

ГИБКОСТЬ ЦЕПИ ПОЛИМЕРОВ

Гибкость цепи - одна из важнейших характеристик полимера, определяющих его основные макроскопические свойства.

Гибкость цепи -это способность ее изменять форму под влиянием теплового движения звеньев или внешнего поля, в которое полимер помещен. Это свойство макромолекул связано с *внутренним вращением* отдельных частей молекулы относительно друг друга, которое мы рассмотрим вначале на примере простых органических соединений.

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ

Молекула любого вещества характеризуется определенным пространственным расположением атомов и наличием определенных связей между ними. Это обуславливает химическое строение (структуру, *конфигурацию*) молекулы.

В соединениях с двойной связью атомы углерода могут иметь различные заместители. Отсюда следует, что для производных этилена возможна **пространственная изомерия** (стереоизомерия), обусловленная различным расположением заместителей относительно двойной связи. Этот вид пространственной изомерии получил название **цис-транс-изомерии**.

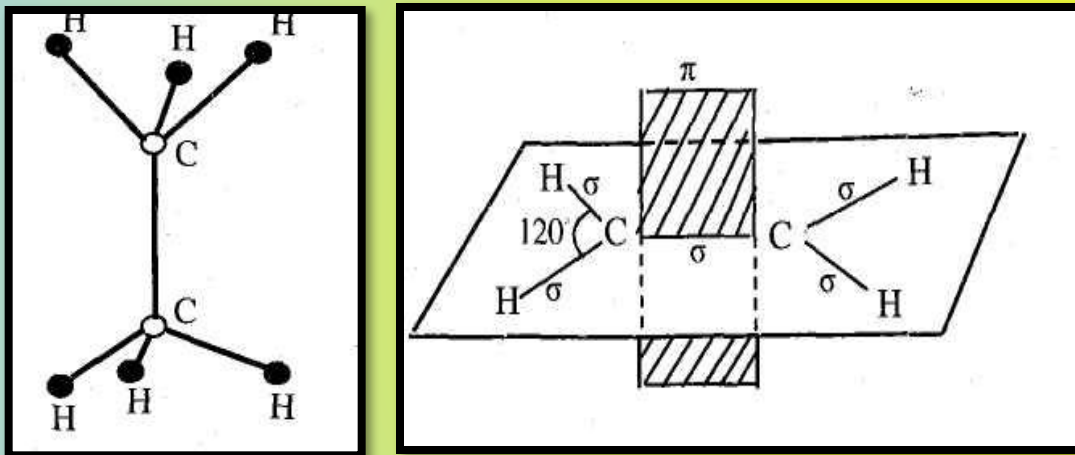


Рис. 1. Модели молекул этана (а) и этилена (б).

В отличие от соединений с двойными связями у насыщенных соединений даже с разными заместителями у одного атома углерода *цис*- и *транс*-изомеров в большинстве случаев не обнаружено. Отсутствие стереоизомеров объясняется очень быстро происходящим вращением одних групп молекулы относительно других. Этот вид движения одной части молекулы относительно другой получил название **внутреннего вращения**.

При тепловом движении непрерывно изменяется пространственное расположение атомов. Каждому положению атомов соответствует определенное значение потенциальной энергии молекулы, которая определяется взаимодействиями между атомами, электронами, ядрами и т. д. При повороте группы CH_3 молекулы этана вокруг линии, соединяющей атомы углерода, изменяется потенциальная энергия U , т. е. $U = f(\varphi)$, где φ - угол поворота.

