«Физико-химические основы инженерии полимеров и композиционных материалов.».

Лекция 2

- **Особенности структуры полимеров.**
- **Природа высокоэластичности линейных полимеров.**

Мономер, полимерная цепь, мономерное звено, контурная длина цепи, форма и размеры макромолекул

Мономеры – низкомолекулярные соединения, которые в ходе химических реакций способны образовывать полимерные цепи – макромолекулы.

Полимерная цепь – молекула, состоящая из большого числа повторяющихся мономерных звеньев одной природы (гомополимеры) или чередующихся звеньев разной природы (сополимеры), связанных между собой, как правило, ковалентными связями. Число повторяющихся звеньев цепи называется степенью полимеризации (**n**)

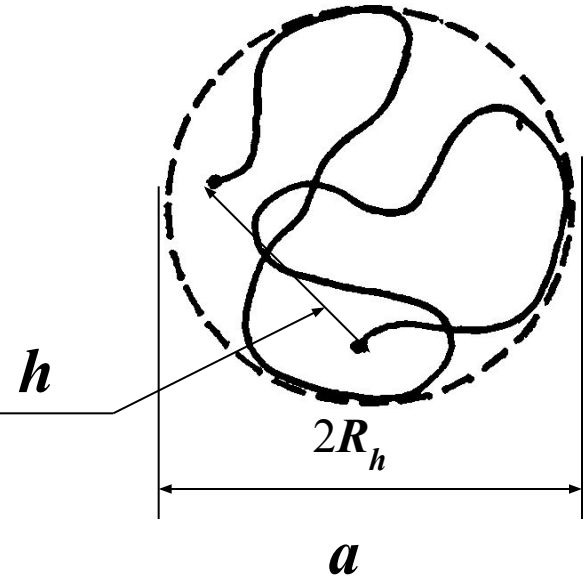
Гомополимер: $(AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA)_{\mathbf{n}}$

Сополимер (статистический): $(AABBBABBAAAABBBBAAAAABB)_{\mathbf{n}}$

Для полимерных цепей линейного строения существует понятие **контурной длины** цепи – расстояние между концами цепи в максимально вытянутом состоянии без искажения валентных углов и длин связей.
В зависимости от того, где находится макромолекула, она может принимать различные формы, которые и определяют ее реальный размер.

Конформации гибких линейных макромолекул

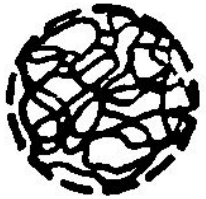
Если макромолекулу поместить в растворитель, в котором взаимодействие между звеньями цепи полностью компенсируется взаимодействием их с молекулами растворителя (Θ-растворитель), то в результате теплового движения она будет непрерывно менять свои конформации (одна из возможных изображена на рис. *а)*. Такое состояние макромолекул называется статистическим клубком т.к. при усреднении по времени среднестатистические характеристики соответствуют наиболее вероятным параметрам – среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$ и среднеквадратичный гидродинамический радиус $\sqrt{\langle R_h^2 \rangle}$.



а

В этом случае величина $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$ и размер клубка пропорциональны корню квадратному из контурной длины макромолекулы.

Если же энергия взаимодействия звеньев между собой больше, чем с молекулами растворителя, макромолекула резко сокращает свой объем, образуя глобулу (рис. *б*).



б

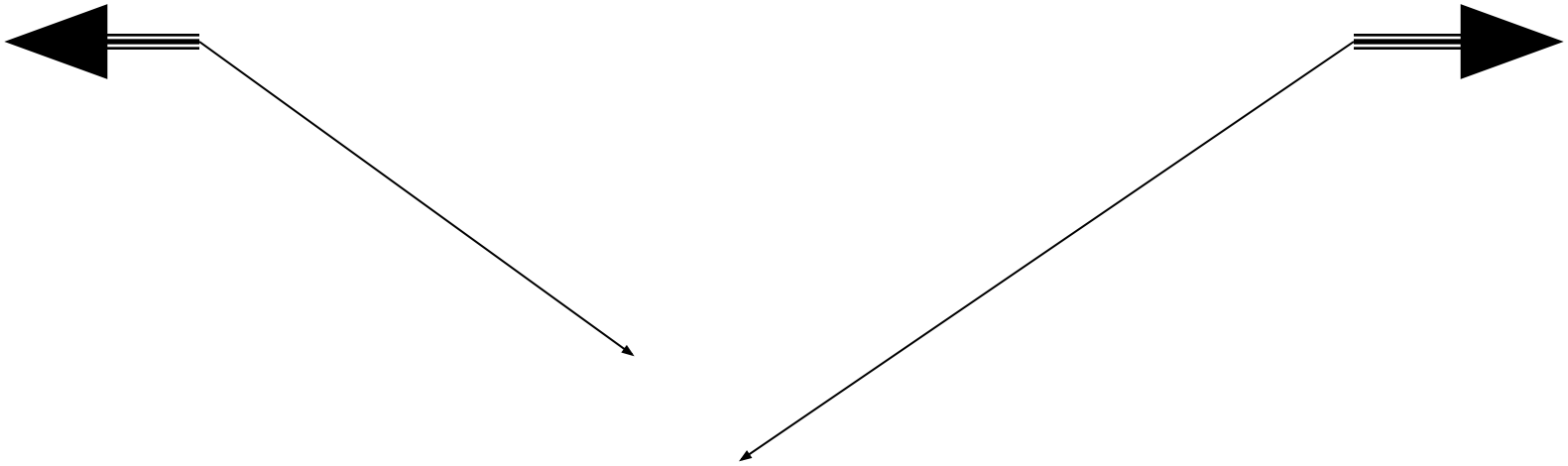
Высокоэластичность – способность материала к большим обратимым деформациям -

принципиальное отличие полимерных материалов (в аморфном состоянии) от всех других видов материалов !

Высокоэластичность имеет энтропийную природу – растяжение полимерной цепи приводит к уменьшению числа возможных ее конформаций, т.е. к понижению термодинамической вероятности, соответственно, энтропии и требует затраты работы для преодоления теплового движения звеньев цепи.

При снятии нагрузки это же тепловое движение возвращает полимерную цепь в исходное состояние статистического клубка.

Аналогично ведут себя газы при сжатии – природа высокоэластичности полимеров и упругости газов принципиально одна и та же.



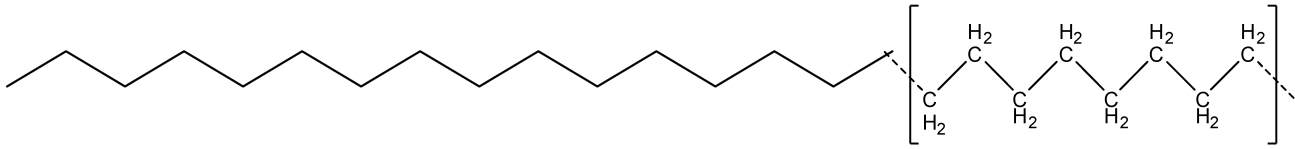
Структурные уровни организации макромолекул

а) Первичный (молекулярный) уровень

Гомополимер:

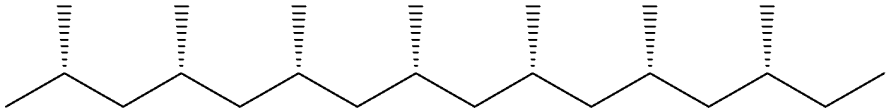
(AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA)**n**

