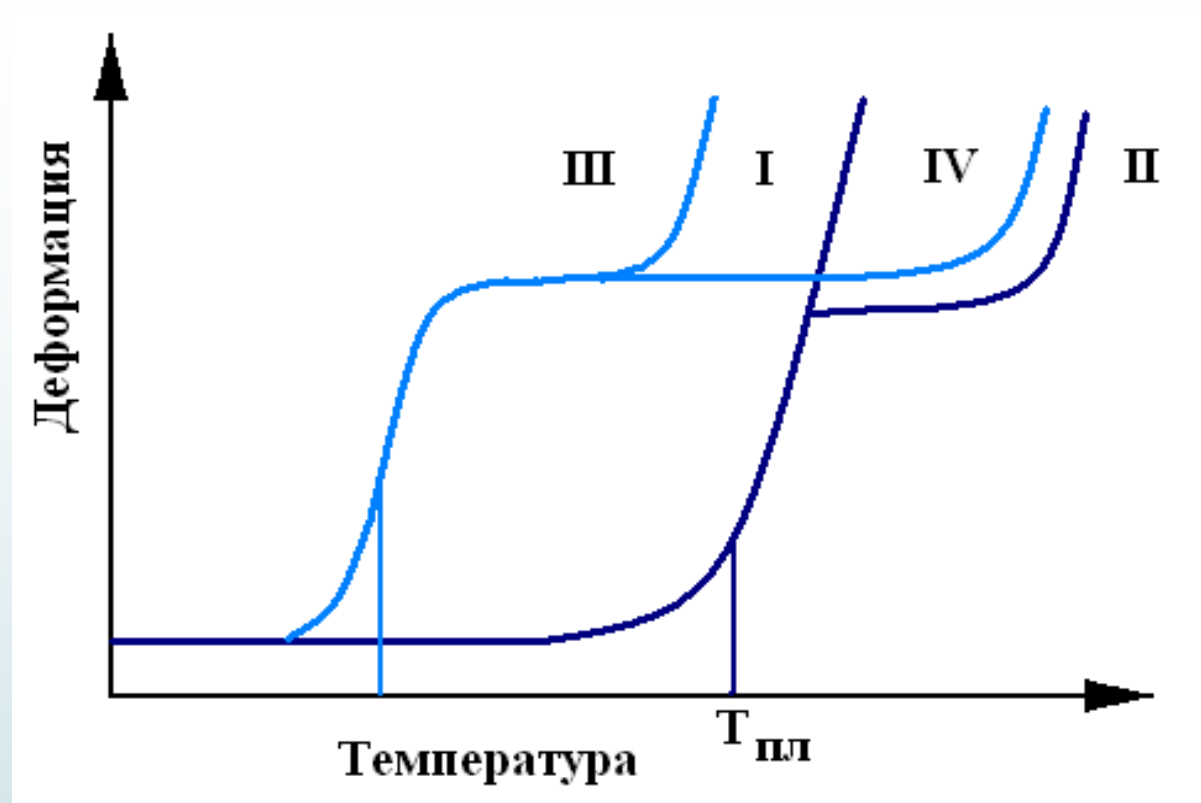
Молекулалық
массаны әрі қарай
жоғарылатсақ, $T_{ш}$.
бір қалыпта қалады
да, ал T_m . өсе береді,
яғни $T_m - T_{ш}$.
эластикалық күйдің
көрсеткіші
полимердің
молекулалық
массасы
жоғарылаған сайын
артады.

Нөмірлердің жоғарылауы полимерлену дәрежесінің жоғарылауына сәйкес

Молекулалық массаның белгілі бір шамасында
ауысу температурасы $T_{ш}$. және T_m . ыдырай
бастайды, яғни жоғары эластикалық күй пайда
болады.

Сәл тігілген аморфты полимерлердің термомеханикалық қисығы





I, II – полимерлену дәрежесі әр түрлі кристалды полимерлердің термомеханикалық қисықтары;

III, IV – химиялық құрлысы ұқсас аморфты полимерлердің термомеханикалық қисықтары.

