

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Кафедра органической химии

**И.И. Журавлева, В.А. Акопян**

# **ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

**Учебное пособие**

**Часть III**

**Гибкость полимеров**

Издательство "Самарский университет"

2003

ББК 24.7  
УДК 541.6  
Ж 911

**Журавлева И.И., Акопьян В.А.** Высокомолекулярные соединения: Учебное пособие. Часть III: Гибкость полимеров. Самара: Изд-во "Самарский университет", 2003. -108 с.

Данное учебное пособие является частью компьютерного учебного комплекса «Высокомолекулярные соединения», предназначенного для компьютерной поддержки процесса изучения курса «Высокомолекулярные соединения», читаемого студентам дневной и вечерней форм обучения химического факультета университета.

Применение компьютерных технологий обучения позволяет не только добиться саморегулирования учебной деятельности студентов, повышая уровень их обучения, но и способствует индивидуализации процесса обучения, развитию творческих возможностей обучаемого, существенно экономя при этом время преподавателя.

Кроме этого, компьютер открывает новые возможности дистанционного обучения на базе общих и локальных компьютерных сетей, что особенно важно для заочной и вечерней систем образования.

Комплекс состоит из учебного пособия, автоматизированных учебных курсов (АУК) и тренажёров. Учебное пособие содержит теоретические материалы по теме в виде учебного макета и графических иллюстраций к нему, рекомендации для преподавателей и студентов. Теоретический подход составляет основной стержень предлагаемого пособия. Он охватывает большую часть вопросов и позволяет получить достаточно ясное представление о современном уровне развития знаний по ряду важнейших разделов полимерной науки. При составлении данного пособия авторы ставили перед собой задачу, с одной стороны, показать общее в закономерностях свойств низкомолекулярных веществ и высокомолекулярных соединений, а с другой – охарактеризовать особенности веществ с большими макромолекулами.

Наличие типовых задач с решениями и контрольных вопросов в конце каждой части пособия облегчает студентам контроль за усвоением материала и закреплением теоретических знаний по изучаемому курсу.

Предлагаемый автоматизированный учебный комплекс может быть использован при самостоятельном изучении тем, при подготовке к зачётам и экзаменам, для формирования и развития практических умений при решении задач, а также для проведения контрольных работ на занятиях в компьютерном классе.

Авторы приносят благодарность Н.Г. Каменевой, а также аспиранту кафедры ОХХ Самарского государственного университета Д.Р. Исмагилову и студенту V курса П.В. Павлову за помощь в подготовке рукописи к печати.

ББК 24.7  
УДК 541.6

Рецензент доцент Самарского технического университета, к.т.н. Л.М. Тищенко

© Журавлева И.И., Акопьян В.А., 2003  
© Изд-во "Самарский университет", 2003

## Содержание

Введение.....	4
<b>1. Описание комплекса.....</b>	<b>7</b>
1.1. Назначение и состав комплекса.....	7
1.2. Автоматизированный учебный курс.....	8
1.3. Рекомендации по применению комплекса.....	13
1.3.1. Рекомендации для студентов.....	13
1.3.2. Рекомендации для преподавателей.....	14
1.4. Краткая характеристика учебного материала.....	15
<b>2. Конфигурация макромолекул.....</b>	<b>19</b>
<b>3. Внутреннее вращение в молекулах.....</b>	<b>30</b>
<b>4. Средние размеры макромолекул.....</b>	<b>42</b>
4.1. Среднее расстояние между концами цепи.....	42
4.2. Средний радиус инерции.....	43
4.3. Функции распределения конформаций полимерных молекул.....	45
4.3.1. Полимерная цепь с полной свободой внутреннего вращения. Проблема беспорядочного блуждания.....	45
4.3.2. Полиметиленовая цепь с фиксированными валентными углами и свободным вращением вокруг связей.....	53
4.4. Конформационная статистика реальных макромолекул.....	56
4.4.1. Эффект заторможенного вращения. Формулы Бреслера – Френкеля и Тейлора.....	59
4.4.2. Поворотнo-изомерная теория М.В.Волькенштейна.....	62
4.4.3. Энергетические карты полимеров.....	68
4.5. Термодинамический сегмент Куна.....	69
<b>5. Гибкость цепи полимеров.....</b>	<b>73</b>
5.1. Механизмы гибкости полимерных молекул.....	74
5.2. Термодинамическая гибкость.....	76
5.3. Кинетическая гибкость и факторы, ее определяющие.....	81
<b>Примеры типовых задач.....</b>	<b>93</b>
<b>Контрольные вопросы.....</b>	<b>106</b>
<b>Библиографический список.....</b>	<b>108</b>