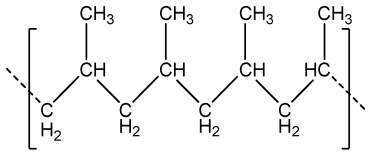
Простейшая цепь
без заместителей (без вариантов)



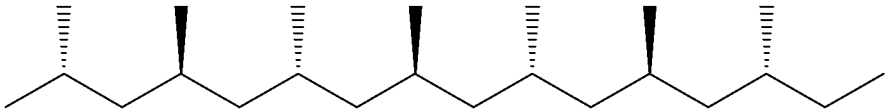
С заместителями:

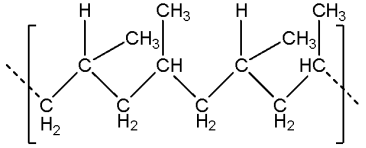
Изотактические



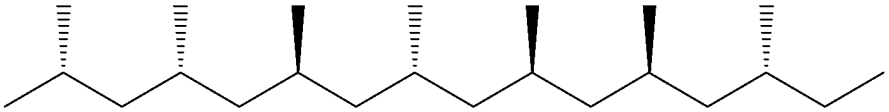


Синдиотактические





Атактические

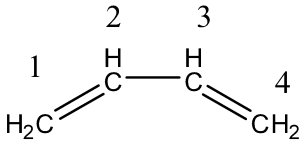


Плоский зигзаз – в большинстве случаев весьма упрощенное изображение макромолекулы (только для наглядности).

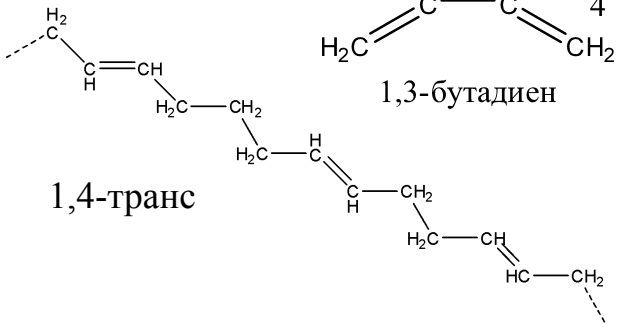
При наличии у атома углерода в цепи одного заместителя этот атом становится асимметричным, т.е может иметь либо *d*-, либо *l-конфигурацию*

Гомополимеры:

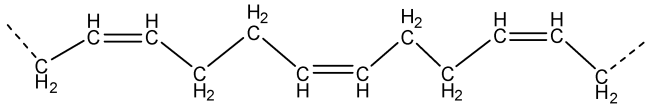
Полимеры сопряженных диенов:



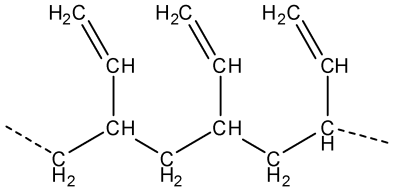
1,3-бутадиен



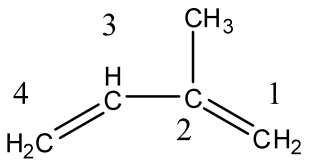
1,4-транс



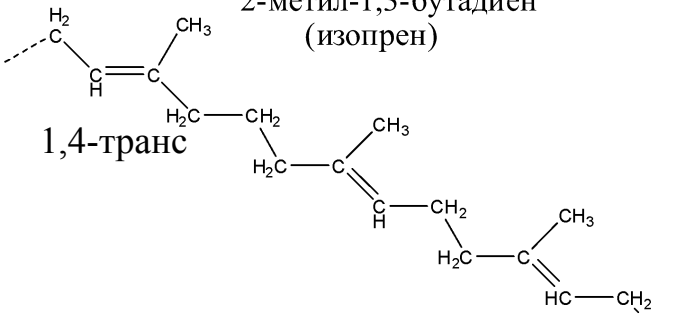
1,4-цис



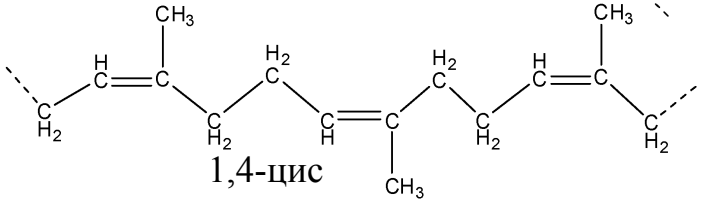
1,2- (винил)



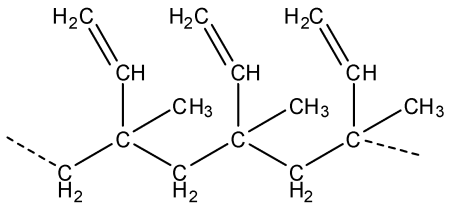
2-метил-1,3-бутадиен
(изопрен)



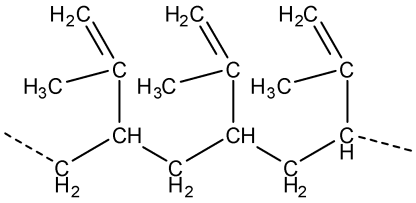
1,4-транс



1,4-цис



1,2- (винил)



3,4-

Чаще всего имеется чередование всех типов звеньев в одной макромолекуле аналогично сополимерам. В случае последовательностей 1,2- и 3,4-звеньев возможны изо-, синдио- и атактические конфигурации.

Сополимеры:

Первичный (молекулярный) уровень

Статистические: **AABAAABBAABBBBABABBBAAAABB**…….

Альтернантные: **ABABABABABABABABABABABABABAB……**
(альтернантные сополимеры можно рассматривать и в качестве гомополимеров, в которых мономерным звеном является $(AB)_n$

Блок-сополимеры:

Диблочные – **AAAAAAAAAABBBBBBBBBBB** **{ $(A)_n(B)_m$ }**

Триблочные – **$(A)_n(B)_m(A)_q$ или $(A)_n(B)_m(C)_q$**

Мультиблочные –
AAA…AABBB…BBBAAA…AAABBBB...BBBBBAAAA…AAAABBBB…BBBBB…….

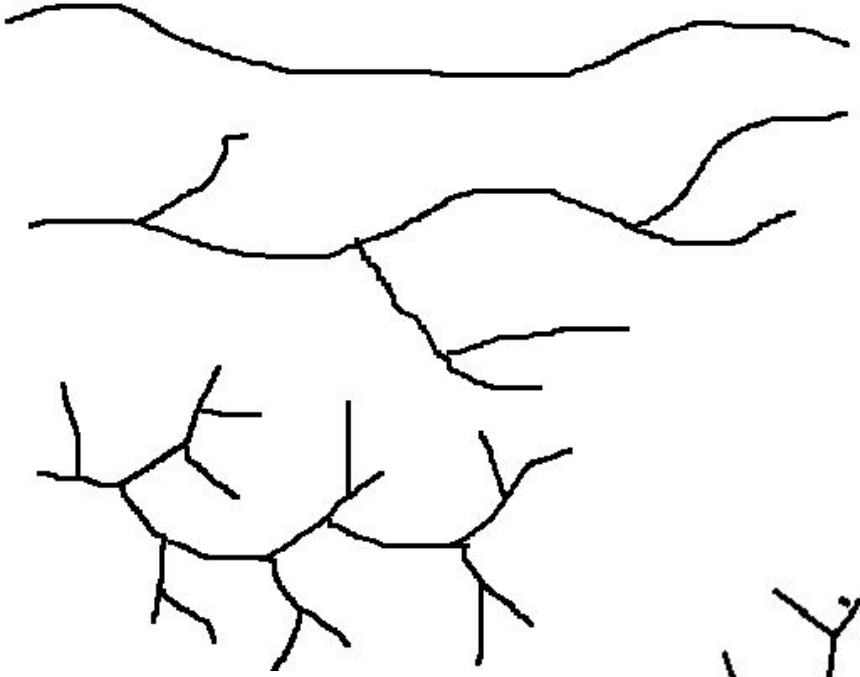
Излишне напоминать, что если в блоках мономерные звенья не имеют двойных связей, но имеют заместители, то они также могут иметь разные конфигурации. При наличии двойных связей возможны варианты 1,4-цис, 1,4-транс и 1,2- (3,4-) звеньев.

