

Гибкость цепи полимеров

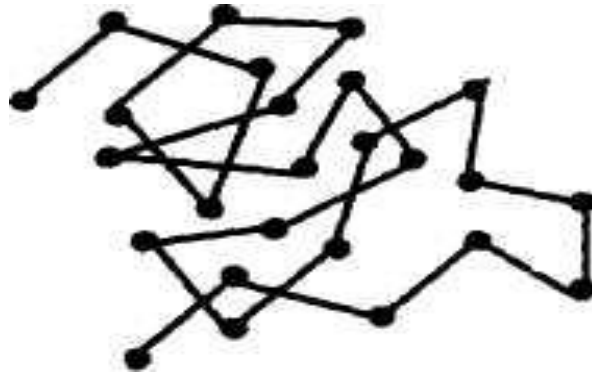
- Взаимосвязь между физическими свойствами полимеров и их строением очень сложна и проявляется через влияние химического строения на гибкость макромолекулы.
- **Гибкость** – одна из важнейших характеристик полимеров, определяющих его основные микроскопические свойства: высокоэластические, релаксационные и термомеханические свойства, а также особенности свойств их растворов.

- ***Гибкость*** характеризует способность макромолекул изменять свою форму под влиянием теплового движения звеньев или внешних механических воздействий.
- Гибкость обусловлена внутренним вращением звеньев или частей макромолекул относительно друг друга.
- Молекула любого вещества характеризуется определенным пространственным расположением атомов и наличием определенных связей между ними.
- Это обуславливает химическое строение (структуру, *конфигурацию*) молекулы.

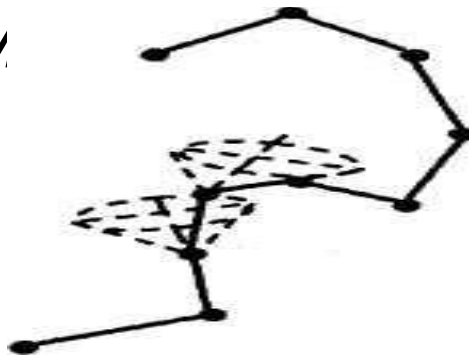
- Каждому положению атомов соответствует определенное значение потенциальной энергии молекулы, которая определяется взаимодействиями между атомами, электронами, ядрами и т. д.
- Энергия, необходимая для перехода молекулы из положения с минимальным значением потенциальной энергии в положение, соответствующее ее максимальному значению, называется **потенциальным или активационным барьером вращения.**

- При тепловом движении непрерывно изменяется пространственное расположение атомов.
- Рассмотрим одну изолированную цепь полимера, в которой атомы углерода связаны только σ -связями.
- Звенья такой цепи находятся в тепловом движении, т. е. одно звено может вращаться относительно соседнего звена.
- Если валентные углы в такой цепи не фиксированы и вращение вокруг σ -связей является свободным. Такая модельная цепь называется **свободно сочлененной**.

- Конформация свободно сочлененной цепи:



- Конформация цепи с фиксированными валентным



- Такая цепь может принимать любые конформации, т. е. является предельно гибкой.
- В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину, и вращение звеньев происходит без изменения валентного угла.
- В реальной цепи звенья располагаются не произвольно, а положение каждого последующего звена оказывается зависимым от положения предыдущего.

- Такая цепь принимает меньшее число конформации, чем свободно сочлененная цепь, но она также способна сильно изгибаться.
- Полимеры, у которых наблюдаются достаточно интенсивные крутильные колебания, называются ***гибкоцепными***, а полимеры, у которых повороты одной части цепи относительно другой затруднены, - ***жесткоцепными***.
- Различают два понятия гибкости цепи - ***ТДГ – термодинамическую гибкость и КГ – кинетическую гибкость цепи полимеров.***

