Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений
имени Медведева С.С.

ассистент, к.х.н., Малахова Юлия Николаевна

Практическое занятие (семинар) 3

Физико-химия полимеров и их растворов

Для 4 курса групп ХЕБО-01-13, ХЕБО-02-13, ХХБО-01-13

Москва, 2017

Содержание:

1. Конформация макромолекулы.
2. Фрактальная природа полимерной конформации.

Все характеристики макромолекулы, рассмотренные выше: химический состав полимера, молекулярно-массовые характеристики, конфигурация, архитектура цепи – фиксируются в процессе синтеза и не могут быть изменены без протекания химической реакции. Однако, после полимеризации каждая единичная молекула полимера может находиться в различных конформациях.

Конформация макромолекулы – это пространственное расположение атомов и атомных групп, которое может непрерывным или дискретным образом меняться под действием теплового движения или внешних сил (физических полей).

Число возможных форм велико, поэтому для макромолекул характерен большой набор конформаций. Изменение конформаций происходит из-за вращения групп атомов друг относительно друга под действием флуктуаций энергии.

Например, пусть в молекуле ПЭ с ММ ≈ 280 000 число связей С–С составляет 20 000, а расстояние между соседними атомами углерода l = 1.54 ± 0.05 Å с учетом флуктуаций, не влияющих на конформацию цепи. Тогда длина такой макромолекулы будет равна l_0 = 20 000·1.54 Å = 30 800 Å, причем l_0 является <u>контурной длиной цепи</u> (т.е. без учета углов, φ=180˚).

Состояние, когда молекула полностью выпрямлена, является крайне энергетически невыгодным, поэтому в действительности макромолекула сворачивается, получаем аппроксимацию к цилиндру.

При этом возможно вращение вокруг связей по образующим конуса с углом при вершине 109˚28´. Однако, движение ограничено, т.к. повернуть целый хвост за счет теплового движения трудно.

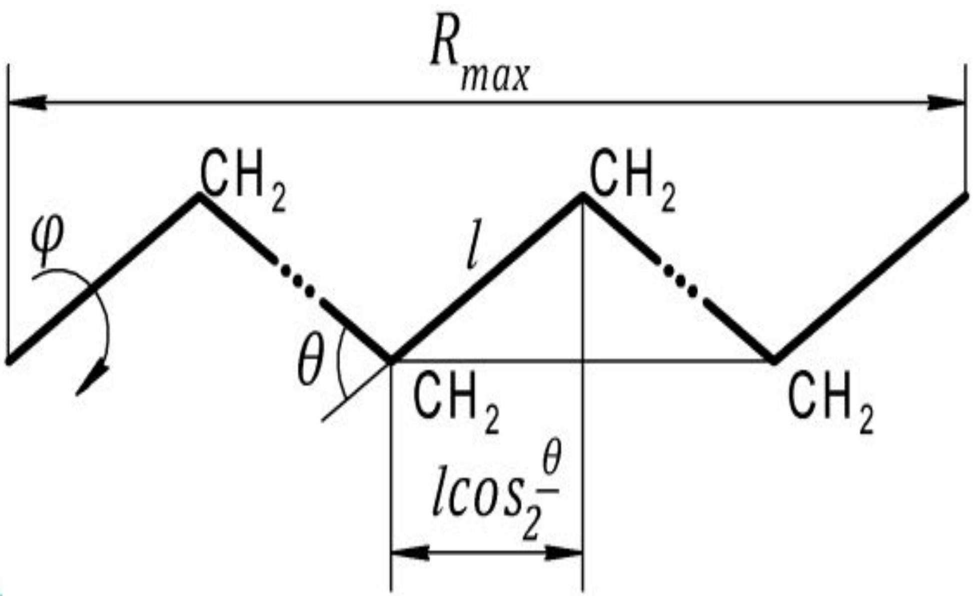
Поэтому получаем для данной молекулы конформацию транс-зигзаг, в которой все связи находятся в одной плоскости. Угол между соседними связями – валентный угол – $\theta = 68°$, поскольку атомы углерода находятся в sp^3-гибридизациии.

Максимальная длина макромолекулы реализуется в вытянутой конформации транс-зигзаг, где n – число связей между атомами основной цепи.

