әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Органикалық заттар , табиғи қоспалар мен полимерлер химиясы және технологиясы кафедрасы

«Тағамдық өндірістегі полимерлер» пәні бойынша

6 дәріс. Макромолекулалардың құрылысы және полимер тізбектерінің қасиеттері

PhD, қауымд.проф. Махаева Данэля Нурлановна

Дәрістің мақсаты

Макромолекула пішіні неге материал қасиетін өзгертеді?

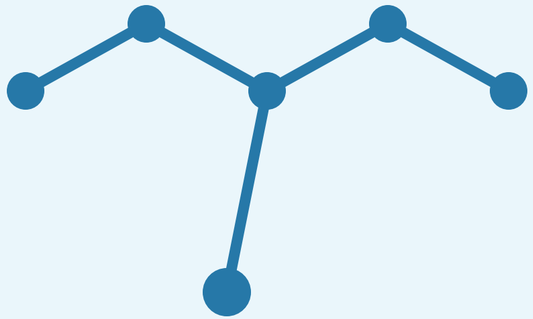
Құрылымды ажырату — Конфигурацияны түсіндіру — Конформацияны салыстыру — Иілгіштік–қасиет байланысын құру

Макромолекуланың геометриялық пішіні

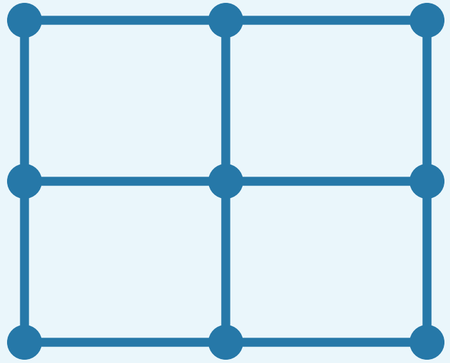
Бірдей мономер — әртүрлі топология — әртүрлі материалдық мінез-құлық.



Сызықтық



Тармақталған



Торланған

Құрылым полимер қасиеттерін қалай өзгертеді?

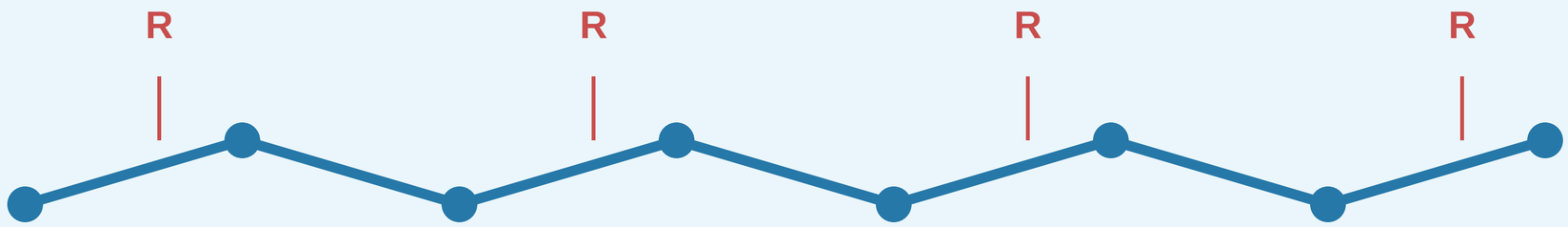
Сызықтық	**жоғарырақ; кристалданады**	**ериді немесе ісінеді**	**созылғыш**
Тармақталған	**төменірек; T_m төмен**	**жеңілірек еруі мүмкін**	**жұмсақтау**
Торланған	**балқымайды**	**ерімейді, тек ісінеді**	**қатты, серпімді**

Жалпы үрдіс: тізбектердің реттелуі артса, молекулааралық жанасу күшейеді; тұрақты тор түзілуі аққыштық пен ерігіштікті шектейді.

Конфигурация ұғымы

Конфигурация — химиялық байланыстардың реттілігімен бекітілген тұрақты кеңістіктік орналасу.

Байланысты үзбей өзгермейді



Буындардың қосылу конфигурациясы

Винил мономері: $CH_2=CHX$. «Басы» — орынбасары X бар көміртек.