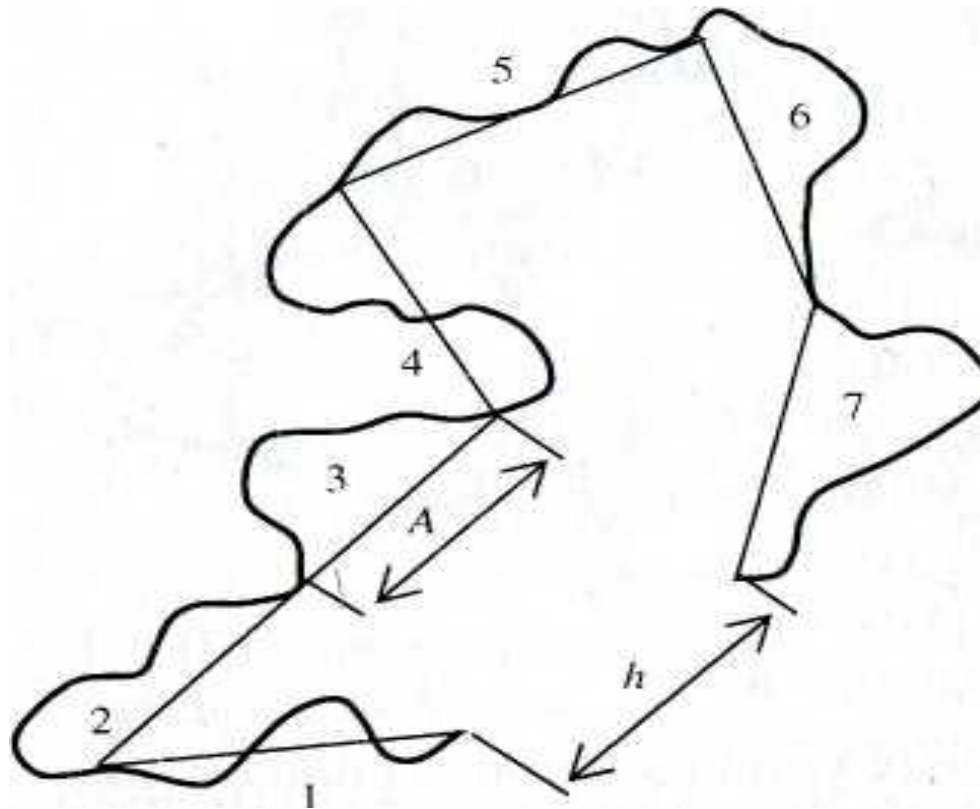
Термодинамическая гибкость (ТДГ)

- ***Термодинамическая гибкость (ТДГ)*** определяет способность цепи к конформационным превращениям (т.е. без разрыва химических связей под действием теплового движения).
- Это равновесная гибкость, которая реализуется в очень разбавленных растворах, в которых цепи находятся в изолированном состоянии.

- Наиболее универсальной мерой оценки гибкости является **величина сегмента Куна** – статистического элемента (или отрезка цепи) длиной A , положение которого не зависит от положения соседних элементов или отрезков.
- Реальную цепь макромолекулы можно разбить на N независимых статистических элементов отрезков A .
- В свободно сочлененной цепи положение каждого звена не зависит от положения предыдущего, т. е. отсутствует корреляция в расположении звеньев.

- В реальной цепи положения звеньев в пространстве взаимосвязаны. Однако при очень большой длине цепи между направлениями расположения звеньев, достаточно удаленных друг от друга, корреляция также отсутствует. Если такие звенья соединить линиями, то направления этих линий оказываются независимыми.
- Это означает, что реальную цепь, состоящую из n повторяющихся звеньев (длина каждого звена l), можно разбить на N независимых статистических элементов (отрезков, или сегментов) длиной A .

- Независимые сегменты цепи:



- **ТД сегмент** – в общем случае **не отрезок реальной цепи, а эквивалентная величина**, отражающая интенсивность колебательного движения звеньев или гибкость цепи.
- Для предельно гибкой цепи **сегмент Куна A** равен длине звена.
- Чем больше жесткость, тем больше **сегмент Куна A** .
- Для очень жесткой цепи **сегмент Куна A** равен длине цепи.
- Ниже приведены величины сегментов Куна некоторых образцов полимеров.