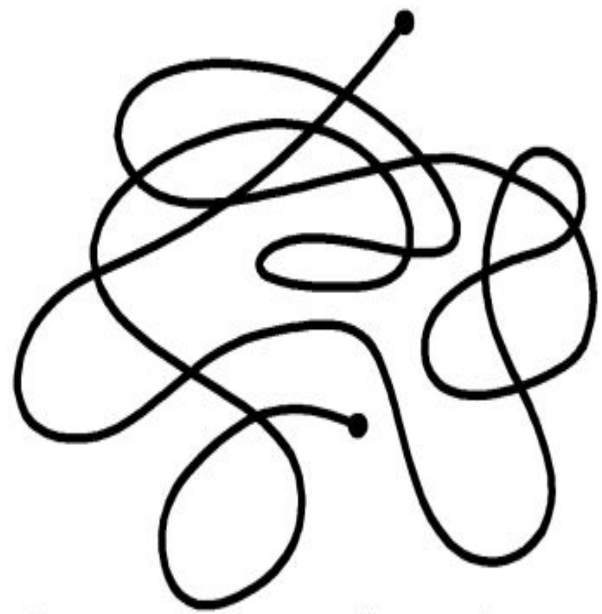
$$R_{\max} = nl \cos\frac{\theta}{2}$$

Получаем макромолекулу с длиной R_{max} = 25 300 Å. Далее макромолекула сворачивается, принимая клубкообразную форму, для макромолекулы ПЭ характерен клубок диаметром $d \approx 5$ Å.

Сопоставив величины $d \approx 5$ Å и $l_0 = 30\,800$ Å заключаем, что необходимы очень большие силы, чтобы вытянуть макромолекулу до такого состояния. Это может реализоваться при воздействии внешних сил и в процессе кристаллизации. Таким образом, более вероятным состоянием является клубок.