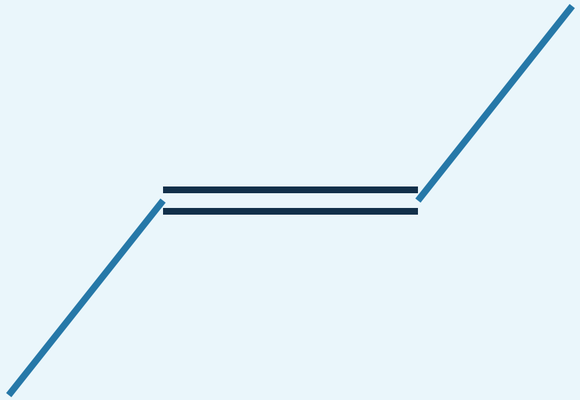
Басы–соңы	**$-CH_2-CHX-CH_2-CHX-$**
Басы–басы	**$-CH_2-CHX-CHX-CH_2-$**
Соңы–соңы	**$-CHX-CH_2-CH_2-CHX-$**

Цис–транс конфигурациясы

Қос байланыс айналасында еркін айналу жоқ; орынбасарлардың бағыты бекітіледі.



цис-1,4



транс-1,4

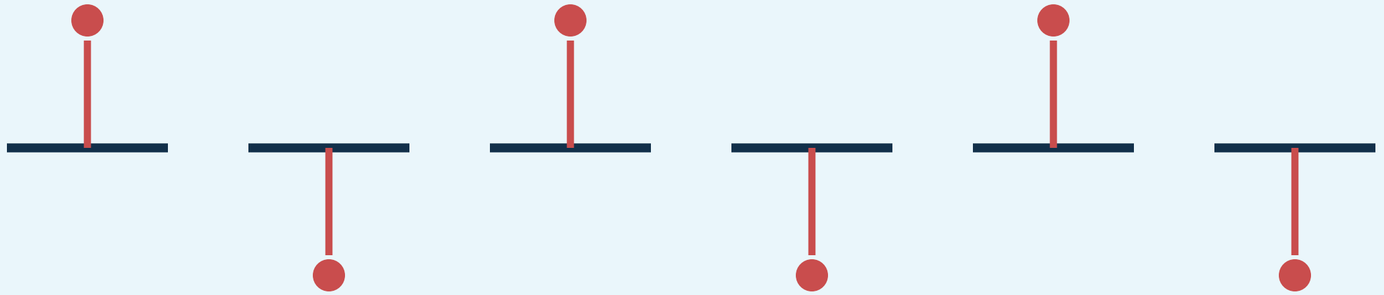
Тактикалық құрылым

Тактикалық — орынбасарлардың негізгі тізбекке қатысты стереоретті орналасуы.

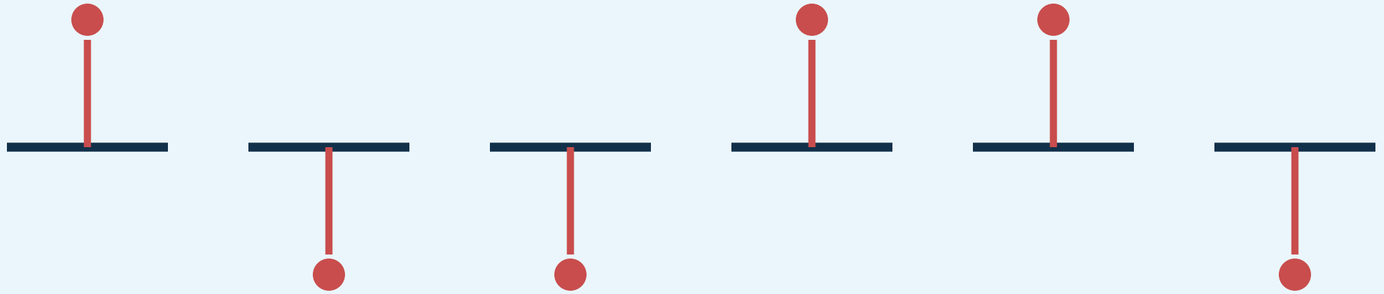
Изотактикалық



Синдиотактикалық



Атактикалық

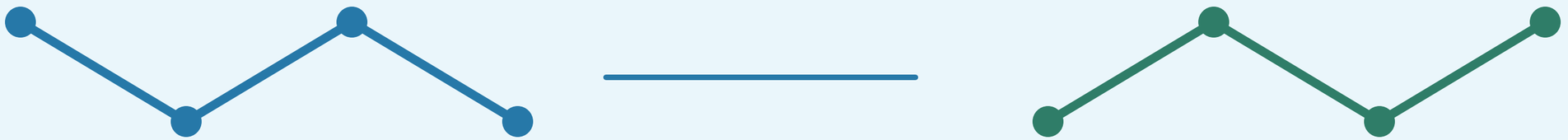


Конформация ұғымы

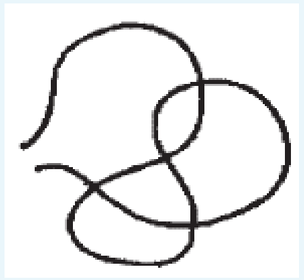
Конформация — σ-байланыстар бойымен ішкі айналу нәтижесінде, химиялық байланыстар үзілмей өзгеретін кеңістіктік пішін.