Термомеханические свойства полимеров.

Изменение физического состояния полимеров
при изменении температуры

Кристаллические полимеры



Аморфные полимеры



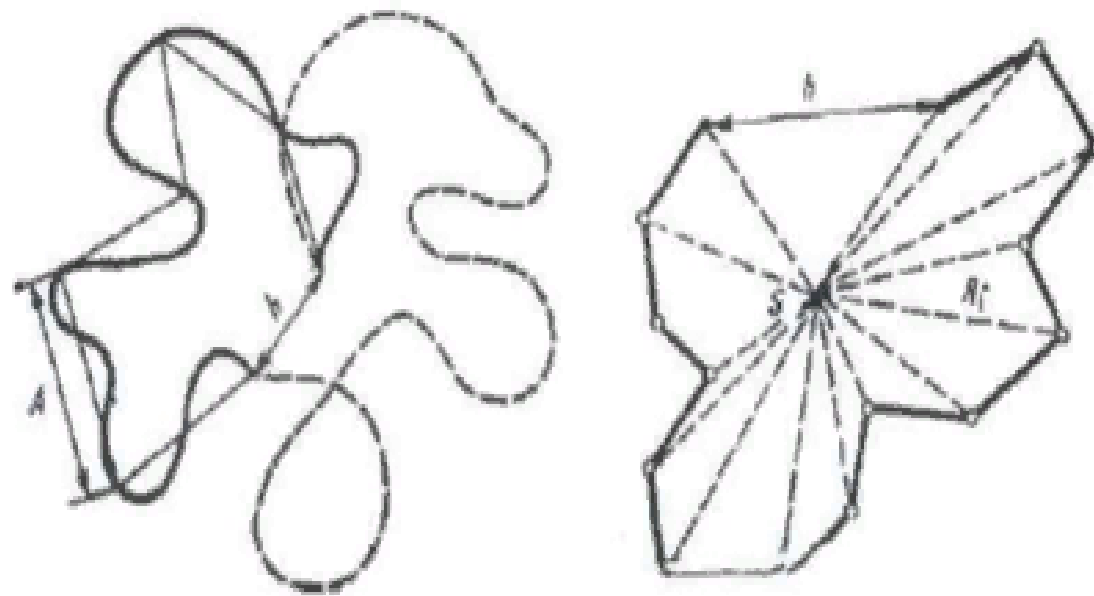
$T_{стекл}$ – температура
стеклования

$T_{пл}$ – температура
плавления

- n – мономерлік буыннан тұратын нақты тізбекті бір – біріне тәелсіз ұзындығы A статистикалық элементтерге (кесінділер немесе сегменттер) бөлуге болады.
- Орны көрші кесінділерге 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 мынадай қатынаспен сипатталады:

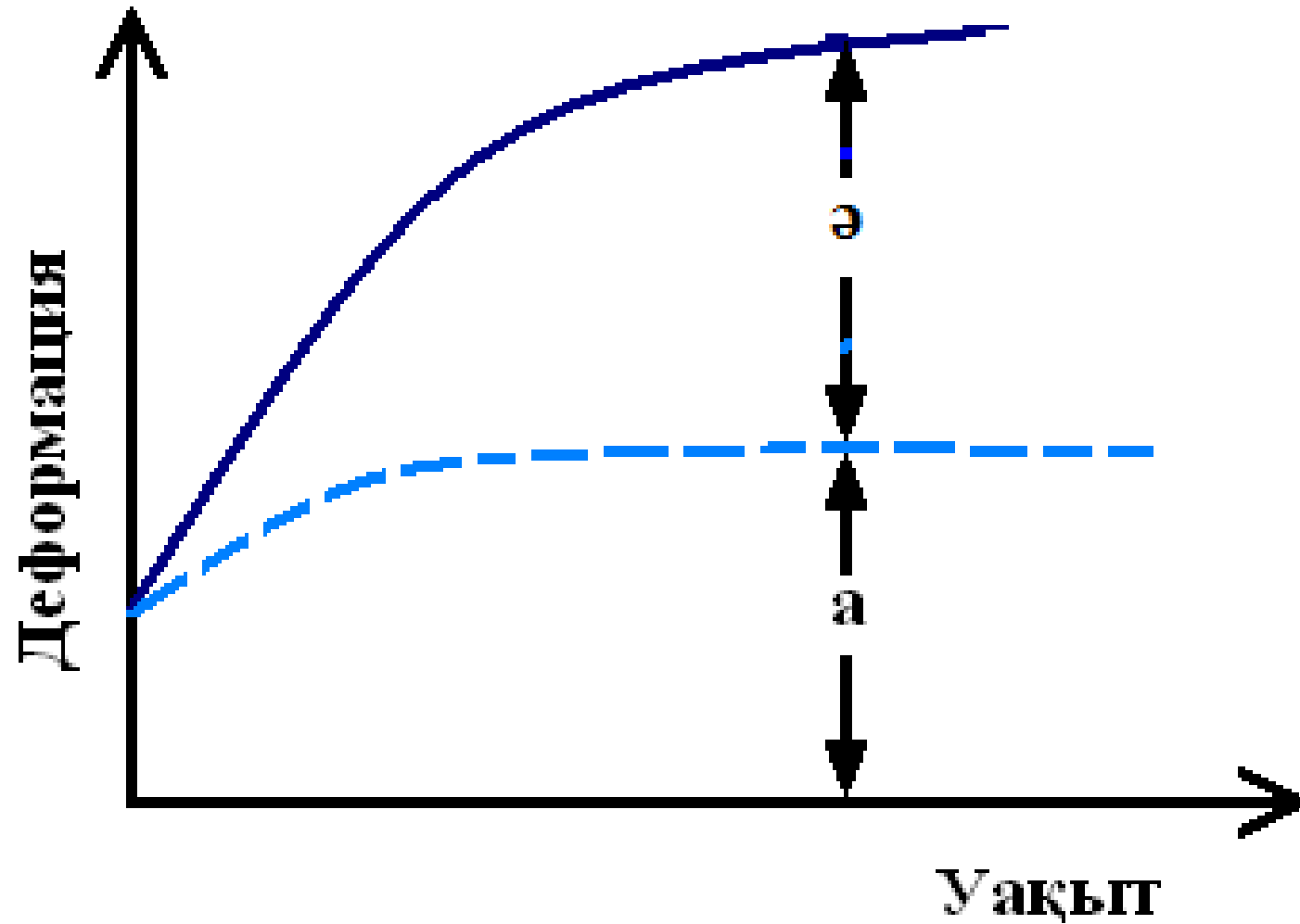
$$N = P/S$$

Иілгіш макромолекуланың сызбанұсқасы.