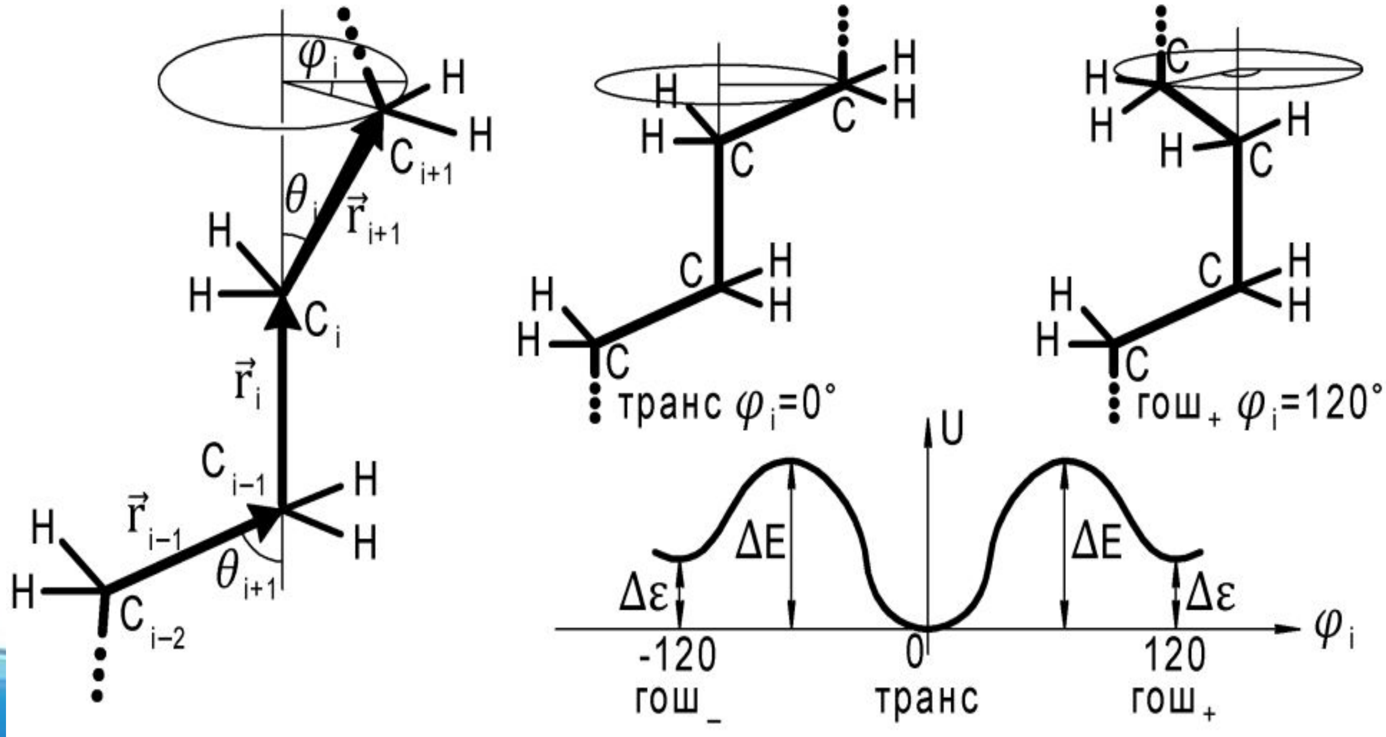
Вытянутая конформация транс-зиг-заг



Статистический клубок

Гибкость цепи определяется <u>торсионным углом</u> φ. Для описания изменения торсионного угла рассмотрим плоскость, образованную тремя соседними атомами C_{i-2}, C_{i-1} и C_i.

Торсионные углы: транс- и гош-конформации



Вектор связи между атомами C_{i-1} и C_i определяет ось вращения для вектора связи между атомами C_i и C_{i+1} при постоянном валентном угле θ_i.

При нулевом значении торсионного угла реализуется транс-состояние, векторы $\vec{r}_{i+1}$ и $\vec{r}_{i-1}$ коллинеарны. Транс-состояние соответствует самой энергетически выгодной конформации для последовательно соединенных CH_2-групп. Изменение энергии U происходит вследствие изменения расстояния и взаимодействия между атомами углерода и водорода в данной последовательности из четырех CH_2-групп.

Вторичные минимумы энергии при торсионных углах $\varphi_i = \pm 120°$ соответствуют гош$_+$ и гош$_-$-состояниям. Разница между транс- и гош-энергетическими минимумами $\Delta\varepsilon$ определяет возможность существования гош-конформации в состоянии термического равновесия.

Для полиэтилена при комнатной температуре $\Delta\varepsilon \approx 0.8kT$. Энергетический барьер ΔE определяет динамику конформационных перестроений.

Фрактальная природа полимерной конформации

Особым свойством полимерной конформации является самоподобие в широком интервале масштабов длин.

Фрактал – сложная структура, обладающая свойством самоподобия, то есть составленная из множества частей, каждая из которых подобна целому. Фрактал может иметь дробную метрическую размерность.

Поясним введенные выше понятия на примере известных объектов. Пусть твердый шар имеет радиус R, тогда его объем

$$V = \frac{4\pi}{3} R^3 \approx R^3 \sim \text{массе}$$

Знак приблизительно равно "≈" здесь означает пропорциональность через безразмерный коэффициент. Знак пропорциональность "~" здесь подразумевает наличие константы, обладающей размерностью и физическим смыслом. Причем в данном случае пропорциональность означает, что при увеличении радиуса шара в 2 раза, его масса увеличится в $2^3 = 8$ раз. Показатель степени данной функции является размерностью шара, $d = 3$.

Большинство известных нам объектов трехмерны. Масса малого шара, выделенного в объеме тела, пропорциональна кубу его радиуса.