## Введение

Наиболее важные физические свойства полимеров определяются их химическим строением. На первый взгляд кажется, что многие свойства, особенно свойства кристаллических полимеров, в основном определяются их структурой. Однако на самом деле тот или иной вид надмолекулярной организации, при всем ее многообразии, в конечном счете зависит от химического строения полимерной цепи. Полимерная цепь содержит в себе важнейшую информацию о возможной надмолекулярной организации полимера, об основных физических свойствах, об оптимальных условиях переработки. По-видимому, эта информация задается в процессе синтеза полимера характером взаимного расположения атомов, атомных групп, повторяющихся звеньев, а также молекулярной массой и, возможно, молекулярно-массовым распределением. К сожалению, до сих пор неизвестен код, с помощью которого, зная химическое строение полимерной цепи, можно расшифровать всю содержащуюся в ней информацию. Основная задача науки о полимерах заключается в том, чтобы найти этот код. Решение этой задачи требует серьезного анализа и обобщения обширной информации, накопленной за последние годы не только в области химии, но и физики полимеров, которая позволяет установить связь между химическим строением, структурой и физическими свойствами полимеров.

В истории науки о полимерах был такой период (40-50-е годы XX века), когда физика полимеров развивалась в основном химиками по образованию. В этой связи нельзя не упомянуть имя выдающегося американского физико-химика П.Флори (1908-1982), который вошел в историю науки прежде всего благодаря своим основополагающим работам по физике полимеров. За эти работы он был удостоен Нобелевской премии в 1974 году.

Со временем разделение труда в науке привело к тому, что физика полимеров по сравнению с технологией полимеров, хотя и с запозданием на несколько десятилетий, оформилась как вполне самостоятельная область физики. Этому способствовало то, что в середине 60-х годов крупнейшие физики нашего времени С.Ф.Эдвардс в Англии, П.Ж. де Жен во Франции, В.Вундерлих и Ч.Тенфорд в США, И.М.Лифшиц, А.И.Китайгородский, М.В.Волькенштейн, С.Е.Бреслер, Г.Л.Словимский в России и другие обратились к изучению полимерных систем. В их работах были открыты важные аналогии полимерных задач с самыми актуальными общезначимыми проблемами. Это способствовало быстрому формированию стройной и красивой системы простых моделей и качественных представлений об основных особенностях физических свойств полимеров на молекулярном уровне, а также успешному применению этих представлений как в физической химии полимеров, так и в молекулярной биологии. В частности, за последние десятилетия, благодаря применению идей и методов физики твердого тела, статистической и молекулярной физики, термодинамики и

физики жидкого состояния, были достигнуты значительные успехи в развитии методов конформационного анализа, что привело к созданию статистической механики макромолекул; в исследовании механических, электрических, магнитных, оптических и других свойств полимеров и в установлении связи этих свойств с молекулярной и надмолекулярными структурами; в создании кинетической теории прочности и термодинамики основных фазовых и релаксационных превращений в полимерах; в исследовании структуры кристаллов и морфологии как кристаллических полимеров, так и конденсированного состояния, в основном некристаллизующихся полимеров и полимерных сеток; в понимании процессов ориентации и вязкого течения полимеров разного строения, находящихся в различных релаксационных состояниях. Поэтому сегодня физика играет значительную роль в мире полимеров, поскольку сама по себе дает основу для понимания разнообразия возможностей применения полимеров в технике и их фундаментальной роли в биологии. Только за последние два десятилетия были сформированы такие новые ее разделы, как биофизика полимеров, физика жесткоцепных полимеров и другие.