б) *Топологический уровень*:

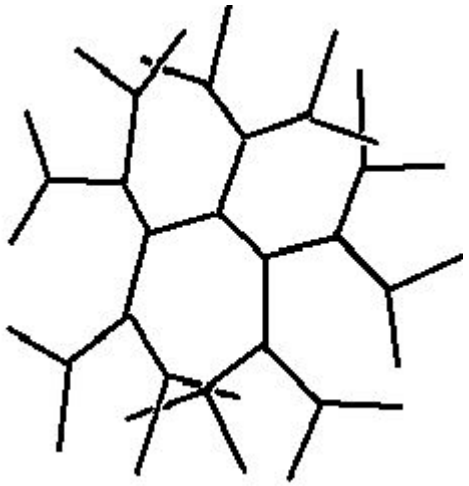
Линейные

Разветвленные

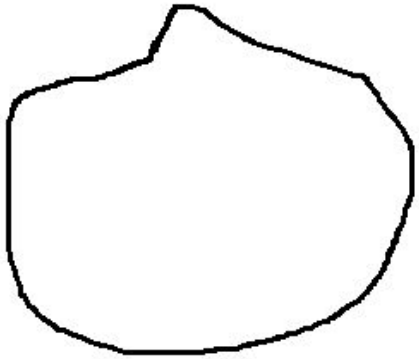
Сверхразветвленные



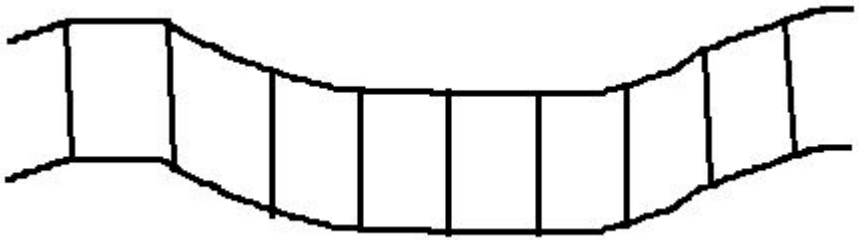
Дендримеры



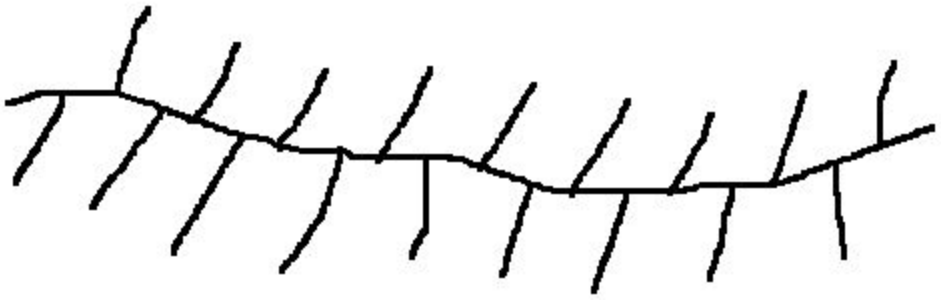
Макроциклы



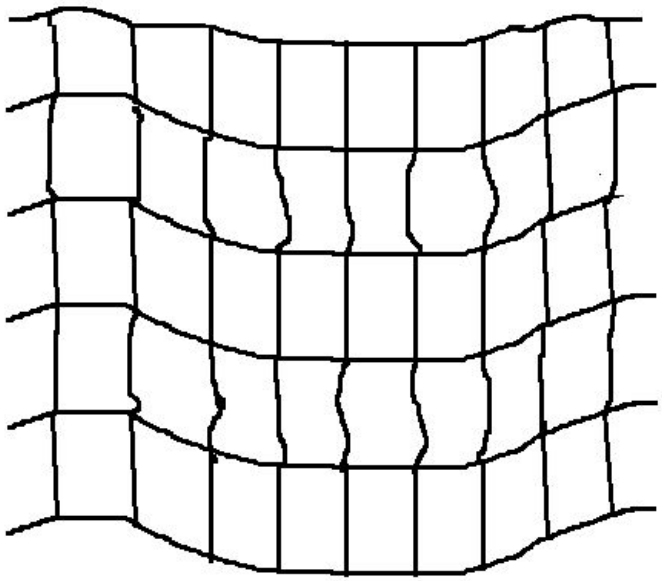
Лестничные



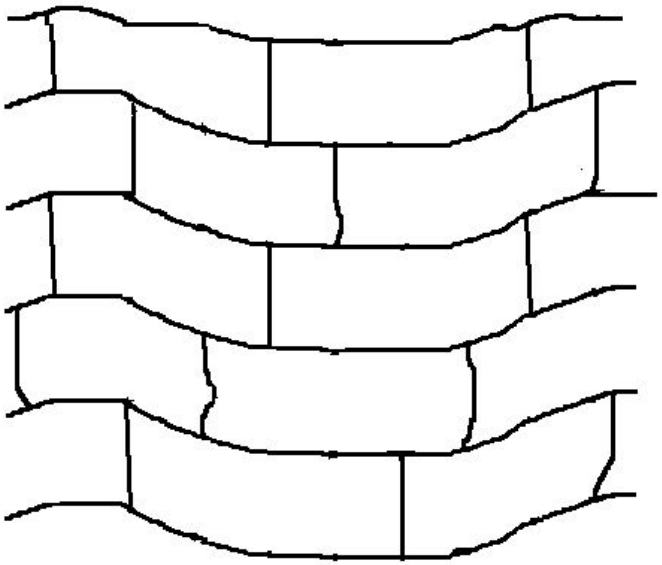
«Макрощетки»



Густосшитые (жесткие пластики)



Редкосшитые (Эластомеры)