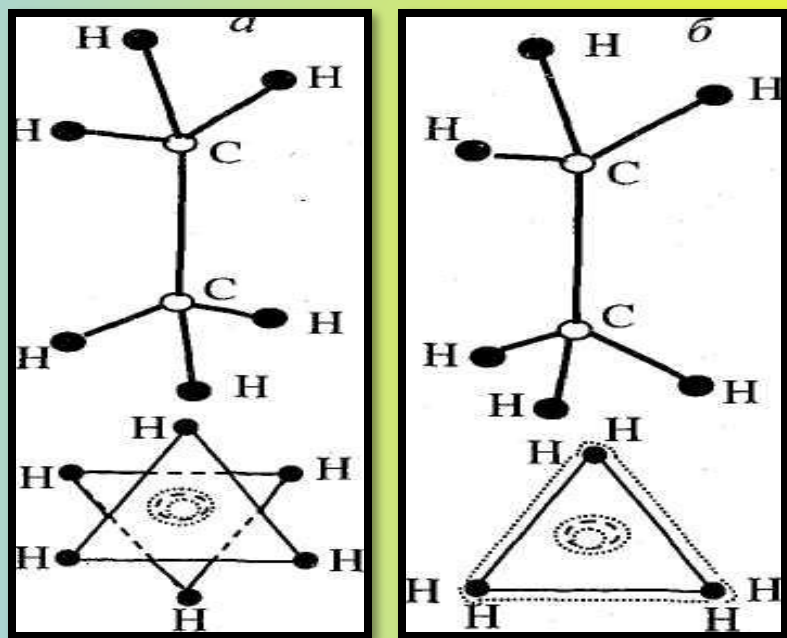


Рис. 2. Пространственное расположение атомов водорода в молекуле этана (внизу показаны проекции молекулы): а – транс - положение; б – цис - положение.

Самым невыгодным является положение, при котором атомы водорода двух метильных групп располагаются точно друг над другом так, как это показано на рис. 2.б, потому что в этом случае между ними проявляются силы отталкивания, стремящиеся перевести эти атомы в наиболее энергетически выгодное, устойчивое положение, изображенное на рис. 2.а.

Если принять потенциальную энергию молекулы при расположении как на рис. 2.а, равной 0, то потенциальная энергия модели, приведенной на рис. 2.б, имеет максимальное значение.

Зависимость потенциальной энергии молекулы от угла поворота φ метильной группы представлена на рис. 3. для молекул с меньшей степенью симметрии по сравнению с

молекулой этана кривая приобретает более сложную форму рис.4. На этой кривой имеется три минимума, соответствующие значениям φ , равным 0, 120 и 240 градусам. На рис.5 показаны формы соответствующие этим минимумам энергии. Самый глубокий минимум относится к плоской транс-форме, два других минимума к скошенным или гош-формам. Энергии гош-форм одинаковы и превышают энергию транс-формы

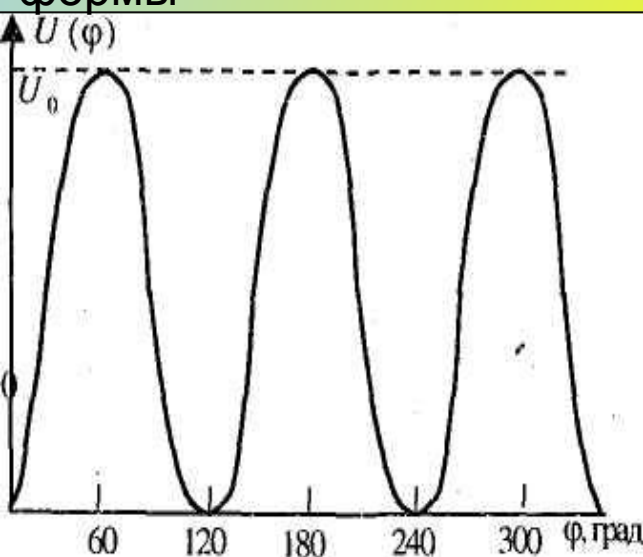


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от угла поворота метильной группы.