Показатели, характеризующие ТДГ цепи

| Полимер | Звено | А, нм | Число звеньев в сегменте | Конформация |
|----------------------|-----------------------------------------------------|-------|--------------------------|----------------|
| Полиэтилен | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ | 2,08 | 8,3 | Стат. клубок |
| Полистирол | $-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-$ | 2,00 | 7,9 | Стат. клубок |
| ПВХ | $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ | 2,96 | 11,7 | Стат. клубок |
| Полиметил-метакрилат | $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3-$ | 1,51 | 6,0 | Стат. клубок |
| ЭтилЦл | | 20 | | Стат. клубок |
| Поли-п-бензамид | $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$ | 210 | 20 | Коленчатый вал |
| Биополимеры | $-\text{CHRNH}-\text{CO}-\text{CHR}-$ | 240 | 320 | Спираль |

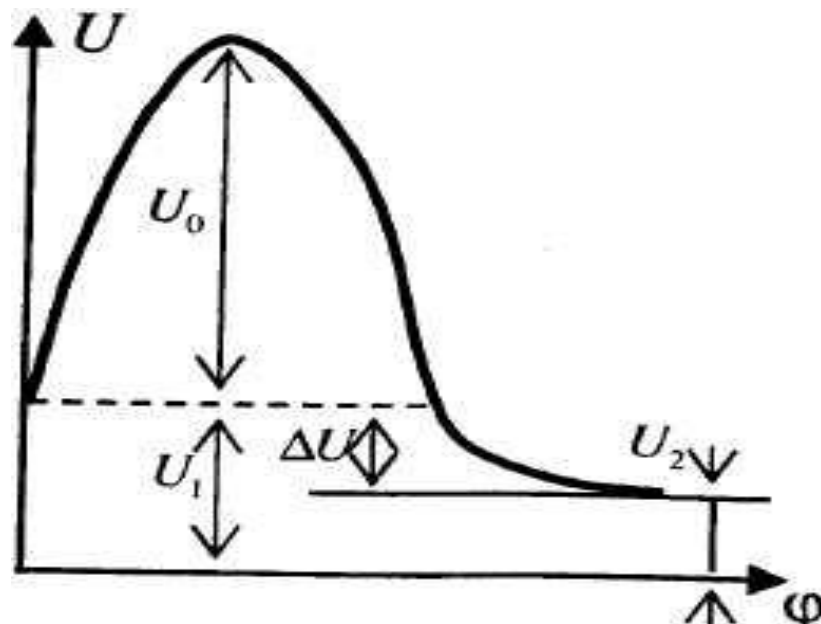
- Природа заместителей мало влияет на ТДГ.
- Наибольшая жесткость у полимера с полярными группами, близко расположенными.
- Циклические полиацетали (целлюлоза, и ее производные) относятся к полужестким полимерам.
- Гибкие полимеры $A < 10$ нм
- Полужесткие полимеры $A = 10-35$ нм
- Жесткие полимеры $A > 35$ нм

Кинетическая гибкость (КГ)

- *Кинетическая гибкость (КГ)*
характеризует скорость перехода из одного конформационного положения в другое.
- Скорость конформационных превращений зависит от соотношения величин потенциального барьера вращения и энергии внешних воздействий (тепловых, механических и др.).

- КГ характеризуется величиной ***кинетического сегмента***, т.е. той части ММ, которая отзывается на внешнее воздействие как единое целое.
- Кинетический сегмент (в отличие от ТДС) – величина, которая зависит от T и силы воздействия.