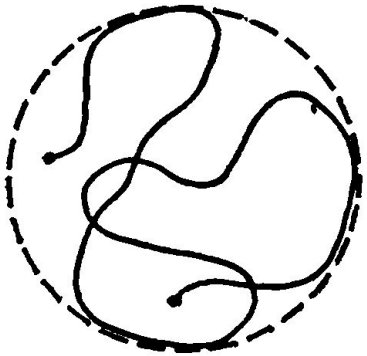


Пространственная организация макромолекул

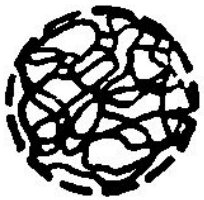
Вторичный уровень

Аморфный полимер –

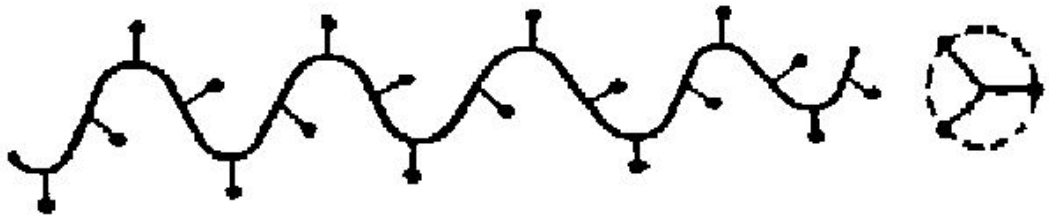
В растворе - клубок



в массе -глобула

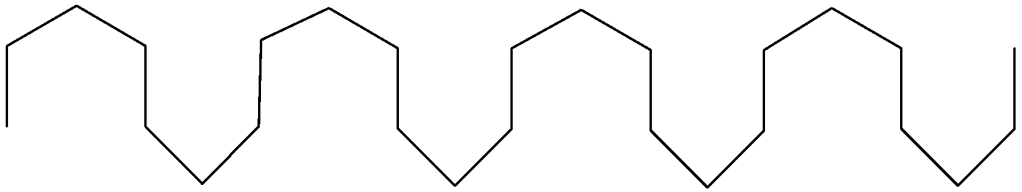


Регулярно построенная линейная цепь может свернуться в спираль



Уложиться в плоский зигзаг

Или образовать меандровую структуру

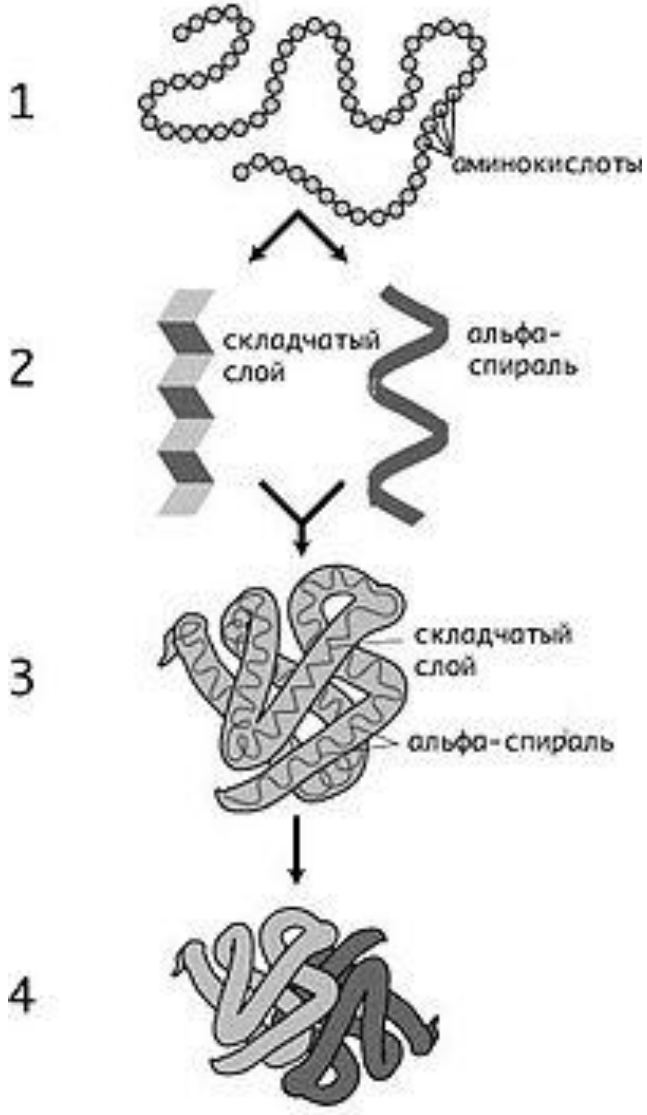


Последние 3 типа укладки характерны для кристаллизующихся полимеров и существуют ниже температуры плавления **кристаллитов.**

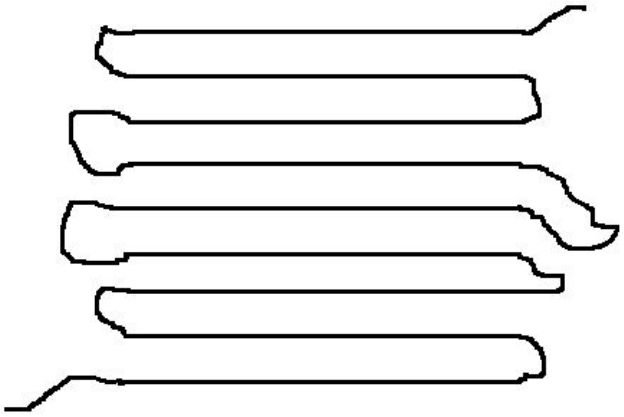
Третичный уровень

Регулярно построенные линейные макромолекулы способны кристаллизоваться, укладываясь в самые разнообразные формы.

Уровни структурной организации белков:
1 — первичная,
2 — вторичная,
3 — третичная,
4 — четвертичная
(из Википедии)



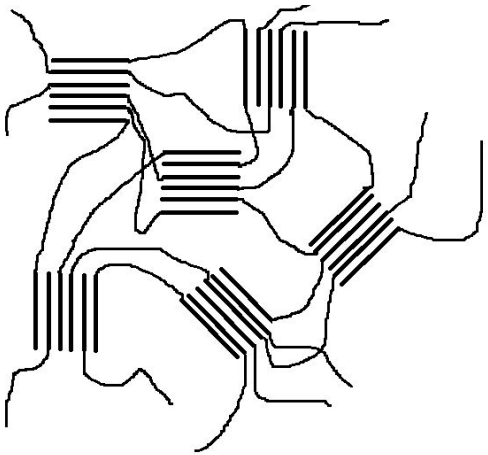
Синтетические полимеры

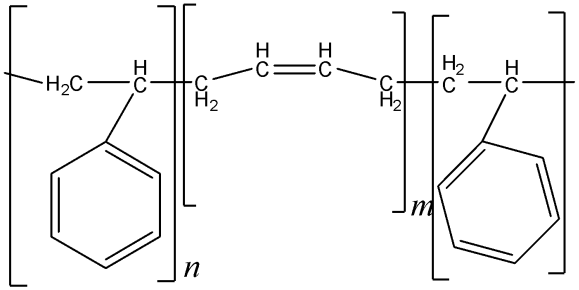


Пачка
Вторичный уровень кристаллизующегося линейного полимера

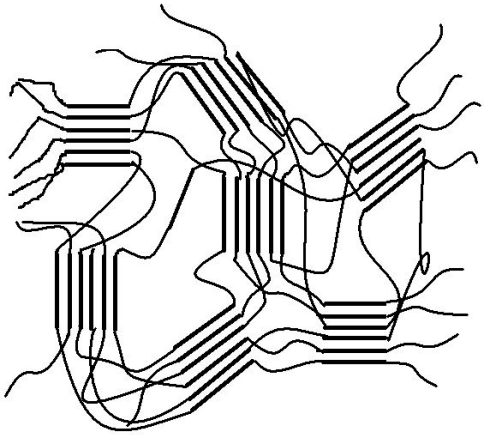
Четвертичный уровень – межмолекулярные структуры