Исключительно плодотворной оказалась концепция о строении и размерах полимерной молекулы. Она привела к пониманию многих проблем, которые не давали покоя ученым того времени. Это причины эластичности каучуков, вопросы кристаллизации полимеров, природа стеклообразного состояния полимеров и т.д. Сегодня уже ясно, что при интерпретации любых проявлений надо брать за основу природу полимерной молекулы – ее размеры, форму и то, как она взаимодействует с окружающими ее молекулами.

При сравнении свойств молекул разной величины особенно наглядно проявляется диалектический закон перехода количественных изменений в качественные. Установлено, что после достижения определенного размера молекулы приобретают способность изменять свою форму под действием внешних сил. Это одно из примечательных и важнейших свойств макромолекулы – гибкость, которая определяет основные макроскопические свойства полимеров, в частности, все характерные особенности их механических показателей. Известно, что длина макромолекулы в несколько тысяч или десятков тысяч раз превышает ее поперечник. Если изготовить модель такой молекулы в виде нити, то такая нить окажется чрезвычайно гибкой, даже будучи изготовлена из стали. В этом случае гибкость макромолекулы обуславливается деформацией валентных углов и изменением межчастичных расстояний. Кроме этого, гибкость приводит к качественно новым свойствам высокомолекулярных веществ – высокоэластичности и отсутствию хрупкости в твердом состоянии при температурах ниже температуры стеклования. Это связано уже с явлением внутреннего вращения отдельных частей молекулы вокруг простых химических связей, наблюдаемым как в низко-, так и в высокомолекулярных веществах. Поэтому

гибкость может проявиться не только при достаточно длинных цепях. Частично гибкость наблюдается и у олигомеров, являясь прямым следствием теплового движения атомов, групп атомов, звеньев и сегментов цепи. Обычно тепловое движение, в соответствии с эргодинамическими принципами статистической физики, приводит к усреднению конформаций как в пространстве, так и во времени, и обычные методы анализа конформаций макромолекул дают дважды усредненные конформации подвижных макромолекул: во времени и в пространстве, хотя в силу тех же принципов, при достаточно длительном наблюдении оба вида усреднения приводят к одинаковым характеристикам. В конечном счете все свойства полимеров зависят от набора различных конформаций полимерных цепей, реализуемых в тех или иных условиях, а от типа конформаций зависит надмолекулярная структура полимеров и, в конечном счете, условия их переработки. В связи с этим конформационная статистика считается теоретической основой физики полимеров.

Учитывая вышеизложенное, возникла необходимость в настоящем учебном пособии, которое в определенной степени отразило бы современное развитие физики полимеров.

## 1. Описание комплекса

### 1.1. Назначение и состав комплекса

Ставя своей целью изучение высокомолекулярных соединений, необходимо, прежде всего, понять, что составляет основу полимера и что объединяет все эти различные материалы в единый класс веществ, а внимательно рассмотрев особенности, отличающие друг от друга разнообразные классы полимеров (каучуки, волокна, пластики и др.), выяснить, как уникальные физические свойства любого класса этих веществ увязываются с некоторыми общими чертами их химического или молекулярного строения и как они зависят от способа, которым молекулы связаны друг с другом в полимерную структуру.

Для решения этих задач на основе методики и инструментальной среды системы КАДИС, а также используя опыт создания подобных комплексов в Самарском государственном аэрокосмическом университете (СГАУ) и Самарском государственном университете (СамГУ), был подготовлен автоматизированный учебный комплекс «Высокомолекулярные соединения», охватывающий основные разделы одноименного учебного курса, который в полном объеме читается студентам дневного и вечернего отделения химических факультетов университетов. Применение в учебном процессе компьютерной поддержки в виде автоматизированного учебного комплекса (АУК) поможет не только закрепить теоретические знания по изучаемому курсу, но и позволит осуществить самоконтроль за усвоением материала.