- Рассмотрим различия между ТДГ и КГ:



- Энергия активации вращения углеводородной цепи в зависимости от угла поворота

- У полимеров вследствие внутри- и межмолекулярных взаимодействий зависимость $U=f(\varphi)$ имеет сложную форму.
- Если одно положение звена цепи характеризуется потенциальной энергией U_1 , а другое – U_2 , то энергия перехода из одного положения в другое равна разности $\Delta U = U_1 - U_2$.
- Разность энергий перехода ΔU из одного равновесного положения звена макромолекулы в другое характеризует **термодинамическую гибкость**.

- **ТДГ** определяет способность цепи изгибаться под влиянием теплового движения.
- Другой характеристикой гибкости является скорость перехода звеньев из одного положения в другое.
- Скорость конформационных превращений зависит от соотношения величины U_0 и энергии внешних воздействий.
- Чем больше U_0 , тем медленнее повороты звеньев и меньше гибкость.

- Гибкость макромолекул, определяемая величиной U_0 , называется ***кинетической гибкостью***.
- ΔU определяет ТДГ цепи, т.е. возможность конформационных превращений, U_0 – КГ цепи макромолекулы.
- ТДГ и КГ могут не совпадать. При высокой ТДГ скорость поворотов может быть невелика, т.е. цепь ведет себя как жесткая.

.

- Повороты звеньев и переход от U_1 до U_2 могут происходить только при наличии определенного запаса энергии. При этом звенья в пространстве занимают не любые положения, а лишь некоторые разрешаемые.
- Реальная цепь полимера принимает меньшее значение конформаций, чем свободносочлененная

Факторы, определяющие гибкость макромолекул

- **Карбоцепные полимеры**
- У карбоцепных полимеров наименее полярными являются предельные углеводороды. У них внутри- и межмолекулярные взаимодействия невелики, а также малы значения U_0 и ΔU , следовательно, полимеры обладают **большой кинетической и термодинамической гибкостью**.
- Пример: ПЭ, ПП, ПИБ.

- Низкие значения U_0 имеют полимеры, в цепи которых рядом с ординарной имеется двойная связь.
- Пример: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Полибутадиен
- Введение заместителей, содержащих полярные группы приводит к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. Важное значение имеют степень полярности групп и симметричность их расположения:
- Пример:
- Более полярные группы $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ ($\mu=3,4 \text{ D}$)

- При введении полярных групп возможны три случая по их влиянию на гибкость:
- 1. Полярные группы близко расположены, и возможны между ними сильные взаимодействия.
- Переход из одного пространственного положения в другое требует преодоления больших U_0 , поэтому цепи таких полимеров наименее гибкие.
- Примеры: ПВХ

- 2. Полярные группы расположены редко в цепи и взаимодействия между ними не проявляются. Значения U_0 и ΔU невелики и полимеры имеют большие кинетическую и термодинамическую гибкости.
- Пример:
Полихлоропрен

- 3.Полярные группы взаимно компенсируют электрические поля в результате своего расположения. Суммарный дипольный момент макромолекулы равен нулю. Значения U_0 и ΔU низкие, полимеры имеют большие кинетическую и термодинамическую гибкости.

- Пример:

Политетрафторэтилен $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$

.

- **Гетероцепные полимеры**

- У гетероцепных полимеров вращение возможно вокруг связей **C–O**, **C–N**, **Si–O**, **C–C**.
- Значения U_0 для этих связей невелики и цепи обладают достаточной кинетической гибкостью.
- Примеры: *полиэфирьы, полиамиды, полиуретаны, силоксановые каучуки.*

- Однако гибкость гетероцепных полимеров может ограничиваться межмолекулярными взаимодействиями за счет образования **H-связей** (например, у *целлюлозы, полиамидов*).
- *Целлюлоза (Цл)* является одним из **жесткоцепных полимеров**. У нее содержится большое количество полярных групп (**-ОН**) и поэтому для целлюлозы характерны внутри- и межмолекулярные взаимодействия и высокие значения U_0 и малая **КГ** гибкость.