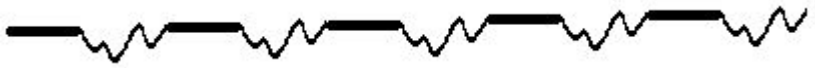
Термоэластопласты типа ABA





Термоэластопласты типа $(AB)_n$

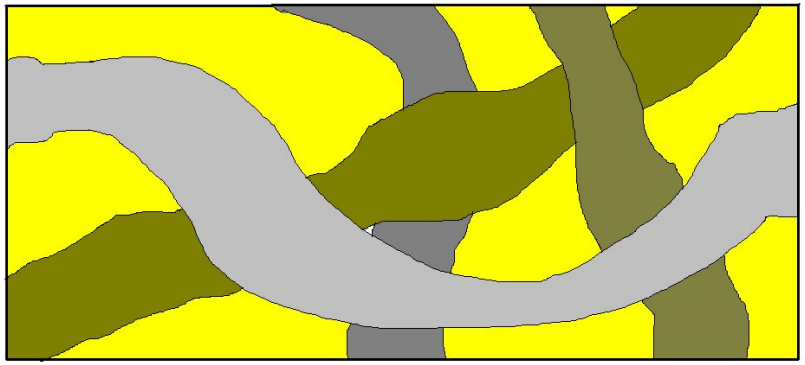


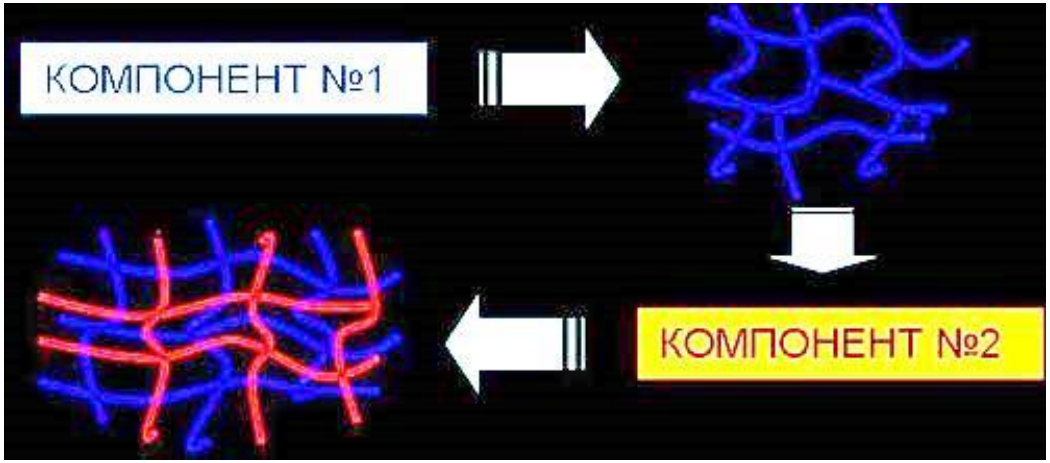


Смеси полимеров

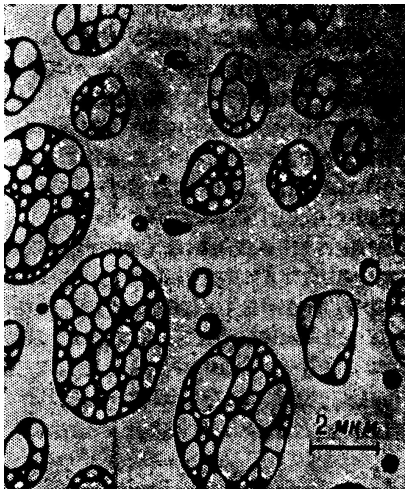
Разделение фаз в смесях полимеров

Структура «сетка в сетке»
(взаимопроникающие сетки)





Микрофаза полимера в
матрице другого полимера



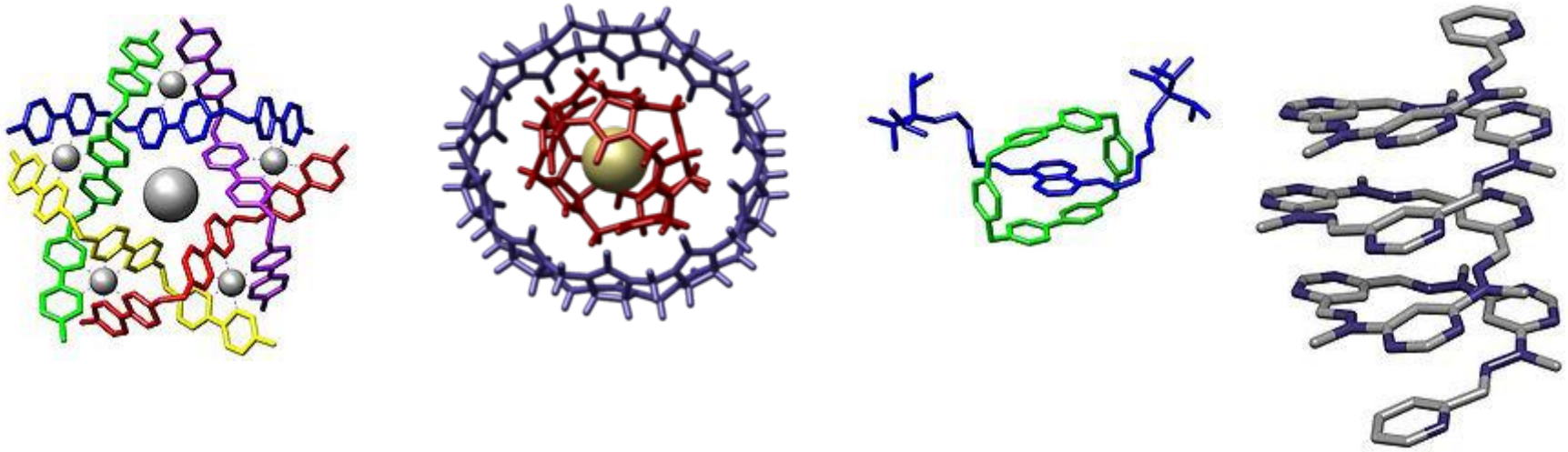
Ударопрочный полистирол
(*Энциклопедия полимеров*)

http://www-sbras.nsc.ru/win/sbras/rep/rep2003/tom1/him/him.html

Супрамолекулярная химия,

самосборка комплементарных структур

Объекты супрамолекулярной химии — *супрамолекулярные ансамбли*, строящиеся самопроизвольно из комплементарных, то есть имеющих геометрическое и химическое соответствие фрагментов, подобно самопроизвольной сборке сложнейших пространственных структур в живой клетке.



(http://ru.wikipedia.org/wiki/Супрамолекулярная химия)

Лекция 2а

Виды молекулярно-массового распределения полимерных макромолекул.

Разнозвенность гомо- и сополимеров, стереорегулярность. Структурные уровни архитектуры полимерных тел.

В курсе химии мы все учили, что *свойства вещества не зависят от способа его получения.*

Даже в случае низкомолекулярных соединений это справедливо для очень чистых веществ, состоящих почти исключительно из одинаковых молекул.

В случае полимеров все молекулы одинаковы только у индивидуальных белков и нуклеиновых кислот, которые удается получить (выделить) в чистом виде.

Подавляющее число природных и практически все синтетические полимеры состоят из набора разных макромолекул, а сам этот набор определяется способом получения полимера и характеризуется функциями распределения. От него зависят многие свойства полимера.

Виды распределения макромолекул

Свойства полимеров во многом определяются соотношениями между долями макромолекул, отличающихся друг от друга по тем или иным признакам.