Данный комплекс является результатом совместной разработки Центра новых информационных технологий (ЦНИТ) при СГАУ и кафедры органической химии СамГУ.

В состав комплекса входят учебное пособие и автоматизированные учебные курсы с различными режимами работы.

В данном учебном пособии даны краткое описание комплекса, рекомендации по его применению и теоретический материал по теме «Гибкость полимеров», а также приведены примеры типовых задач с решениями, контрольные вопросы, задачи и список рекомендованной литературы по данному разделу.

В создании комплекса принимали участие:

- **Журавлева Ирина Ивановна** (доцент кафедры органической химии СамГУ, к.х.н.) методические указания, учебное пособие, руководство работой;

- **Акопьян Виктор Альбертович** (учитель химии I категории) – автоматизированный учебный комплекс, учебное пособие;
- **Редникина Наталья Михайловна** (студентка СамГУ) – автоматизированный учебный комплекс;
- **Соловов Александр Васильевич** (зам. руководителя ЦНИТ СГАУ, доцент, к.т.н.), **Пряничников Геннадий Юрьевич** (зав. лабораторией ЦНИТ СГАУ) – программно информационное обеспечение САПР АУК.

## 1.2. Автоматизированный учебный курс

*Начало работы с комплексом.* Прежде чем приступить к работе с комплексом, следует ознакомиться с теоретическим материалом по изучаемой теме (лекции, учебные пособия, рекомендуемая литература и др.). Работа на компьютере с учебным комплексом не требует специальной подготовки, достаточно уметь пользоваться клавиатурой и строкой подсказок.

Среди файлов комплекса выберите **start.bat** и запустите его (рис. 1).

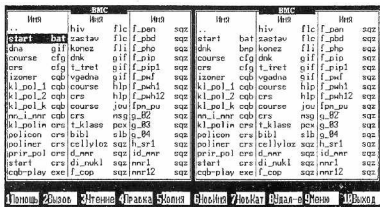


Рис. 1. Интерфейс Norton Commander

После запуска стартового файла в главном меню следует выбрать пункт «Просмотр теории» и в открывшемся окне можно увидеть оглавление (рис. 2), которое позволит выбрать нужный для пользователя раздел теории или комплекс задач и упражнений. Используя клавиши-стрелки, установить курсор на нужный пункт меню и нажать Enter: появится меню соответствующего АУК, в котором можно выбрать любой режим работы.



*Режимы работы учебного комплекса.* АУК содержит структурированный теоретический материал и систему упражнений для его осмысления и закрепления с помощью компьютера. Режимы работы АУК: просмотр теории, тренаж по теории, контроль, работа со словарем основных терминов и понятий.

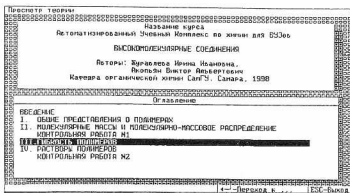


Рис. 2. Просмотр названия АУК и оглавления

Режим просмотра теории предъявляет обучаемому страницы информации, которые содержат краткое изложение теоретического материала в виде текстовых, графических экранов, текстовых комментариев и анимационных вставок (мультипликации). В данном АУК используется схема гипертекста, которая позволяет обучаемому перелистывать экраны теории вперед или назад, с начала или с конца определенной темы, пользоваться оглавлением, находить нужный экран по номеру или по содержащемуся в нем тексту, просматривать определения или теоретический материал по терминам и т.д.

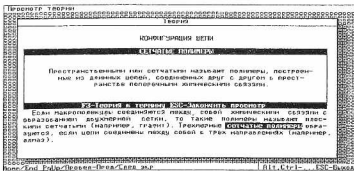


Рис. 3. Просмотр теории. Вид экрана со строкой подсказки

Для более удобного управления информацией используются команды, указанные в нижней строке экрана (рис. 3).