Полимердің тұтқыраққыштық күйдегі механикалық қасиеттерінің ерекшеліктері

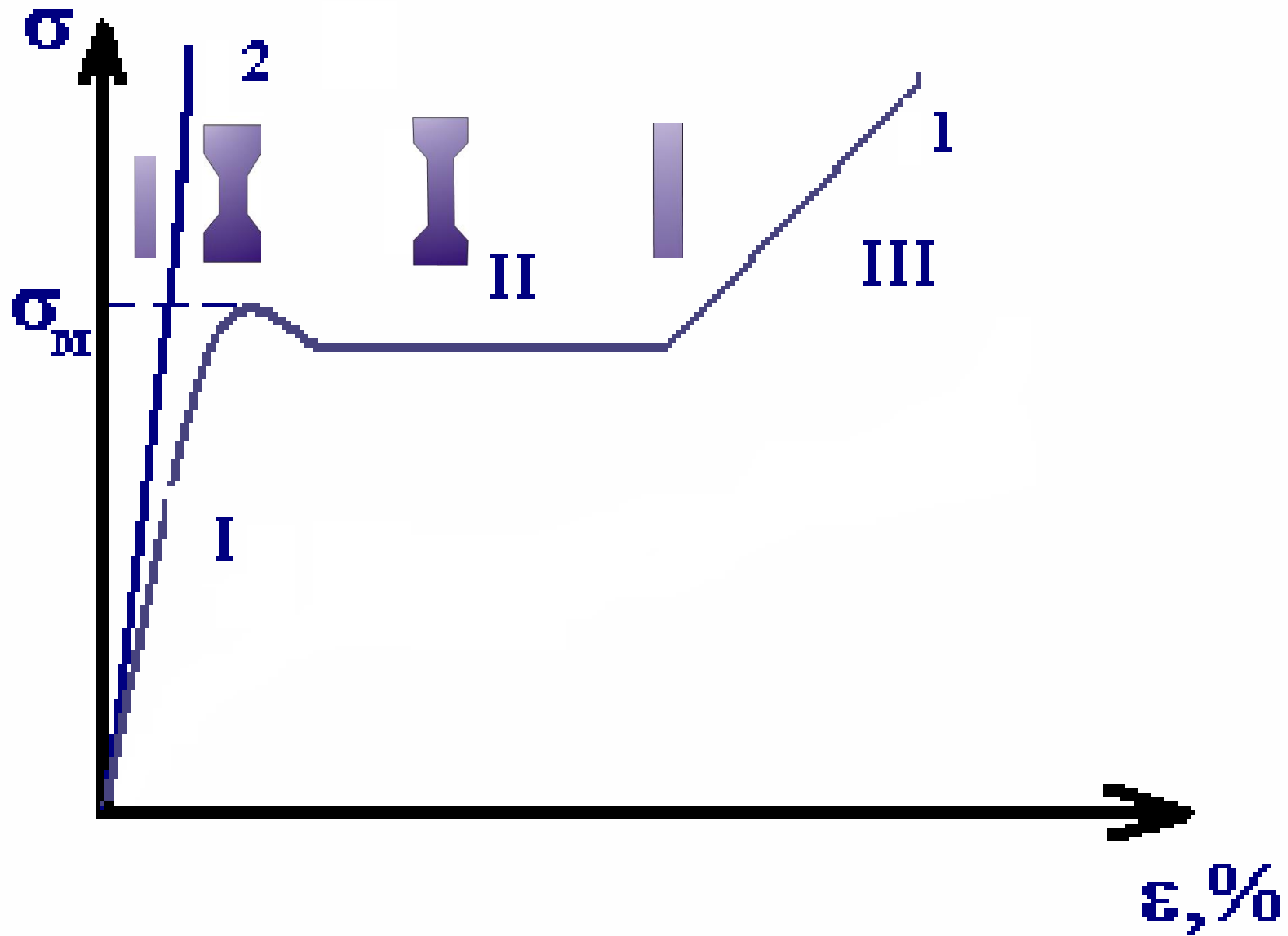
- Тұтқыраққыштық күйдегі полимерлерде сыртқы күштің әсерінен көбінесе қайтымсыз деформация болады. Бірақ полимердің ағу процесі, ең алдымен, қайтымды деформация (жоғары эластикалық) арқылы өтеді. Оның себебі тізбектің конформациясының тепе-теңдіктен ауытқуында. Осы екі процесті екі түрлі әдіспен ажыратуға болады. Бірінші, мысалы, тұрақты сыртқы күштің әсерінен полимер үлгісінің деформациясының өзгеруі алдымен стационар емес жағдайда (тұрақсыз), содан кейін тұрақты, яғни деформация жылдамдығы уақыттан тәуелсіз болады.