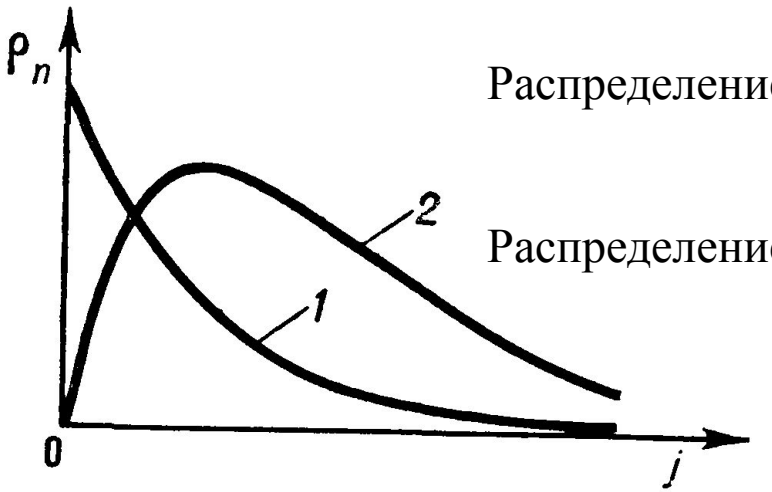
Эти соотношения характеризуются параметрами распределения, видов которых великое множество.

А) Молекулярно-массовое распределение (ММР)

Статистический (вероятностный) характер процессов формирования полимерных цепей определяет и вероятностный характер ММР.

Дискретный характер распределения и непрерывные функции

Простейший случай – гомополимер, линейные цепи.



$n_{ср}$

Распределение Флори (1) $\rho_n = \gamma e^{-\gamma n}$ $1/\gamma$

Распределение Шульца (2) $\rho_n = \frac{\gamma^{k+1}}{\Gamma(k+1)} e^{k} e^{-\gamma n}$ $(к+1)/\gamma$

ММР в радикальной цепной полимеризации

В отличие от ступенчатого процесса, ММ полимера радикальной полимеризации слабо зависит от конверсии, и степень полимеризации макромолекул, образующихся в каждый момент времени, определяется текущими значениями концентраций реагентов.

$\gamma = v_t / v_p$, соответственно $n_n = 1/\gamma$

Дискретная функция распределения цепей в момент обрыва:

$$\rho_n = (1-\gamma)^n \cdot \gamma$$

Поскольку обычно $\gamma << 1$, дискретное распределение можно заменить на непрерывное:

$$\rho_n = \gamma \cdot e^{-\gamma n}$$

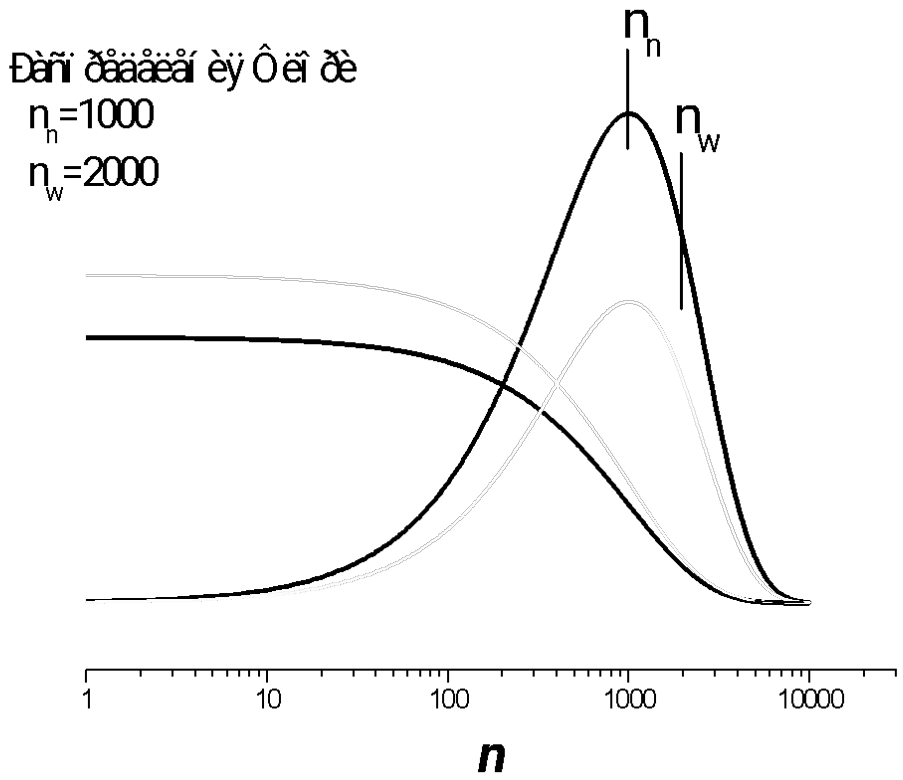
Распределение **Флóри** – наиболее вероятное распределение

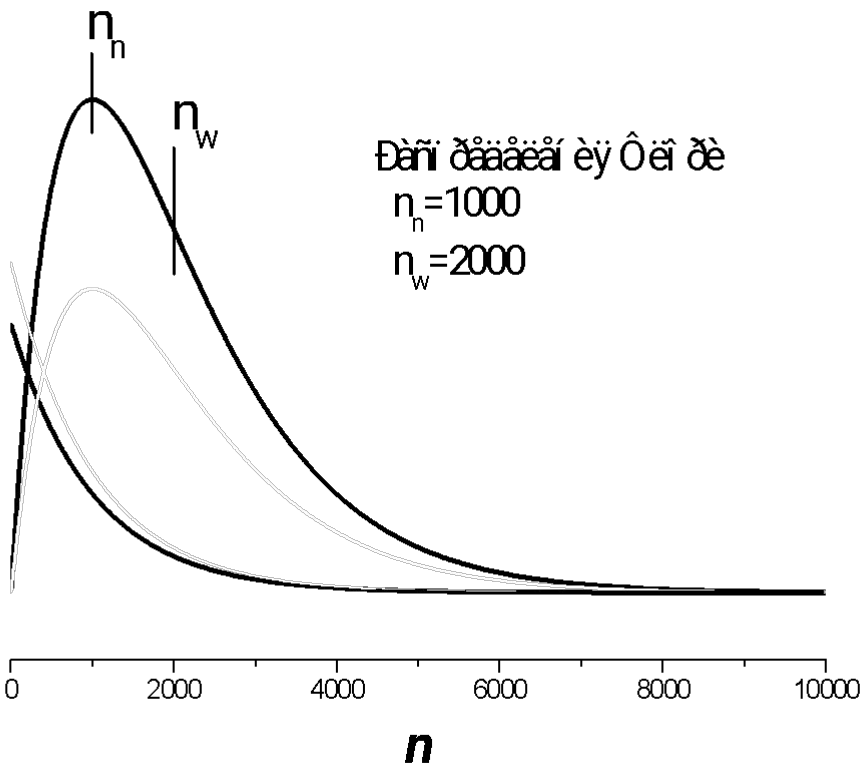
Но нужно иметь в виду, что:
а) Это «мгновенное распределение», в случае обрыва диспропорционированием суммарное всегда будет шире.
б) В случае обрыва рекомбинацией получается распределение Шульца при $k = 1$, которое уже, чем распределение Флори (D = 1,5)
в) Если обрыв комбинированный, то суммарное распределение будет суперпозицией этих двух распределений с учетом доли каждого.

Пол Джон Фло́ри - американский физико-химик.
Нобелевская премия по химии 1974 года была присуждена П. Флори «за фундаментальные достижения в области теории и практики физической химии макромолекул».

Начав работать в 1934 г., Флори занимался большинством основополагающих задач физической химии полимеров, включая кинетику и механизм полимеризации, молекулярно-массовое распределение, термодинамику и гидродинамику растворов, вязко-текучее состояние, стеклование, кристаллизация, конформации цепи, эластичность и жидкие кристаллы. Он автор более чем 300 публикаций.