Некоторые из этих команд:

- <Пробел> - перейти к следующему экрану;
- <Page Down> - перейти к следующему экрану;
- <PgUp> - вернуться к предыдущему экрану;
- <Home> - перейти к первому экрану;
- <End> - перейти к последнему экрану;
- <Tab> - переход к полю следующего выделенного термина;
- <Ctrl>+<A> - показать оглавление и перейти к любому разделу;
- <Enter> - получить определение к выделенному термину (рис. 4);
- <Alt>+<N> - перейти к экрану с номером (рис. 5).

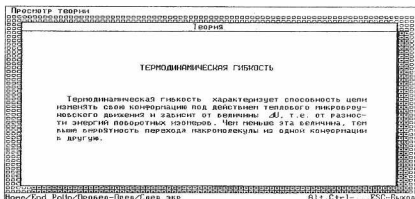


Рис. 4. Определение к выделенному в тексте термину

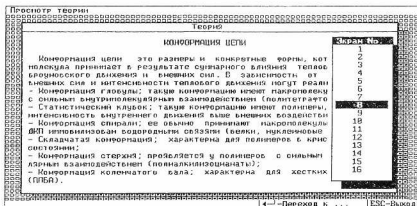


Рис. 5. Переход к экрану с выбранным номером (Alt-N)

Для более рационального и удобного использования возможностей гипертекста (по выделенным терминам) служат клавиши:

<Alt>+<H>      показать путь;

<Alt>+<F>      поиск экранов с текстом (рис. 6).

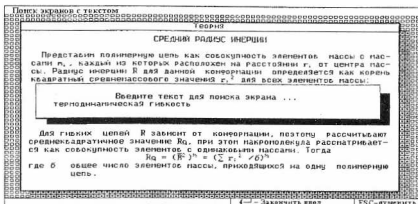


Рис. 6. Поиск экранов с текстом (Alt-F)

Подсказка о действии перечисленных комбинаций клавиш Alt... и Ctrl... выводится на экран при нажатии и удерживании их. Одновременное удерживание клавиши <Alt> или <Ctrl> и подсказанной клавиши приведет к выполнению нужной операции.

Таким образом, в режиме просмотра теории можно перелистывать страницы информации в том порядке, в каком это необходимо обучаемому. Работа в этом режиме может быть прервана по желанию обучаемого в любой момент при нажатии клавиши <Esc>

Режим «Словарь терминов и понятий» работает как в гипертексте (содержит комментарии к выделенным терминам), так и в контролирующих АУК, позволяя выборочно просматривать определения и теорию по любому термину, а также проводить тренаж и контроль по термину. Однако функции словаря в режиме гипертекста и в контролирующих АУК (sqb-типа) различаются. В режиме гипертекста словарь позволяет только выборочно посмотреть теорию к определенному термину, а словарь терминов и понятий контролирующих АУК, кроме просмотра теории, позволяют также пройти *тренаж и контроль* по выбранному термину. Подобная форма контроля является очень удобной, т.к. дает возможность работать в индивидуально выбранном темпе, в любой последовательности, результаты не

заносятся в журнал и, кроме того, тренаж может быть прерван в любую минуту по желанию обучаемого.

Для работы в режиме «Тренаж по теории» обучаемый переходит в соответствующие АУК, выбрав в оглавлении необходимый раздел. Тренаж предусматривает выполнение упражнений и предназначен для осмысления и запоминания теоретического материала, который был проработан на лекции, прочитан в учебнике или при работе с компьютерным комплексом. После выполнения каждого упражнения высвечивается сообщение о правильности решения, если же ответ был дан неверно, то обучаемому предлагается посмотреть правильный ответ и теоретический материал по данному вопросу (рис. 7). Тренаж позволяет работать в двух формах: полной и выборочной. *Полный тренаж* позволяет выполнить все упражнения и задачи, имеющиеся в базе данных АУК, а в *выборочном тренаже* обучаемый сам задает количество упражнений, и машина произвольно выдает их из базы данных. Причем данный режим не ограничивает времени ответа на вопрос и дает возможность работать в индивидуально выбранном темпе. Тренаж может быть прерван по желанию пользователя при выборе пункта «Закончить» или автоматически, если обучаемый делает очень много ошибок при работе в данном режиме.