Факторы, влияющие на КГ

- 1. Молекулярная масса полимера (M_n)
- Увеличение молекулярной массы повышает свернутость цепи. Поэтому длинные макромолекулы обладают большей кинетической гибкостью по сравнению с короткими макромолекулами.
- По мере увеличения M_n возрастает число конформаций, которое может принимать макромолекула, гибкость цепей увеличивается. Даже при больших ΔU_0 жесткие цепи могут иметь свернутую форму.

- **2. Густота пространственной сетки**
- Чем больше химических связей между макромолекулами, тем меньше гибкость цепей, т.е. с увеличением густоты пространственной сетки гибкость уменьшается.
- При малом числе связей (2-3% S) гибкость вулканизированного каучука приблизительно равна гибкости невулканизированного.
- С увеличением числа поперечных связей уменьшается **K_г** (эбонит – каучук с 30% S).

- **3. Влияние размера и количества заместителей**
- Увеличение числа полярных и больших по размеру заместителей снижает подвижность звеньев макромолекулы и уменьшает кинетическую гибкость.
- Пример: снижение гибкости макромолекул *сополимера бутадиена и стирола* при увеличении содержания громоздких фенильных заместителей в цепи.

- ПС при комнатных T не изменяет конформаций, т.е. является жестким полимером.
- Если при одном атоме углерода в основной цепи полимера имеются два заместителя (например, $-\text{OCH}_3$ и $-\text{CH}_3$ в звеньях ПММА), то макромолекула становится кинетически жесткой.

• 4. Температура

- С повышением температуры возрастает кинетическая энергия макромолекулы.
- Пока величина кинетической энергии меньше U_0 , цепи совершают крутильные колебания. Когда кинетическая энергия макромолекулы становится равной или превышает величину U_0 , звенья начинают вращаться.
- С повышением температуры величина U_0 мало изменяется, а скорость поворота звеньев увеличивается и кинетическая гибкость возрастает.
- Пример: ПС при 100°C – гибкий полимер.

Физические и фазовые состояния полимеров

- Для понимания многих технологических процессов переработки полимеров и физико-химических процессов, происходящих при эксплуатации полимерных изделий, необходимо рассмотреть современные взгляды на агрегатные и фазовые состояния полимеров, фазовые переходы, особенности упорядоченности полимеров, механизм, кинетику и термодинамику их кристаллизации, соотношение плотности упаковки макромолекул и свободного объема.

Агрегатные и фазовые состояния веществ

- Различают агрегатные и фазовые состояния веществ.
- Вещество может находиться в трех *агрегатных* состояниях: ***газообразном, жидком и твердом.***
- Эти состояния отличаются друг от друга характером движения молекул или атомов и плотностью их упаковки.
- Для ***газообразного агрегатного состояния*** вещества характерно поступательное, вращательное и колебательное движение молекул.

- При температурах, значительно превышающих критическую, расстояния между молекулами в газе достаточно велики, т. е. плотность упаковки молекул мала.
- Для ***твёрдого агрегатного состояния*** характерны небольшие расстояния между молекулами (высокая плотность упаковки).
- Поступательное движение молекул практически отсутствует.
- Молекулы или группы атомов колеблются около неподвижных центров равновесия с частотой порядка 10^{13} - 10^{14} колебаний в

- Малой подвижностью молекул или атомов объясняется сопротивление твердого тела изменению формы - его твердость.
- ***Жидкое агрегатное состояние*** занимает промежуточное положение между газообразным и твердым.
- Жидкости по характеру движения молекул приближаются к газам, а по плотности упаковки - к твердым телам.
- Обладая значительной подвижностью, молекулы жидкости легко перемещаются, их центры равновесия непрерывно изменяют положение.

- Жидкость легко меняет форму и течет под влиянием небольших напряжений.
- Плотность упаковки молекул в жидком и твердом состояниях примерно одинакова и резко отличается от плотности упаковки газов.
- Плотность упаковки молекул - это основной признак, приближающий жидкость к твердому телу и резко отличающий ее от газа. Для жидкости характерно сильное взаимодействие между молекулами.