Если по оси ординат откладывать не число молекул длиной ***n***, а ММ таких молекул, то функции распределения будут выглядеть совсем иначе:





Понятие о средних параметрах ММР ***Mn, Mw, Mz*** индексах полидисперсности

$$Mz:Mw:Mn = n_z:n_w:n_n \qquad M = n\,M_0$$

$$n_n = \frac{\sum n\rho(n)}{\sum \rho(n)} \qquad n_w = \frac{\sum n^2\rho(n)}{\sum n\rho(n)} \qquad n_z = \frac{\sum n^3\rho(n)}{\sum n^2\rho(n)}$$

Индекс полидисперсности

$$D = M_w:M_n \quad (n_w:n_n)$$

$Mz:Mw:Mn = n_z:n_w:n_n$ **= 3 : 2: 1** **(Флори)** **(D=2);**

(k+3) : (k+2) : (k+1) **(Шульц)** $(D_{k=1}=1{,}5)$

Симео́н Дени́ Пуассо́н (фр. Siméon Denis Poisson, 21 июня 1781, Питивье, Франция — 25 апреля 1840, Со, Франция) — **знаменитый французский математик, механик и физик.**

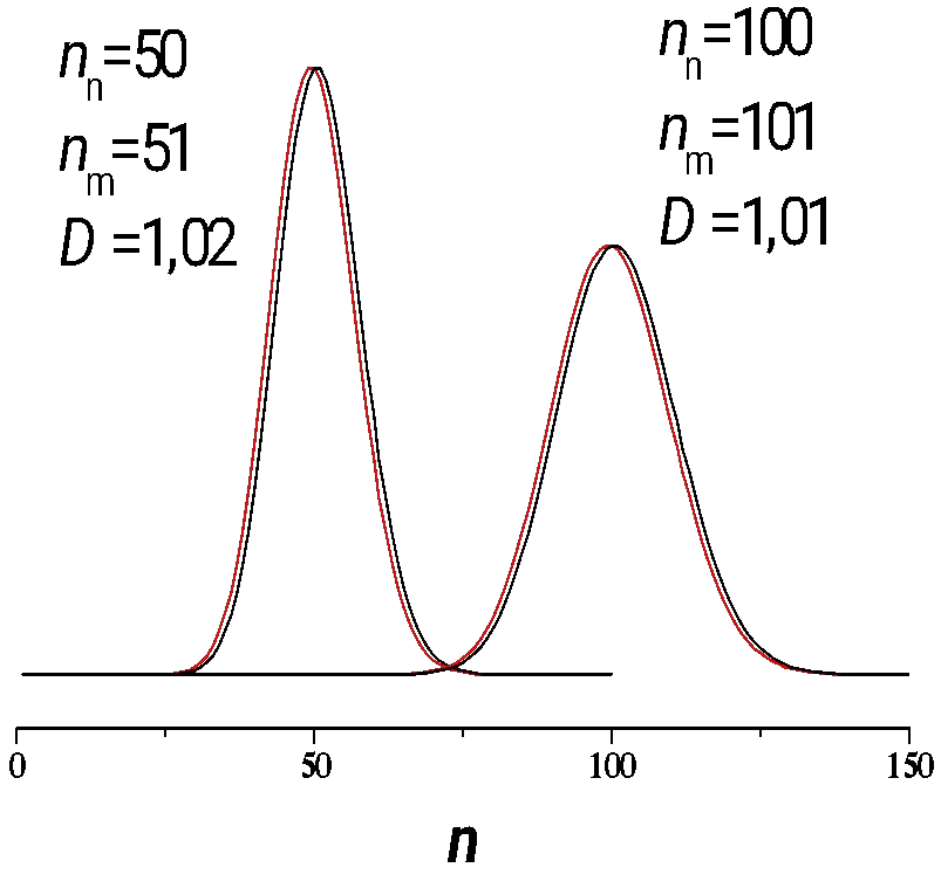
Число учёных трудов Пуассона превосходит 300. Они относятся к разным областям чистой математики, математической физики, теоретической и небесной механики.

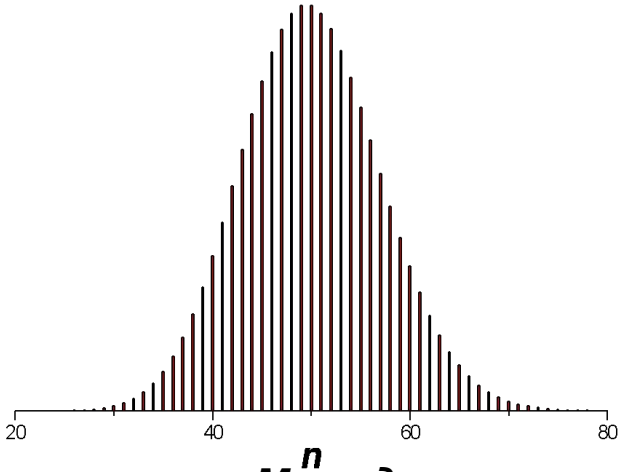
Наиболее узкое из теоретически возможных ММР – распределение Пуассона:

$$\rho(n) = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu}$$

$$n_{ср} = \nu$$

$$D = Mw:Mn = (n+1)/n$$





Монодисперсные полимеры и олигомеры – все *макромолекулы ОДИНАКОВЫ*!

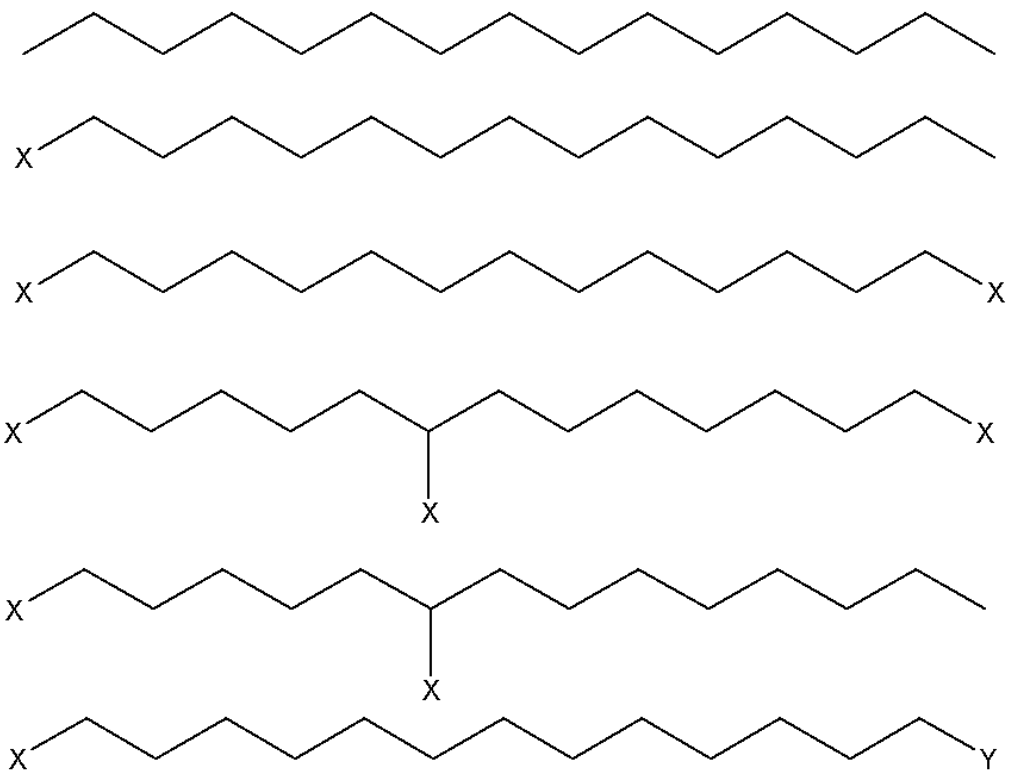
$$D = 1$$

Б) Распределение по функциональности

Функциональность макромолекул

Под функциональностью макромолекулы (чаще всего речь идет об олигомерах) принято понимать наличие в ней определенного числа функциональных групп, которые по своей химической природе отличаются от остальных групп (мономерных звеньев) основной цепи и способны реагировать между собой или с другими функциональными группами с образованием ковалентных связей.