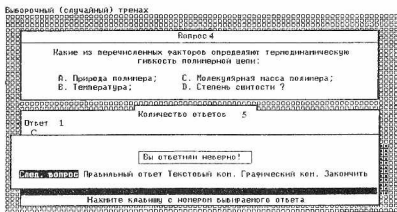


Рис. 7. Фрагмент тренажа по теории

Режим «Контроль по теории» предназначен для текущего или итогового контроля уровня усвоения теоретического материала по теме. Используется два вида контроля: контроль по вопросам и по билетам. Контроль по вопросам предусматривает случайную выборку заданного количества контрольных вопросов и задач из всей совокупности упражнений и задач АУК. Контроль по билетам дает возможность проконтролировать

себя по вопросам, которые преподаватель скомпоновал по каким-либо признакам.

В этом режиме время на ответ ограничено, о чем сообщается непосредственно перед контролем. Контроль расхода времени при ответе на один вопрос отражается в виде индикаторной ленты в правом верхнем углу экрана, которая постепенно меняет свой цвет с желтого на серый.

Режим «Контроль по теории» не выдает сообщения о правильности ответов после каждого вопроса.

По окончании контроля, после получения итоговой оценки, обучаемый может проанализировать свои действия, вызвав протокол работы клавишей F3 (рис. 8). Этой операцией можно посмотреть формулировку любого вопроса, данный на него ответ и сравнить его с правильным ответом.

Контроль				
Название АУК				
Автоматизированный Учебный Комплекс для ВУЗов				
ГИБКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ				
Кафедра органической химии СамГУ.				
Самара 2000				
Студент		Кузнецов		
1.	Вопрос	37	Ответ	1 Баллы 5
2.	Вопрос	42	Ответ	6 Баллы 5
3.	Вопрос	7	Ответ	2 Баллы 3
4.	Вопрос	8	Ответ	3 Баллы 1
5.	Вопрос	5	Ответ	4 Баллы 5
6.	Вопрос	35	Ответ	1 Баллы 8
7.	Вопрос	2	Ответ	5 Баллы 5
Набрано баллов : 25 из 35 (71.43%)				
F3-Показать вопрос и ответ				ESC-Продолжить

Рис. 8. Протокол работы в режиме контроля

### 1.3. Рекомендации по применению комплекса

#### 1.3.1. Рекомендации для студентов

Рациональная последовательность учебной работы с комплексом включает следующие этапы:

- 1) знакомство с описанием комплекса и режимами работы с АУК (раздел 1 данного пособия);
- 2) внимательное чтение разделов 4-5 данного пособия, содержащего теоретический материал по теме, изучение материала лекций, а также литературы, рекомендованной преподавателем;
- 3) работа с автоматизированным учебным комплексом на компьютере, при использовании различных режимов.

### 1.3.2. Рекомендации для преподавателей

Работать с АУК «Высокомолекулярные соединения» можно как на отдельных компьютерах, так и в различных сетях. При работе в компьютерной сети следует защищать от записи все файлы комплекса, кроме журнального файла COURSE.JOU, предусмотрев для него возможность множественного доступа. Например, в сети Novell Netware это можно реализовать с помощью утилиты «Filer», назначив атрибуты «Shared» и «Transactional» файлу COURSE.JOU (исключив для него атрибут «Read only»), а всем остальным файлам присвоить атрибуты «Shared» и «Read only».

Преподаватели чаще всего работают с журналом АУК. Каждая запись журнала содержит фамилию и номер группы учащегося, имя АУК, дату работы, режим работы (фиксируется тренаж и контроль), итоговую оценку и протокол работы, включающий номера упражнений, которые выполнял учащийся, номера ответов, которые он вводил, и количество баллов, полученное за каждый ответ (рис. 9).