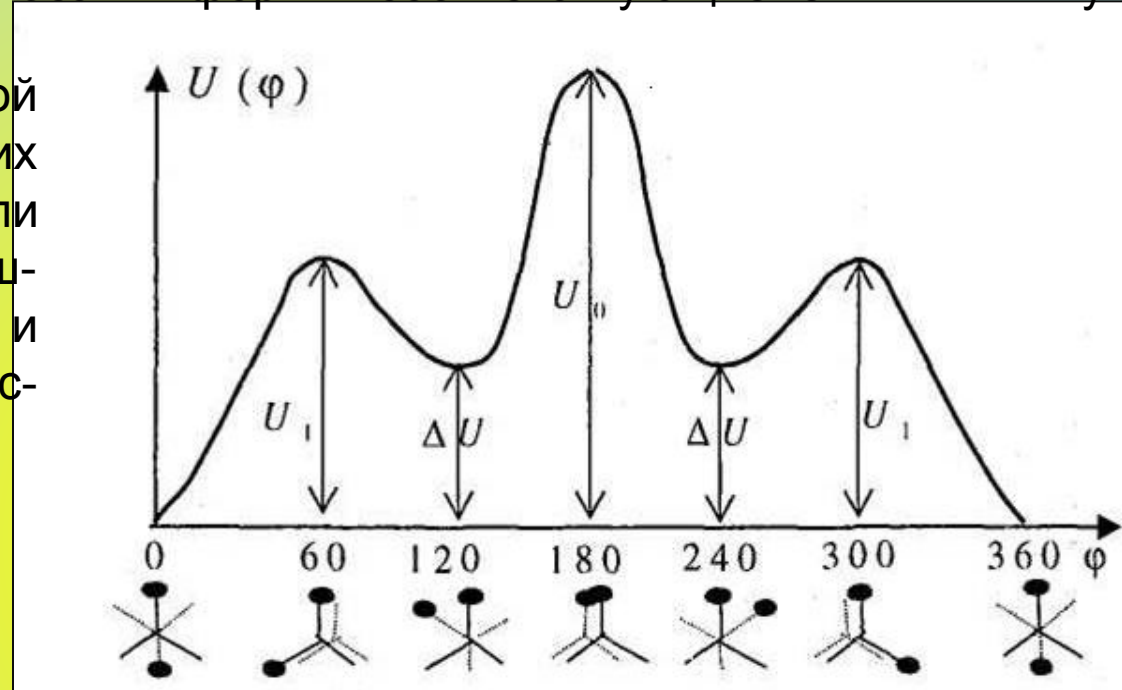


Рис.4.Зависимость потенциальной Энергии молекулы 1,2-дихлорэтана или n-бутана от угла поворота метильной группы

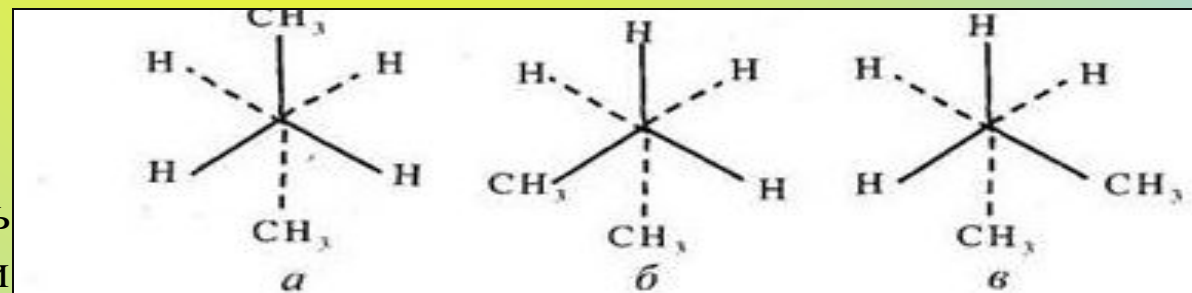


Рис. 5. Поворотные изомеры n-бутана а)-транс, б),в)-гош изомеры.