- Существует термодинамическое и структурное понимание термина «фаза».
- В термодинамике фазой называется совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, отделенных от других частей поверхностью раздела и отличающихся от них составом и термодинамическими свойствами, не зависящими от массы.
- Фаза должна обладать достаточно большой, чтобы можно было говорить о давлении, температуре и других ее свойствах.

- С точки зрения структуры фазы различаются порядком во взаимном расположении молекул.
- В зависимости от этого порядка различают *три фазовых состояния:*
кристаллическое,
- ***Жидкое,***
- ***газообразное.***

- ***Кристаллическое фазовое состояние*** характеризуется наличием трехмерного дальнего порядка в расположении атомов или молекул.
- ***Дальним порядком*** называется порядок, соблюдающийся на расстояниях, превышающих размеры молекул в сотни и тысячи раз, причем порядок может существовать в одном, двух или трех измерениях.

.

- Дальний порядок в одном измерении имеет идеальная молекулярная цепь полимера, в которой закономерно повторяется одно и то же звено. Кристаллы представляют собой структуры с дальним порядком в трех измерениях (идеальная кристаллическая решетка).
- ***Жидкое фазовое состояние*** характеризуется отсутствием кристаллической решетки; его часто называют *аморфным*.

- В аморфном состоянии плотность упаковки молекул или атомов примерно такая же, как и в кристаллическом.
- Молекулы или атомы вплотную прилегают друг к другу, и произвольное их расположение невозможно.
- В аморфном состоянии наблюдается ближний порядок, который соблюдается на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул.
- Вблизи данной молекулы существует определенный порядок, а на небольшом расстоянии от нее этот порядок уже отсутствует.

- Ближний порядок в жидкостях обнаруживается рентгенографически и проявляется во флуктуациях плотности (отклонения плотности от среднего значения), образовании упорядоченных групп молекул, ассоциатов.
- В жидком фазовом состоянии находятся все вещества при температурах выше их температуры плавления и все твердые аморфные вещества (например, обыкновенное *силикатное стекло*, *канифоль* и др.).

- Поскольку силикатное стекло не имеет кристаллической решетки, принято все твердые аморфные тела называть ***стеклообразными*** или ***стеклами***.
- Как стеклообразные, так и кристаллические тела находятся в твердом агрегатном состоянии и сильно не различаются по подвижности молекул.

- ***Вывод:***

- 1. Газообразные агрегатное и фазовое состояния практически совпадают.

- 2. Твердому агрегатному состоянию могут соответствовать два фазовых состояния:

- ✓ **кристаллическое,**

- ✓ **аморфное (стеклообразное).**

- 3. Жидкому фазовому состоянию могут отвечать два агрегатных состояния:

- ✓ **твердое (стеклообразное),**

- ✓ **жидкое (выше температуры плавления).**

- **Фазовый переход** – это переход из одного фазового состояния в другое, т. е. переход, связанный с изменением взаимного расположения молекул и термодинамических свойств вещества.
- Различают *фазовые переходы первого и второго рода*. Рассмотрим это на примере однокомпонентных систем.
- **Фазовым переходом первого рода** называется переход, сопровождающийся изменением внутренней энергии, объема, энтропии и тепловым эффектом.
- К таким переходам относятся *процессы кристаллизации, плавления, конденсации, возгонки*.

- **Фазовым переходом первого рода** называется переход, сопровождающийся изменением внутренней энергии, объема, энтропии и тепловым эффектом.
- К фазовым переходам первого рода относятся процессы:
 - ✓ *кристаллизация,*
 - ✓ *плавление,*
 - ✓ *конденсация,*
 - ✓ *возгонка.*

- **Фазовым переходом второго рода** называется переход, который сопровождается непрерывным изменением внутренней энергии, энтальпии, объема и энтропии, т. е. теплота не выделяется и не поглощается.
- Следовательно, скачкообразно изменяются теплоемкость вещества, его термический коэффициент объемного расширения и изотермическая сжимаемость.
- Пример: - переход жидкого гелия I в жидкий гелий II.