$$m \sim r^3$$

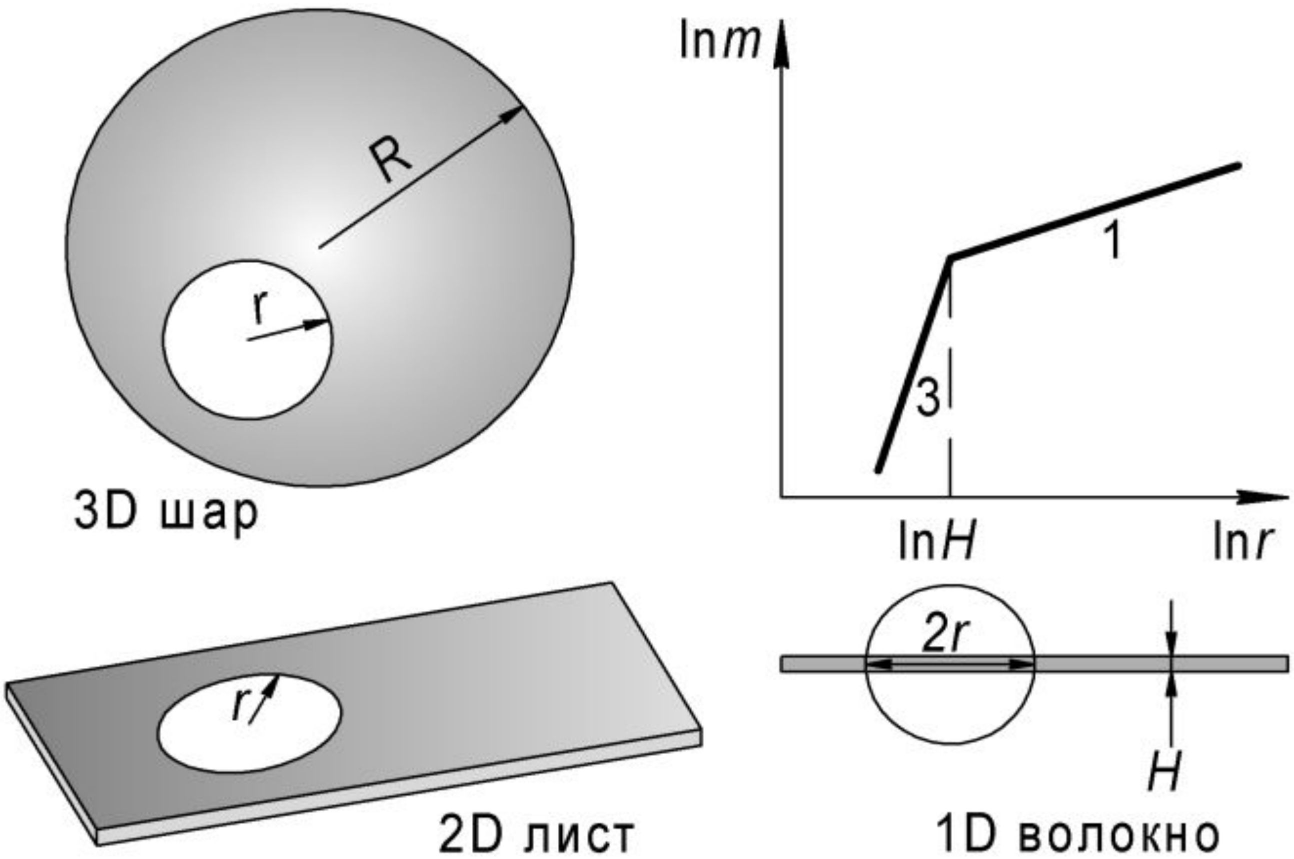
Также для нас привычны размерности $d = 2$ и $d = 1$. Двумерным объектом является, например, лист бумаги с постоянной толщиной и плотностью. Масса круга, вырезанного из листа, пропорциональна квадрату радиуса.

$$m \sim r^2$$

Длинные волокна с постоянным диаметром и плотностью являются условно одномерными объектами, причем масса участка волокна пропорциональна его длине.

$$m \sim r$$

Объекты с различной размерностью и график изменения массы части волокна, ограниченной сферой радиуса r.

