



Лекция

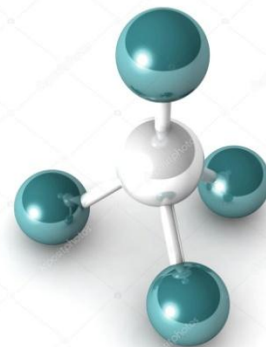
по теме «Физика полимеров Ч1»

Лектор: старший преподаватель

Оренбургского государственного университета,

канд. хим. наук

Строганова Елена Алексеевна



Физические свойства полимеров определяются их химическим строением, отражающимся на внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, что в свою очередь влияет на фазовые переходы, гибкость, упругость, пластичность и прочие свойства.

1. Гибкость

Изучение строения полимеров показало, что макромолекулы представляют собой длинные цепи, состоящие из сотен и тысяч СПЗ. По логике вещей, такие макроцепи должны характеризоваться длиной, в сотни и тысячи раз превышающей ширину поперечного сечения молекулы. Однако физическими методами (электроннографией, рентгенографией, диффузией свободного лучепреломления) доказано, что соотношение длины макромолекул полимеров к ширине составляет величину всего-навсего порядка 10.





Такое наблюдение возможно только в том случае, если макромолекула свернута в клубок (либо стремится к этому состоянию). Очевидно, что подобное поведение макромолекул напрямую связано с таким свойством, как **гибкость макромолекулярной цепи**.

Гибкостью макромолекул называют способность принимать различные конформации = свобода конформационных превращений.

Представление о свободном внутреннем вращении молекул было впервые введено учеными Куном, Марком и Гуттом. Подобная цепь, атомы которой не имеют фиксированных валентных углов и звенья которой свободно вращаются друг относительно друга называется **свободно-сочлененной**. Это гипотетическая = модельная предельно гибкая цепь.

В реальных молекулах валентные углы атомов фиксированы и способны измениться лишь на незначительную величину, т.. Наблюдается зависимость положения каждого последующего звена от предыдущего. Торможение внутреннего вращения звеньев цепи обусловлено двумя видами взаимодействий:

- 1) внутримолекулярным;
- 2) межмолекулярным.