Энергия, необходимая для перехода молекулы из положения с минимальным значением потенциальной энергии в положение, соответствующее ее максимальному значению, называется **потенциальным или активационным барьером вращения.**

Переход же из наиболее выгодного положения («потенциальная яма») в наименее выгодное положение («горб») возможен только в том случае, когда кинетическая энергия молекулы превышает потенциальный барьер. При небольшом запасе кинетической энергии группы молекулы не могут выйти из положений, соответствующих минимуму потенциальной энергии (они как бы задерживаются в этих положениях). В этом случае вращения не происходит, группы только колеблются относительно положений с минимальным значением энергии. Такое явление получило название **заторможенного или ограниченного внутреннего вращения.**

Представление о внутреннем вращении макромолекул полимеров впервые было введено Куном, Марком и Гутом, которые предположили возможность свободного вращения звеньев цепи относительно друг друга. 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. Предположим, что валентные углы в такой цепи не фиксированы и вращение вокруг C -связей является свободным. Такая модельная цепь называется **свободно сочлененной.**

Такая цепь может принимать любые конформации, т. е. является предельно гибкой (рис. 6). В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину и вращение звеньев происходит без изменения валентного угла так, как это показано на рис. 7. Поэтому в реальной цепи звенья располагаются не произвольно, а положение каждого последующего звена оказывается зависимым от положения предыдущего. Даже если предположить наличие свободного вращения, такая цепь принимает меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная цепь, но она также способна сильно изгибаться. Внутреннее вращение в молекулах полимеров заторможено вследствие взаимодействия химически не связанных между собой атомов. Это может быть взаимодействие между атомами одной и той же цепи (*внутримолекулярное взаимодействие*) и между атомами звеньев соседних цепей (*межмолекулярное взаимодействие*).

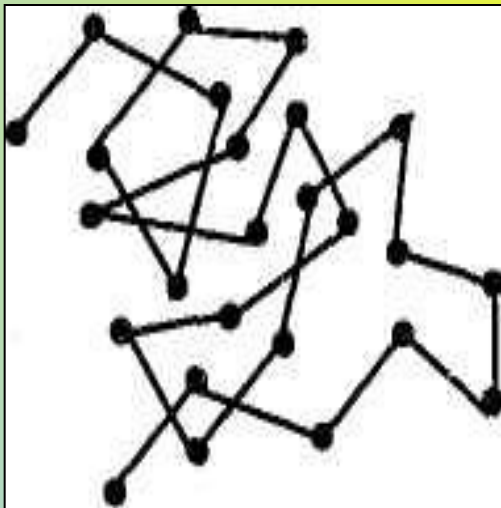


Рис. 6. Конформация свободно сочлененной цепи

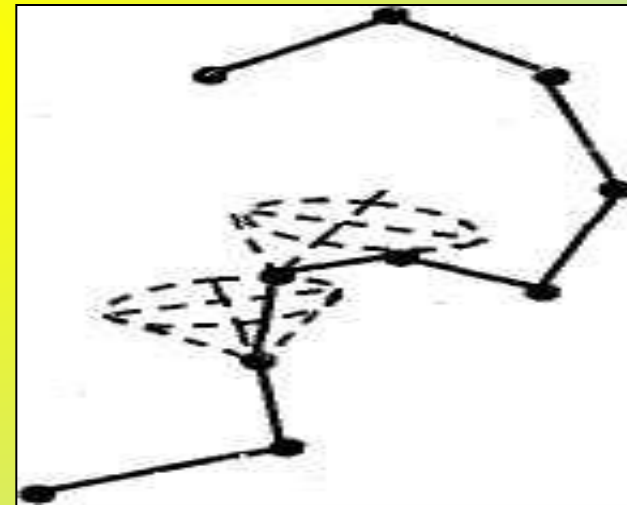


Рис. 7. Конформация цепи с фиксированными валентными углами

Различают два вида внутримолекулярного взаимодействия:

взаимодействие ближнего порядка, т. е. взаимодействие атома и групп атомов, расстояния между которыми малы, например, между атомами соседних звеньев;

взаимодействие дальнего порядка, т. е. взаимодействие между атомами или атомными группировками звеньев, расположенных в цепи на значительных расстояниях друг от друга. Оно проявляется в том случае, когда длинная цепь свернута. Тогда звенья, разделенные большими отрезками цепи, могут случайно сблизиться, и между ними может возникнуть притяжение или отталкивание.