Жоғары эластикалық (а) және қайтымсыз (ә)
деформацияның уақыттан тәуелділігі

Полимерлердің шыны тәрізді күйдегі механикалық қасиеттері

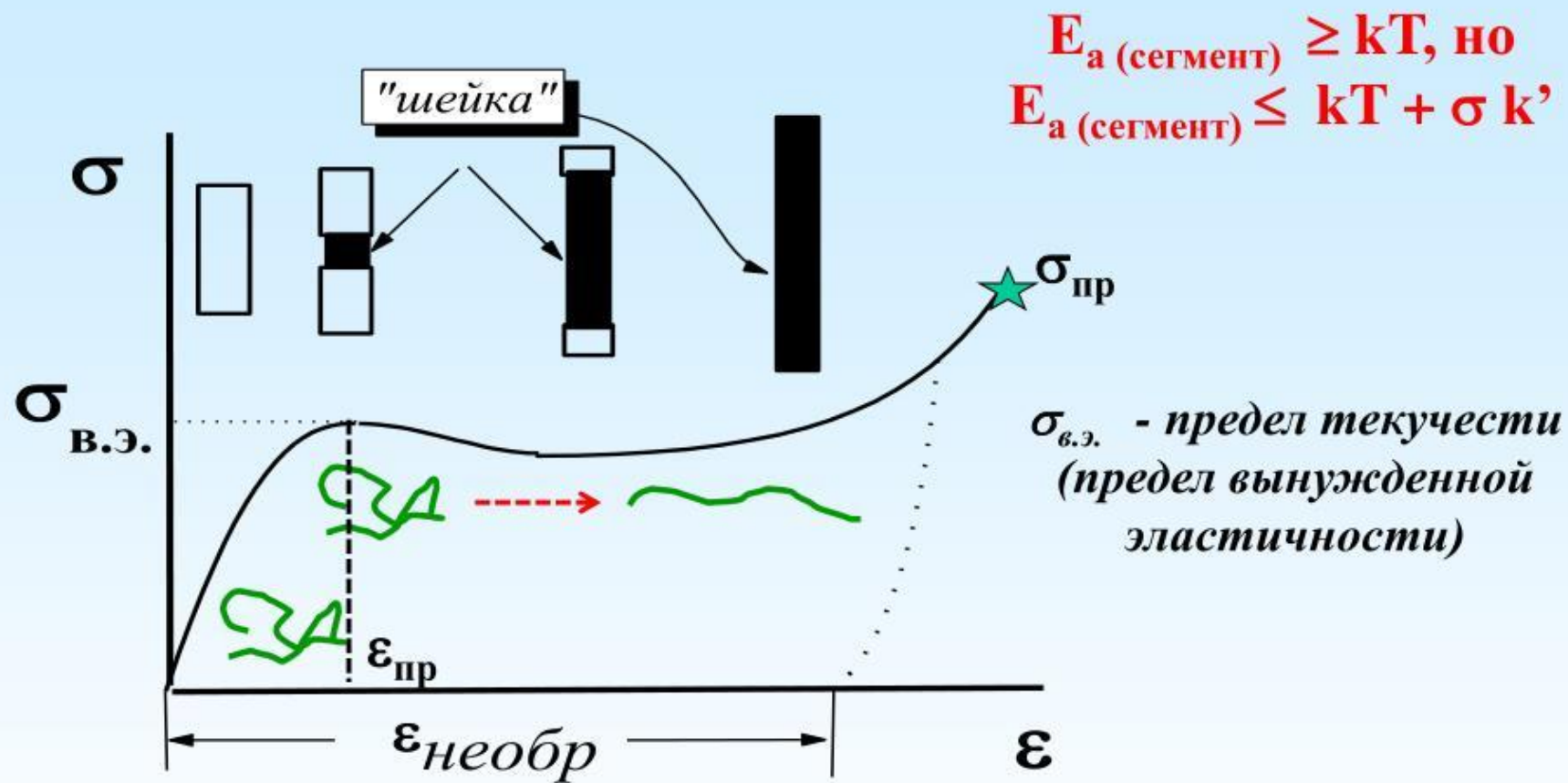
- Полимерлі шынылардың тағы да бір ерекшелігі $T_{ш}$ төмен температуралық интервалда сыртқы кернеуді жоғарылатқанда (яғни жоғары сыртқы күштің әсерінен) деформациясының ондаған, тіпті жүздеген пайызға өсуі.
- Жоғары кернеуден болатын шыны тәрізді полимерлердің жоғары деформациясы мәжбүр эластикалық, 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 керенуді жоғарылату термодинамикалық қайтымсыздықты туғызады да мәжбүр эластикалық пластикалыққа жақындайды. Жалпы түрде шыны тәрізді полимердің созылу қисығы суретте көрсетілген.