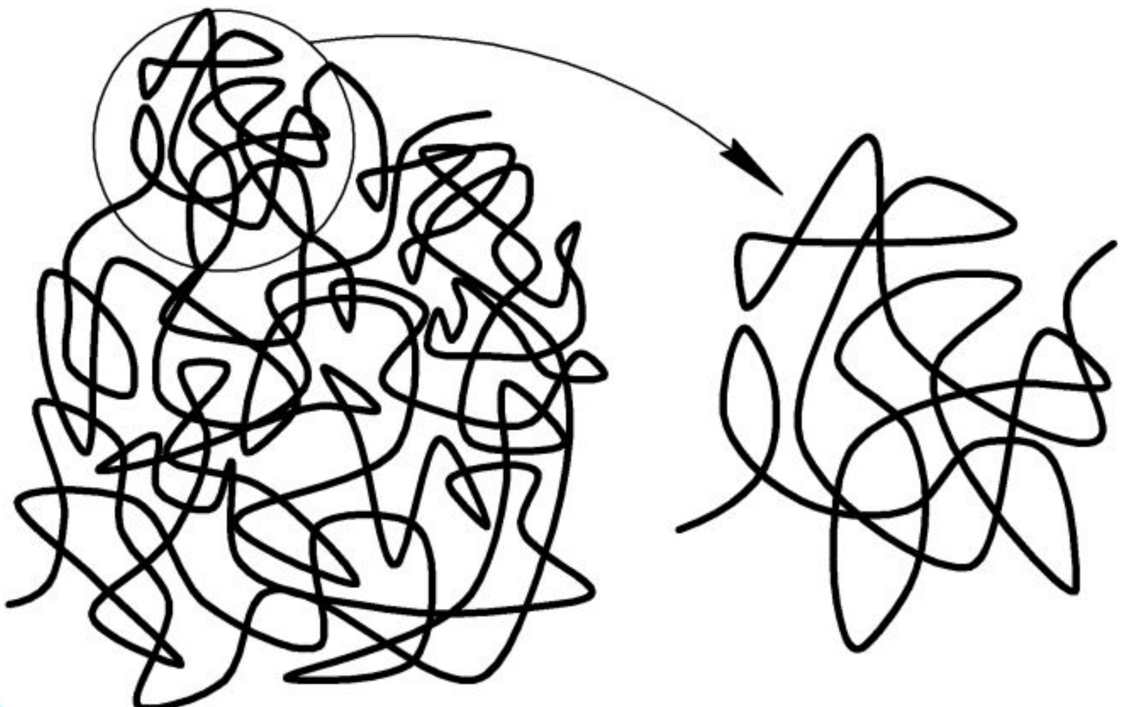


Почему длинные волокна с постоянным диаметром и плотностью являются *условно* одномерными объектами

Для объяснения слова «условно» рассмотрим сферу с радиусом r, описанную вокруг участка волокна. Если радиус сферы много больше диаметра волокна ($r \gg H$, масштаб больших длин), тогда масса участка волокна, ограниченного такой воображаемой сферой, будет пропорциональна радиусу волокна ($m \sim H/2$), и волокно можно считать одномерным объектом. Однако, если радиус сферы будет меньше диаметра волокна ($r \ll$ H, масштаб малых длин), тогда масса участка волокна, ограниченного такой воображаемой сферой, будет пропорциональна кубу радиуса сферы ($m \sim r^3$), и такой участок волокна следует рассматривать как трехмерный объект.

Полимерная цепь, свернутая в гауссов клубок, может рассматриваться как пример нерегулярного фрактала.

Гауссов клубок как пример нерегулярного фрактала



Средний квадрат расстояния между концами цепи для идеальной цепи пропорционально степени полимеризации.

$$n \sim \langle r^2 \rangle$$

Скобки в данном выражении означают, что усреднение проводится по различным возможным конформациям идеальной цепи. Аналогичное соотношение справедливо для участка идеальной цепи из g мономерных звеньев, имеющего размер R.

$$g \sim \langle R^2 \rangle$$

Следовательно, фрактальная размерность идеальной цепи $D = 2$.

Идеальная цепь может считаться самоподобной, поскольку ее участок при увеличении будет похож на целый клубок. В отличие от регулярных фракталов, таких как кривая Коха, сходство не будет очевидным, но проявится при усреднении характерных параметров. Еще одна отличительная особенность полимерных фракталов как реальных систем заключена в том, что самоподобие структуры наблюдается не на всем масштабе длин. Естественными границами служит величина сегмента Куна с одной стороны и размер полимерного клубка с другой. Фрактальная размерность *D* для любого полимера определяется по соотношению числа мономерных звеньев *g* в любой части полимера и среднеквадратичного размера $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ этой части.

$$g = \left(\sqrt{\langle R^2 \rangle} \right)^D$$

Фрактальные размерности полимеров

Тип архитектуры цепи	Взаимодействие	Размерность пространства d	D
Линейный	нет	любое $d > 1$	2
Линейный	близкодействующее отталкивание	$d = 2$	4/3
Линейный	близкодействующее отталкивание	$d = 3$	1.7
Случайно-разветвленный	нет	любое $d > 1$	4
Случайно-разветвленный	близкодействующее отталкивание	$d = 2$	8/5
Случайно-разветвленный	близкодействующее отталкивание	$d = 3$	2.0
Сшитый	слабое отталкивание	$d = 2$	91/48
Сшитый	слабое отталкивание	$d = 3$	2.5