Повороты звеньев и переход их от расположения, соответствующего одному минимуму энергии, к расположению, соответствующему другому минимуму энергии, могут происходить только при наличии необходимого запаса энергии. Если макромолекула не обладает необходимым запасом энергии, то поворотов звеньев не происходит, а наблюдается своеобразное тепловое движение звеньев, проявляющееся в их *крутильных колебаниях* относительно положения с минимальной энергией. Чем интенсивнее эти колебания, тем молекула более гибка. Таким образом, реальная цепь полимера вследствие внутримолекулярного взаимодействия принимает меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная цепь.

Полимеры, у которых наблюдаются достаточно интенсивные крутильные колебания, называются *гибкоцепными*, а полимеры, у которых повороты одной части цепи относительно другой затруднены, - *жесткоцепными*.

КОНФИГУРАЦИЯ И КОНФОРМАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Конфигурация- строго определенное пространственное расположение молекул в атоме не изменяющееся в процессе теплового движения(цис-, транс- изомеры).

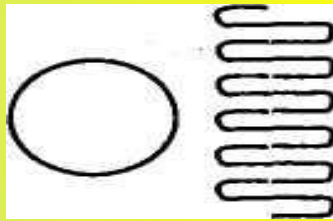
Изменение формы молекул под влиянием теплового движения или под действием внешнего поля, не сопровождающееся разрывом химических связей, называется *конформационным превращением*.

Формы молекул, переходящие друг в друга без разрыва химических связей, называются *конформациями*.



а

б



в

г

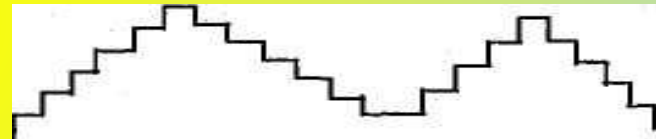


Рис.8. Конформации макромолекул

Рис. 9. Конформация цепи типа :«коленчатый вал».

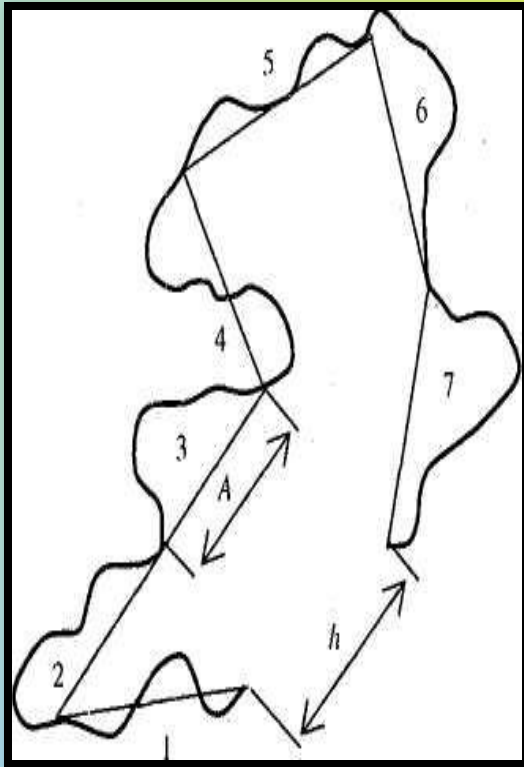
а - макромолекулярный клубок;
б —вытянутая жесткая палочка;
в-глобула; г-складчатая конформация.