Шыны тәрізді полимердің созылу қисығы

- Бұл қисықты шартты түрде үш бөлікке бөлуге болады. I – бөлшекте полимерді созғанда Гук заңы орындалады (кернеу созылуға пропорционал). 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.

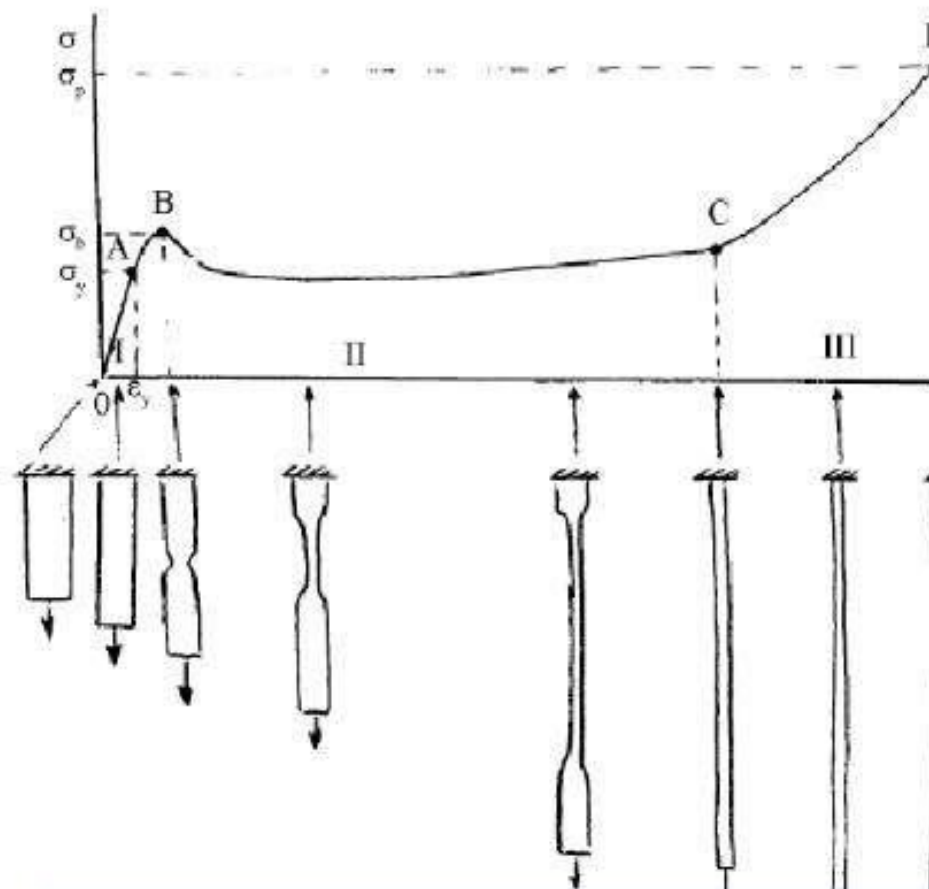
Стеклообразное состояние полимеров – вынужденная эластичность



$\epsilon \leq \epsilon_{пр}$ – деформация обратима;
 $\epsilon > \epsilon_{пр}$ – деформация необратима;

- Ал қисықтың екінші бөлігінде (II) кернеу бір қалыпта болады да, үлгінің созылуы мойыншаның шетіндегі бөлшектердің мәжбүр эластикалық деформациясы арқылы жүреді. Мойыншаның көлденең кесіндісінің мөлшері өзгермейді  мойыншаның шеті үлгінің шетіне жеткенде 
- 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.





• Кривая напряжение–деформация полимера в стеклообразном состоянии и вид образца на разных стадиях растяжения

В области шейки под действием механического напряжения (а не температуры!) происходит изменение структуры макромолекул из более свернутых в вытянутые.