Конфигурация
байланысты үзу қажет

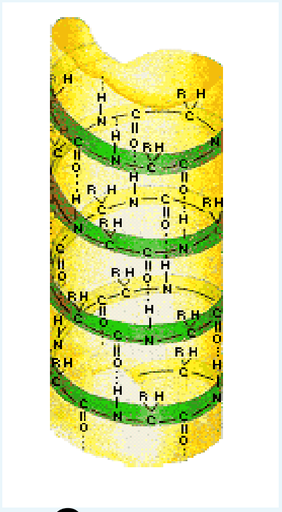
Конформация
айналу жеткілікті



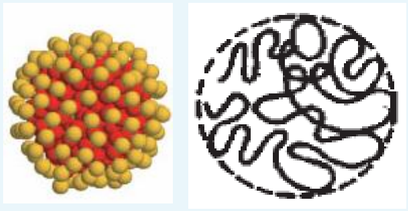
Макромолекулалардың конформациялары



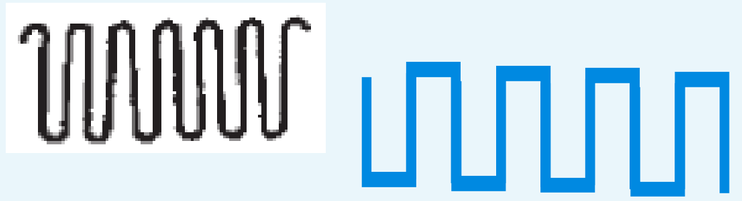
Статистикалық шумақ
(әртүрлі дәрежеде бүктелген конформация, сызықты полимерге тән)



Спираль
(ақуыздарға ж/е нуклеин қышқылдары)



Глобула
(қатты бүктеліп, пішіні тығыз
шарға айналған конформация.мұндай конформация молекулаішілік әрекеттесу күшті макромолекулаларда болады)

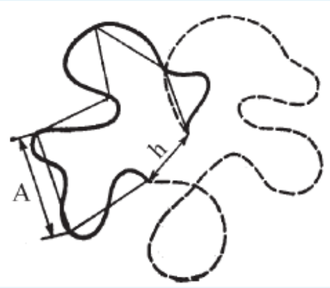


Қатпарлы
(кристалды полимерлерге тән)

Конформация ортаға, температураға және тізбек архитектурасына жауап береді.

Полимер тізбегінің иілгіштігі

Иілгіштік — тізбек буындарының ішкі айналмалы қозғалысы арқылы макромолекула пішінін өзгерту қабілеті.



Иілгіш макромолекуланың сызбанұсқасы

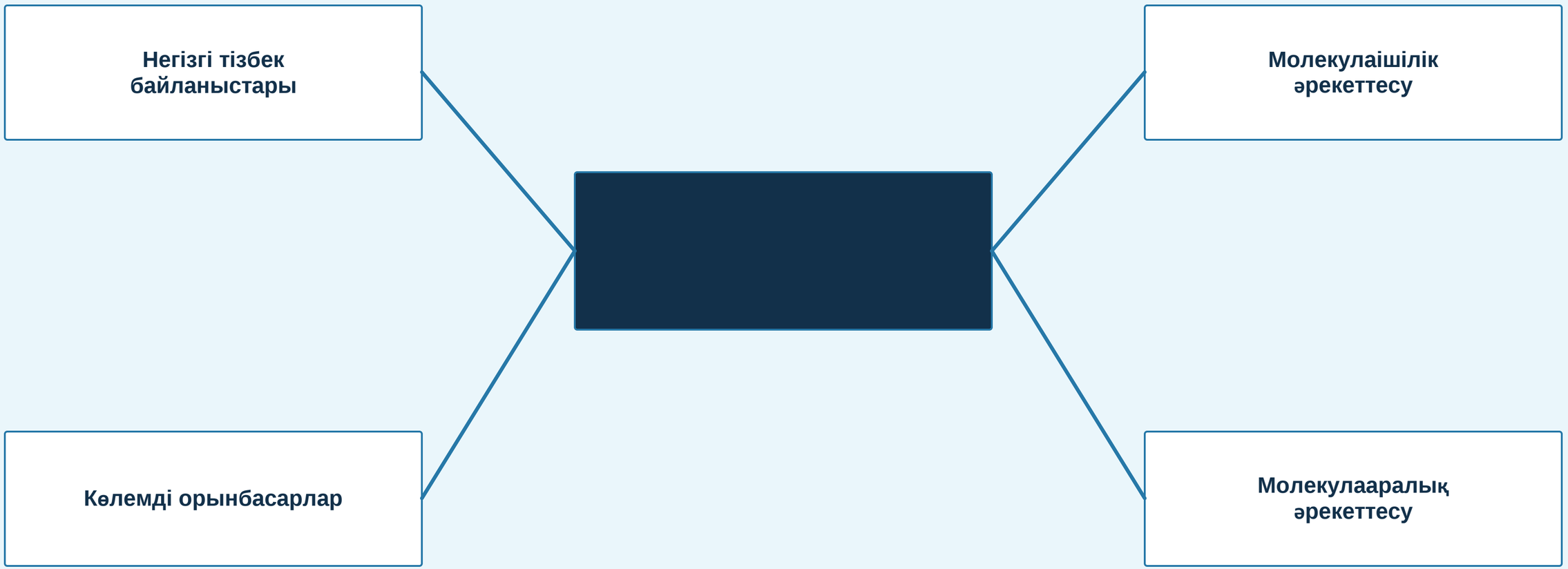
Яғни, **n мономерлік буыннан** тұратын (әр буынның ұзындығы) реалды тізбекті бір-біріне тәуелсіз **ұзындығы A статистикалық элементтерге (сегменттерге)** бөлуге болады.
Орны көрші кесінділерден тәуелсіз, ұзындығы A статистикалық элементі немесе тізбектің кесіндісі **термодинамикалық сегмент н/се Кун сегменті** деп аталады.
Әр сегмент S мономерлік буындардан тұрады, яғни **сегменттердің саны (N) полимерлену дәрежесімен (P)** төменгі қатынас арқылы сипатталады:

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

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

$$L = A \times N$$

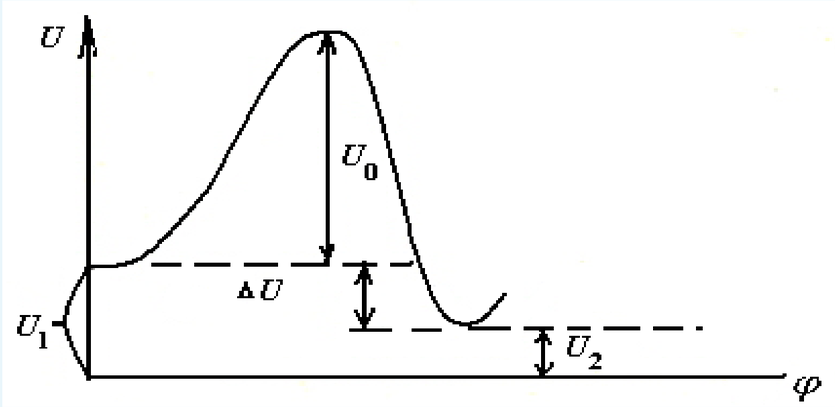
Иілгіштікке әсер ететін факторлар



Термодинамикалық және кинетикалық иілгіштік

Термодинамикалық иілгіштік
тепе-тең конформациялардың ΔE айырмасы

Кинетикалық иілгіштік
конформациялар арасындағы ауысу жылдамдығы



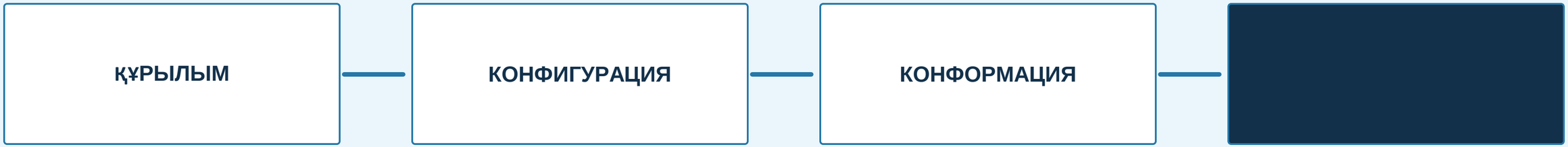
Көмірсутекті тізбектің бұрылу активтік энергиясының буынның айналу бұрышына тәуелділігі

Потенциалдық энергияның айналу бұрышына тәуелділігі
U=f(φ) графигі

Полимерлік күйдің ерекшеліктері

Төмен молекулалы қосылыс	Полимер
Бір молекулалық өлшем	Молекулалық-массалық таралу
Айқын балқу температурасы	Шынылану және тұтқыр серпімділік
Тез диффузия	Шырмалу, баяу релаксация

Дәрістің қорытындысы



сызықтық • тармақталған • торланған

қосылу реті • cis/trans • тактикалық

шумақ • спираль • глобула • қатпар

балқу • еру • беріктік • серпімділік

Макромолекуланың архитектурасы мен қозғалысы материалдың макроскопиялық қасиетін анықтайды.