конформация вытянутой жесткой палочки (или стержня);
конформация спирали, характерная для белков и нуклеиновых кислот;
конформация глобулы, т. е. очень компактной сферической частицы;
складчатая конформация, характерная для многих кристаллических полимеров;

конформация «коленчатого вала», или «кривошипа».

РАЗМЕРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ

Каждая конформация макромолекулы имеет определенные размеры. Теоретический расчет размеров макромолекул был впервые сделан для свободно сочлененной цепи, которая под влиянием теплового движения может свертываться в клубок. Расстояние между концами такого макромолекулярного клубка обозначается h или g . Очевидно, оно может изменяться от 0 до $h = L$ (L - длина полностью развернутой цепи). Для расчета промежуточных значений h используют аппарат статистической физики, что правомочно, так как в одной цепи имеется очень большое число звеньев.



Статистический элемент, или отрезок цепи, длиной A , положение которого не зависит от положения соседних отрезков, называется **термодинамическим сегментом или сегментом Куна**. Каждый сегмент состоит из 5 повторяющихся звеньев, следовательно, число сегментов N связано со степенью полимеризации P соотношением

$$N = P/s$$

Длина максимально вытянутой цепи без нарушения валентных углов называется **контурной или гидродинамической длиной цепи L** . Она связана с длиной сегмента A соотношением

$$L = AN$$

Число конформаций, которые может принять цепь, или термодинамическая вероятность существования цепи W , выражается формулой Гаусса:

$$W(h) = \left(\frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{3/2} 4\pi^{3h^2/2NA^2} h^2$$

w 

Рис. 10. Кривая распределения молекул по расстояниям между их концами.

Графически уравнение (2.3) выражается кривой, представленной на рис. 2.14. Из рисунка видно, что предельно вытянутое состояние ($h=L$) и предельно свернутое состояние ($h=0$) характеризуются не большими значениями W , т. е. эти состояния мало вероятны. Наиболее вероятным является расстояние h_m , соответствующее максимальному значению W . Е

Если бы можно было в данный момент видеть все молекулы, то мы бы обнаружили, что их подавляющее число находится в конформациях, соответствующих h_m и только немногие находятся в конформациях с $h=0$ или L . Расстояние h_m соответствующее максимуму на кривой, называется **наивероятнейшим расстоянием между концами цепей**, и оно может быть рассчитано из условия максимума, для чего следует приравнять производную dW/dh нулю. При этом для цепи со свободным вращением получим:

$$h_m^2 = 2/3 \cdot NA^2$$

Можно рассчитать средне квадратичное расстояние:

$$(\overline{h_{cb}^2})^{1/2} = N^{1/2} A$$

размер макромолекул оценивают среднеквадратичным расстоянием между ее концами.

Отношение гидродинамической длины цепи к среднеквадратичному расстоянию между ее концами характеризует степень свернутости цепи:

$$\frac{L}{(\overline{h_{na}^2})^{1/2}} = \frac{NA}{A\sqrt{N}} = \sqrt{N}$$

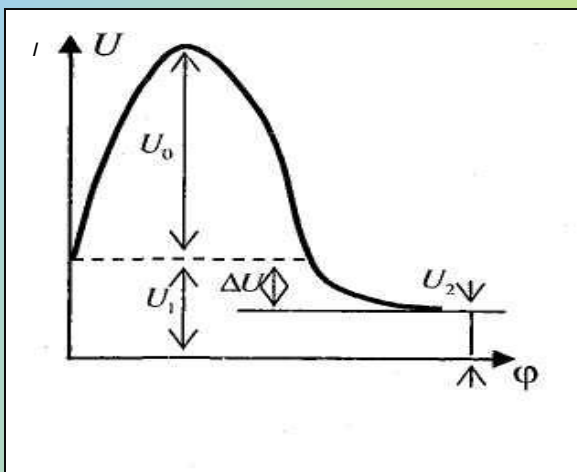
Размер макромолекул оценивают также величиной среднего *радиуса инерции*, или *радиуса вращения* R^2 . Это средний квадрат расстояний всех элементов свернутой цепи от ее центра тяжести. Для гауссовых клубков.