Жоғары эластикалық күйдің термодинамикасы

Термодинамиканың бірінші заңына сәйкес жүйенің ішкі энергиясы U сырттан келген жылудың шамасымен Q жұмсалған жұмыстың қосындысына тең.

$$dU = dQ + dA \quad (1)$$

$$dU = TdS + dF$$

$$dF = dU - TdS = fdl$$

Термодинамиканың екінші заңы бойынша:

$$dQ = TdS. \quad (2)$$

Созуға жұмсалған жұмыс: $dA = fdl - pdv. \quad (3)$

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S'}{\partial r} \right)_{T,V} = \left(\frac{dF}{dl} \right)_{T,V}$$



Жоғары эластикалық күйдің статистикалық (кинетикалық) теориясы

$$W_r = A e^{-b'^{1/2} r^2}$$

$$b' = \left(\frac{3}{2} \frac{1}{N b^2} \right)^{1/2}$$

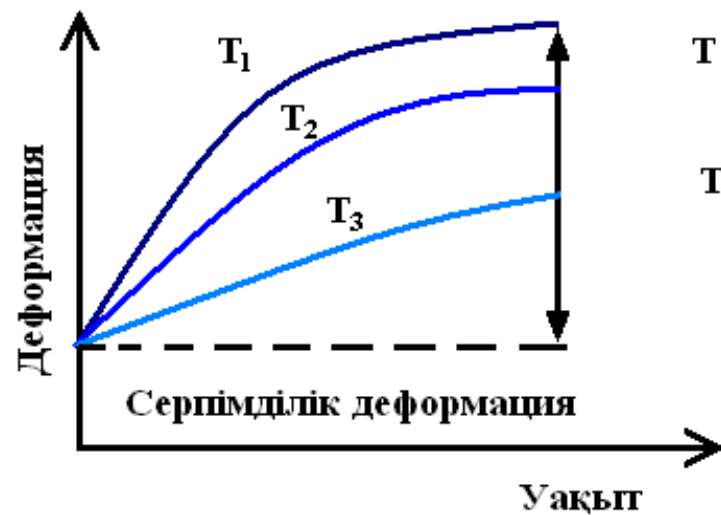
$$A = \left[\frac{3}{2\pi N b^2} \right]^{3/2} 4\pi$$

$$S = k \ln W_r = k \ln A - k b'^{1/2} r^2$$

$$f = \frac{dF}{dl} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T = 2kT b'^{1/2} r$$

$$\delta_0 = \frac{\rho}{M} RT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$E = 3RT \frac{\rho}{M}$$