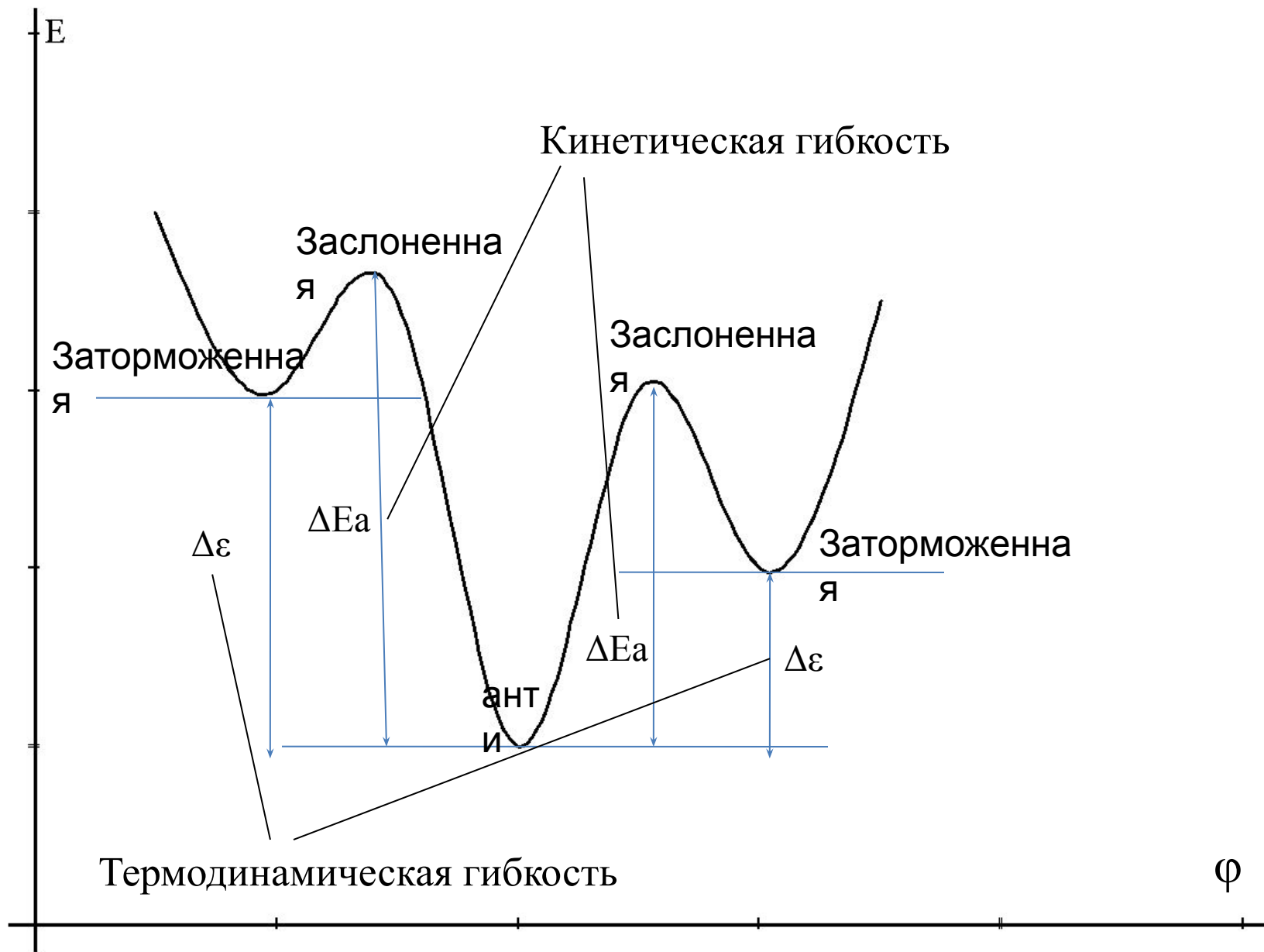
Большой вклад в торможение свободного вращения оказывают внутримолекулярные взаимодействия. Различают 2 вида подобных взаимодействий:

- 1) Взаимодействия ближнего порядка – на расстоянии нескольких связей (между атомами соседних звеньев);
- 2) Взаимодействия дальнего порядка – взаимодействия сильно удаленных участков молекулы в результате пространственного сближения.

При конформационных переходах наиболее существенен вклад взаимодействий ближнего порядка.

В результате теплового движения атомов происходит разворот как заместителей при атомах основной цепи, так и елых звеньев относительно друг друга.

Как и в случае низкомолекулярных молекул в результате вращения звеньев относительно одинарной связи с цилиндрической осью симметрии происходит сближение атомов на расстояние, меньшее расстояния Ван-дер-Ваальса, что приводит к взаимному отталкиванию и повышению энергии системы. Т.о. при повороте атомов вокруг одинарных связей возникают определенные энергетические барьеры вращения = потенциальные барьеры = активационные барьеры, представляющие собой то количество энергии, которое необходимо затратить для перехода одной устойчивой конформации в другую устойчивую конформацию через нестабильную конформацию с высокой потенциальной энергией.



Поскольку потенциальные барьеры взаимного перехода заторможенных конформаций не сильно велики, в процессе «жизнедеятельности» макромолекул происходит постоянное неполное заторможенное вращение с переходом заторможенных конформаций одна в другую:

анти (-) гош (+) гош

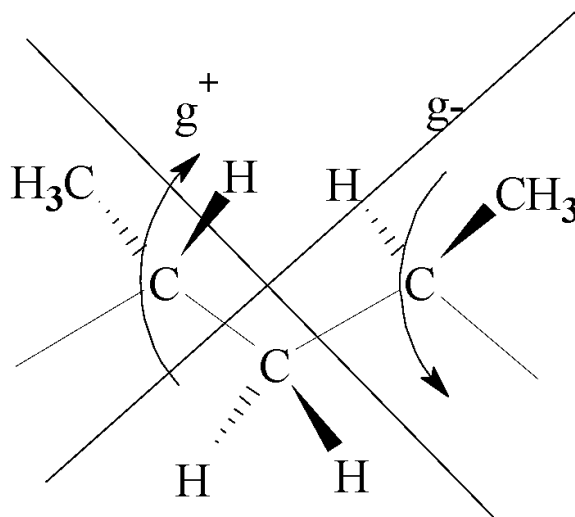
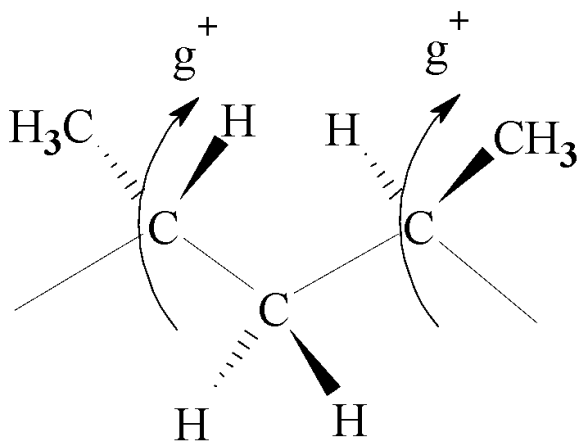
Скорость конформационных превращений зависит от величины соотношения потенциального энергетического барьера вращения и энергии внешних воздействий: чем больше ΔE_a и меньше E_k , тем медленнее осуществляется поворот звена и тем меньше вероятность смены конформаций => **тем меньше гибкость.**

Гибкость, определяемая величиной потенциального барьера (ΔE_a), называется кинетической гибкостью.

Гибкость, определяемая разностью энергий ближайших заторможенных конформаций ($\Delta \epsilon$) называется термодинамической гибкостью.

Кинетическая и термодинамическая гибкости полимерной цепи могут не совпадать: при высокой термодинамической гибкости скорость разворота может быть невелика в условиях $\Delta E_a > E_k \Rightarrow$ молекула может вести себя как жесткая.

Кроме того, в макромолекулах потенциальные барьеры внутреннего вращения зависят от направления и углов поворота соседних связей. Гош-повороты противоположного знака (навстречу друг другу) приводят к заслонению тяжелых заместителей \Rightarrow запрет на гош-развороты противоположного знака.



Вследствие теплового движения гибкая изолированная цепь сворачивается в спираль (вторичная структура), а затем в глобулу = клубок (третичная структура). Степень свернутости цепей зависит от термодинамической гибкости, природы заместителей, длины боковых цепей, а также межмолекулярных взаимодействий. Беспорядочно свернутую макромолекулу называют **статистическим клубком Куна (или гауссовым клубком)**. Параметры клубка выявляют из следующих расчетов:

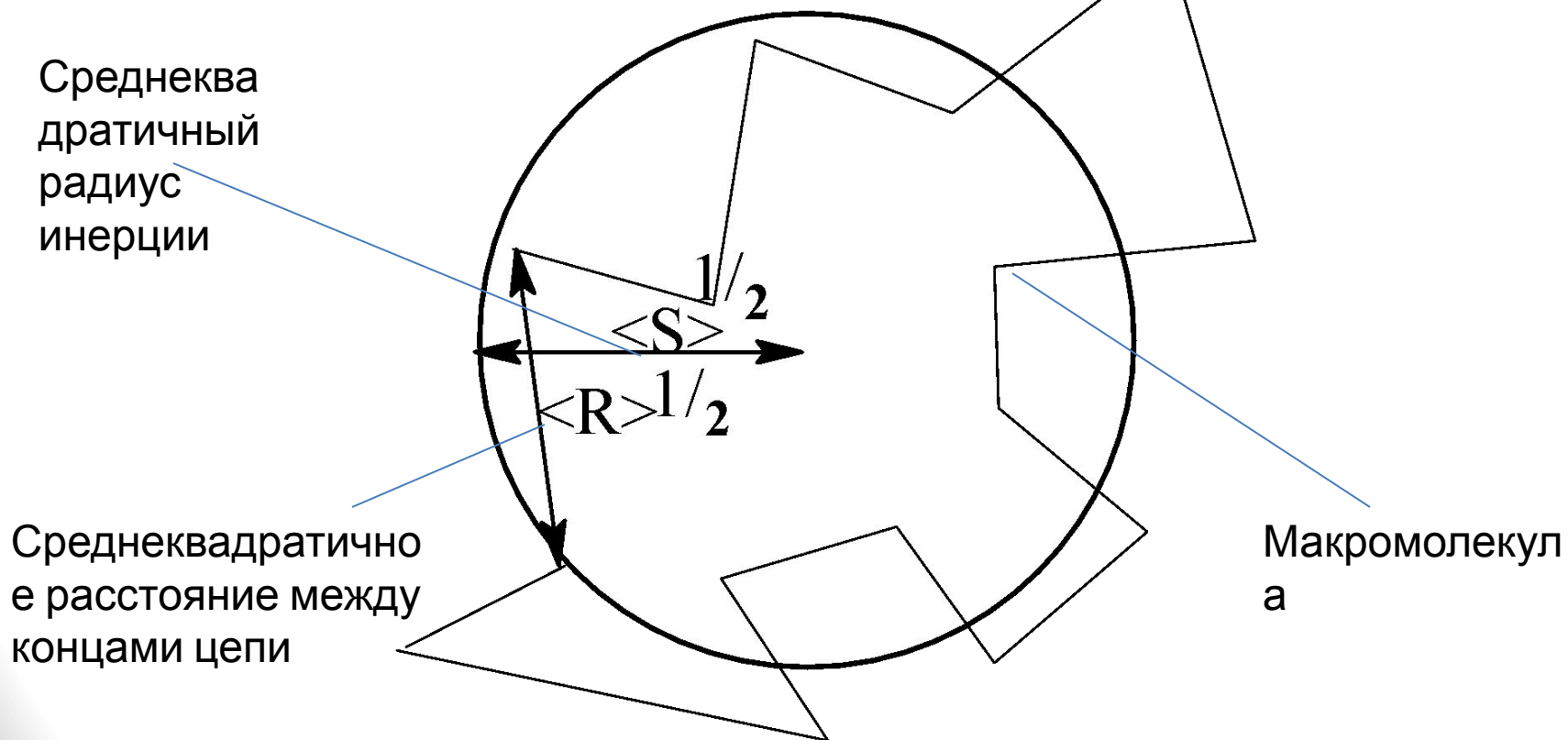
$$W(R)dR = 4\pi \left[\frac{3}{2\pi nl^2} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left(-\frac{3R^2}{2nl^2} \right)$$

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{2}{3} nl \right)^{1/2}$$

$$L = nl$$

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = \frac{\langle R \rangle^{1/2}}{6}$$

где R – длина цепи, $\langle R \rangle^{1/2}$ – размер цепи, усредненной по всем конформациям, $\langle S \rangle^{1/2}$ – среднеквадратичный радиус инерции, L – контурная длина цепи, l – длина звена, n – количество звеньев, W – термодинамическая вероятность.



Следует отметить, что среднеквадратичные размеры реальных цепей всегда больше гипотетических, построенных на основании модели свободно сочлененной цепи.

Отношение среднеквадратичного расстояния реальных цепей к среднеквадратичному расстоянию модельных является характеристикой гибкости: чем меньше величина отношения, тем более гибкая цепь.

Выражения, записанные для модельных цепей будут в полной мере реализуемы для реальных молекул в предположении, что вместо «звена» СПЗ будут приниматься сочетания звеньев = кинетически подвижные сегменты, представляющие собой отрезки молекулы, способные двигаться в пространстве независимо от соседних участков.