$$(R^2)^{1/2} = 1 / 6 (h_{\tilde{n}\hat{a}}^2)^{1/2}$$

$$h_{\tilde{n}\hat{a}}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}$$

Где n — число связей в основной цепи макромолекулы; θ - угол, дополняющий валентный до 180° ; l - длина связи.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ ЦЕПИ



Термодинамическая гибкость - это способность цепи изгибаться под влиянием теплового движения. Подобно способности веществ вступать в химические реакции, она определяется разностью энергий двух состояний, например разностью ΔU .

Кинетическая гибкость цепи отражает скорость перехода цепи из одного энергетического состояния в другое и, подобно скорости химической реакции, определяется энергией активации, т. е. величиной потенциального, или активационного, барьера U_0 . Наглядно это представлено на рис. 11.

Рис.11. Энергия активации вращения.

Термодинамическая гибкость называется *равновесной*. Она реализуется в очень разбавленных растворах, в которых цепи находятся в изолированном состоянии, при отсутствии каких-либо внешних воздействий. Термодинамическая гибкость связана с размерами макромолекулы, рассчитываемыми для цепи со свободным вращением .

$$h_{\delta}^2 = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}$$

где $\cos \varphi$ - средний косинус угла заторможенного вращения.

Отношение среднеквадратичных расстояний между концами реальной цепи и цепи со свободным вращением обозначается буквой σ

$$\sigma \equiv \left(\frac{h_{\delta}^2}{h_{\hat{a}}^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \right)^{1/2}$$

Термодинамическая гибкость цепи зависит от химического строения основной цепи , от природы и размера заместителей включенных в макромолекулу.

Кинетическая гибкость и факторы, ее определяющие

Кинетическая гибкость цепи проявляется в любых внешних полях. В зависимости от соотношения энергии поля и энергии активационного барьера вращения цепь полимера может под влиянием приложенного поля в той или иной степени разворачиваться, т. е. проявлять кинетическую гибкость. Она зависит от величины потенциального барьера, молекулярной массы и степени сетчатости полимера и температуры.

Потенциальный барьер вращения определяется взаимодействием атомов и атомных группировок соседних звеньев и зависит от полярности заместителей.

Кинетическая гибкость цепи оценивается величиной *кинетического сегмента*, т. е. наименьшего отрезка цепи, который уже проявляет кинетическую гибкость. Кинетический сегмент может быть определен при исследовании полимеров во внешних полях.

Наиболее гибкоцепные полимеры характеризуются малыми величинами термодинамических и кинетических сегментов, а у наиболее жесткоцепных - оба эти параметра велики.

Молекулярная масса полимера не оказывает влияния на величину потенциального барьера, так как последний определяется только взаимодействием соседних звеньев. Поэтому все полимеры одного и того же гомологического ряда имеют одинаковый потенциальный барьер вращения. Но степень свернутости цепи тем выше, чем больше молекулярная масса полимера.

Температура. На внутри- и межмолекулярные взаимодействия изменение температуры оказывает сравнительно небольшое влияние. Единственный вид взаимодействия, который зависит от температуры, - это диполь-дипольное, или ориентационное, взаимодействие. Поэтому изменение температуры практически не сказывается ни на величине потенциального барьера вращения U_0 , ни на величине ΔU . Но с повышением температуры возрастает кинетическая энергия молекулы, и появляется большая возможность преодоления потенциального барьера; скорость поворотов звеньев и интенсивность их крутильных колебаний возрастают, увеличивается кинетическая гибкость.

Спасибо за внимание.