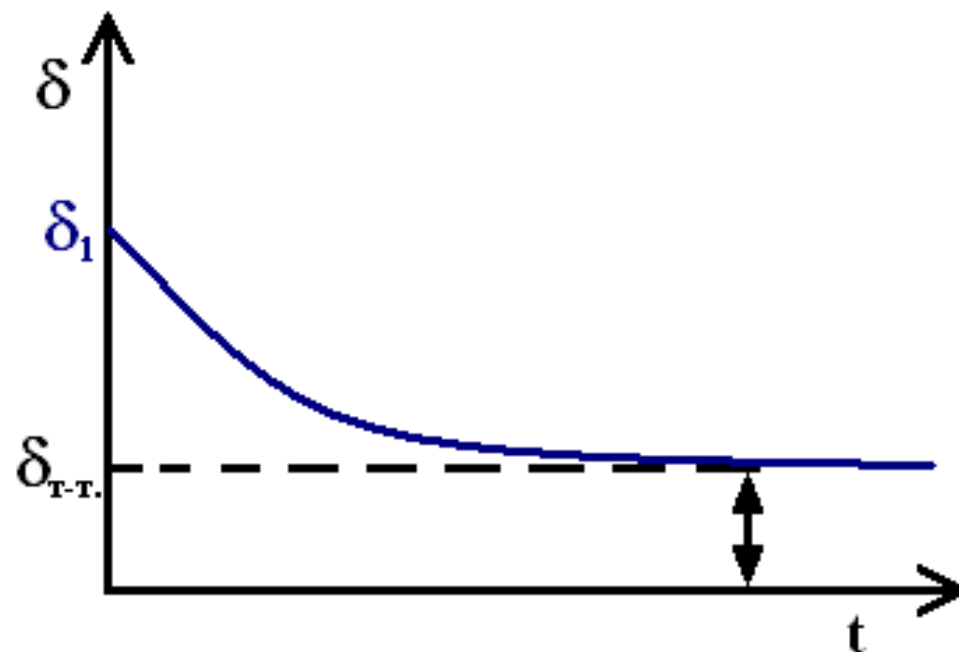


T - температура

$$T_1 > T_2 > T_3$$

Толық жоғары
эластикалық
деформация

Полимердің деформациясының
әртүрлі температурадағы,
бірдей кернеуде уақыттан тәуелділігі



ϵ_{T-T} деформациясындағы
каучуктың кернеу
релаксациясының қисығы

■ Қорытынды:

- Полимерлердің құрылымы олардың молекулалық тізбектерінің кеңістікте орналасу тәртібімен анықталады. **Кристалды полимерлерде** макромолекулалар белгілі бір ретпен орналасып, ұзақ тәртіпті аймақтар түзеді. Мұндай құрылымдар жоғары беріктікке, жылулық тұрақтылыққа және химиялық инерттілікке ие. Кристалдану дәрежесі мономердің симметриясына, тізбектің икемділігіне және бүйір топтардың табиғатына тәуелді.
- **Аморфты полимерлерде** макромолекулалар кеңістікте ретсіз орналасқан, сондықтан оларда ұзақ тәртіп болмайды. Бұл полимерлер мөлдір, серпімді және төмен тығыздықты болады. Аморфты полимерлер үш негізгі физикалық күйде бола алады:
 - **Шынытәрізді күй** – тізбектердің қозғалысы шектеулі, қатты және морт материалдар түзіледі.
 - **Жоғарыэластикалық күй** – тізбектер ішінара қозғала алады, материал серпімді қасиет көрсетеді.
 - **Тұтқырсұйық күй** – тізбектер еркін қозғалып, материал тұтқыр ағын күйіне өтеді.
- Полимердің **молекуладан жоғары құрылымы** (кристаллиттер, аморфты аймақтар, сферолиттер және т.б.) оның физикалық қасиеттерін айқындайды. Кристалды және аморфты фазалардың арақатынасы полимердің механикалық, электрлік және оптикалық қасиеттерін реттейді.
- Осылайша, кристалды және аморфты құрылымдарды, сондай-ақ аморфты полимердің физикалық күйлерін зерттеу — полимер материалдарының қасиеттерін түсінудің және оларды практикалық мақсаттарда тиімді пайдаланудың ғылыми негізі болып табылады.

► Әдебиет:

1. Тоқтабаева А.Қ. Полимерлік композиттік материалдарды алу және зерттеу әдістері. Алматы, 2009. - 153б.
 2. Ирмухаметова Г.С. Основы технологии полимерных композиционных материалов: учеб. пособие для вузов; КазНУ им. аль-Фараби. - Алматы: Қазақ ун-ті, 2016. - 175 с.
 3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Под.редакцией Берлина А.А. – СПб., Изд-во «Профессия», 2008. – 560с.
 4. Принципы создания композиционных полимерных материалов А.А. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколопов. — М.: Химия, 1990. — 240 с.
 5. Сайфуллин, Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов / Ренат Саляхович Сайфуллин- М.: Химия, 1990.- 239 с.
 6. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер и др.; под общ. ред. А. А. Берлина- СПб.: Профессия, 2009.- 556, [4] с.
- Батаев, А. А. Композиционные материалы. Строение, получение, применение: учеб. пособие / А. А. Батаев, В. А. Батаев- М.: Логос, 2006.- 397, [3] с.- (Новая унив. б-ка).