Распределение макромолекул по типу функциональности дискретно.



Бесфункциональные $f = 0$

Монофункциональные $f = 1$

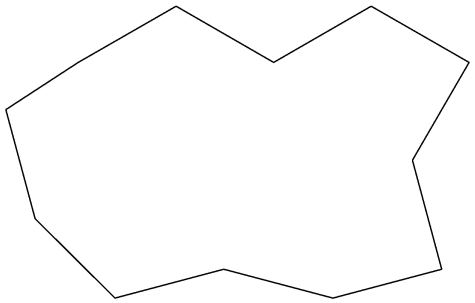
Бифункциональные $f = 2$

Трифункциональные $f = 3$

Бифункциональные с "подвешенной" функц. группой $f = 2$

Разно функцинальные Бифункциональные $f = 2$

$$C = \frac{f}{M} \quad (г\text{-}экв/г)$$

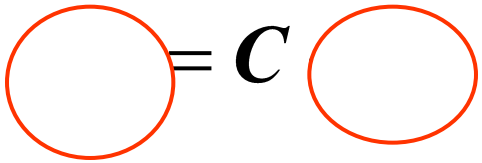


Макроциклы

Средняя функциональность и РТФ

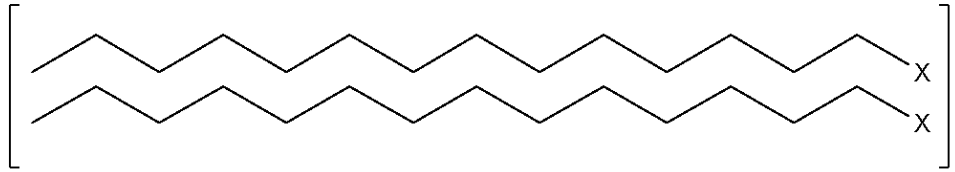
$$M = \frac{1}{C} \cdot f$$

C – концентрация функциональных групп в полимере (олигомере), выраженное в **г-экв/г**.

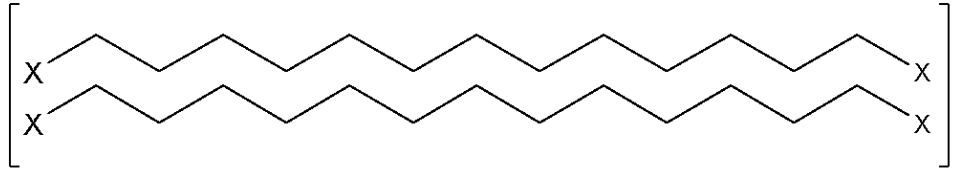


$$f_n = \sum_{o}^{f_{max}} \rho_f \cdot f$$

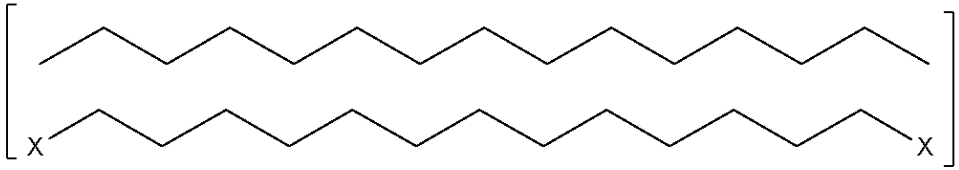
$f_n = 1$



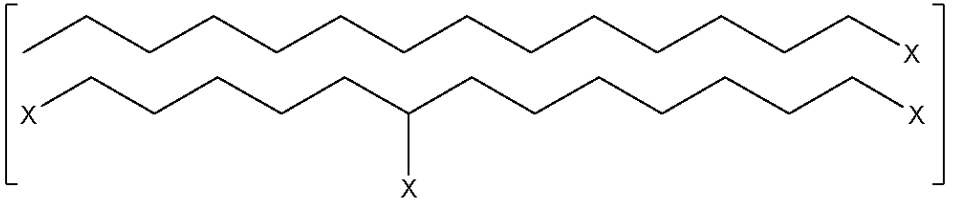
$f_n = 2$



$f_n = 1$



$f_n = 2$



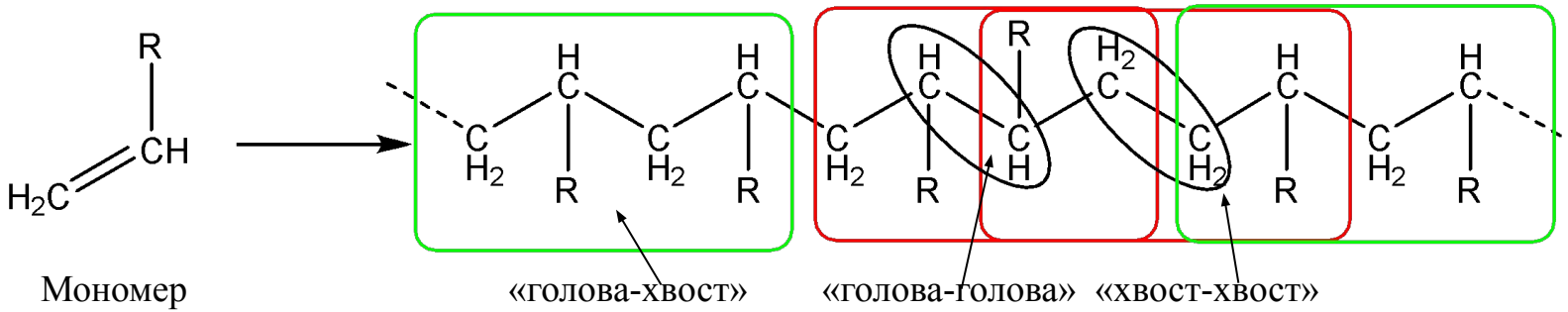
ρ_f – численная доля фракции с функциональностью f.

В) Распределение по структурной неоднородности

Структурная неоднородность макромолекул («*разнозвенность*»)

Гомополимеры

«Неправильное присоединение»



Изо- и синдиотактические последовательности в атактических полимерах

…….$(A)_2(B)_5(A)_4(B)_2(A)_6(B)_3(A)_7(B)_4$……..Тетрады ……

Диады

Триады

Распределение по доле блоков синдио- и изотактической конфигурации разной длины

Статистические сополимеры

…….$(A)_2(B)_5(A)_4(B)_2(A)_6(B)_3(A)_7(B)_4$……

Распределение по длине последовательностей - аналогично предыдущему варианту

Блок-сополимеры

а) Распределение по «типам функциональности»:

диблочные **AB**

триблочные **ABA**

триблочные **ABC**

б) Распределение по длинам блоков (ММР блоков **A** и **B**) и по составу.

Мультиблочные сополимеры:

Распределения по числу блоков в макромолекуле, по концевым блокам (аналогично РТФ), ММР блоков.

Разнообразие полимерных структур огромно.

Непрерывно создаются и изучаются все новые и новые их разновидности.

Изложенный материал – весьма малая часть этого необозримого пространства под названием

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН

Тема семинара:

Связь молекулярно-массового распределения полимерных макромолекул с кинетикой и технологией процессов синтеза.