Журнал					
N	Студент (Ф.И.О.)	Группа	Дата	АУК	
1	Мальцев Дина	441	6 3 84/15/98	polimer.cqb	
2	Кузнецов Иван	441	6 3 84/15/98	hibkost.cqb	
3	Березин Андрей	441	6 3 84/15/98	mm.mmi.cqb	
4	Чайгинид Светлана	441	6 5 84/15/98	mmr.cqb	
5	Понашкина Оксана	441	6 3 84/15/98	polimer.cqb	
6	Литвишин Денис	441	6 3 84/15/98	rastvor.cqb	
7	Косин Карина	Студент: Кузнецов Иван	84/15/98	mmr.cqb	
8	Курцанова Я			rastvor.cqb	
9	Беркунов Але	2. Вопрос 6	Ответ 2	Баллы 8	
10	Колетнякин С	3. Вопрос 18	Ответ 1	Баллы 5	
11	Савинова Оль	4. Вопрос 3	Ответ 2	Баллы 5	
12	Богатова Нат	5. Вопрос 24	Ответ 3	Баллы 3	
13	Зинченко Оль	6. Вопрос 14	Ответ 5	Баллы 5	
14	Кондрашин Вя	7. Вопрос 5	Ответ 3	Баллы 4	
		8. Вопрос 23	Ответ 4	Баллы 8	
Всего записей:		Набрано баллов : 44 из 58 (88.88%)			
		билет No. 5			

Рис. 9. Структура журнала

Программы работы с журналом реализуют функции сортировки (по АУК, учебным группам, режимам, датам, учебной работе (рис. 10)). Анализ статистических данных позволяет преподавателю выявить «легкий» и «трудный» для усвоения учебный материал и ввести необходимые коррективы в процесс обучения. Если учебная работа ведется не в сетевом классе, то с помощью специальных утилит (Jou-anal.exe и Jou-save.exe) можно собрать и проанализировать совместно журналы с разных ПЭВМ.



Рис. 10. Анализ статистики по учебной работе

В зависимости от целей применения учебного комплекса и контингента учащихся преподаватель может оперативно изменять характеристики контроля и тренажа, формировать контрольные билеты. Варьируя этими параметрами, можно установить необходимые вид и форму контроля, ужесточить или смягчить требования к уровню подготовки учащихся для контроля и тренажа.

#### 1.4. Краткая характеристика учебного материала

Весь учебный материал, планируемый для изучения, в данном пособии разбит на отдельные учебные элементы (УЭ), совокупность которых представлена на рис. 11 в виде древовидного графа (графа содержания).

Состав учебного материала и требования к его изучению представлены в табл. 1.

Дидактические (целевые) показатели, с помощью которых структурировался весь учебный материал: коэффициент представления материала ( $\beta$ ); коэффициент усвоения ( $\alpha$ ).

Уровень представления (уровень научности) принято обозначать коэффициентом  $\beta$ . Он может принимать значения  $\beta = 1, 2, 3, 4$ .

Различают четыре формы представления учебного материала:

1. Феноменологическая (описательная) степень, на которой лишь описывают, констатируют факты, явления, процессы.

2. Аналитико-синтетическое описание (степень качественных теорий), в котором излагают теорию частных явлений.

3. Математическое описание (степень количественных теорий).

4. Аксиоматическое описание, в котором формулируют законы, обладающие междисциплинарной общностью.

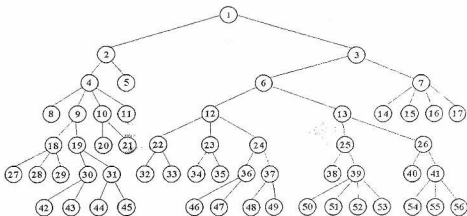


Рис. 11. Древоподобный граф содержания учебного материала темы «Изомерия. Гибкость полимеров»

Показатели уровня усвоения учебного материала  $\alpha$  классифицируют глубину проникновения и качество владения обучаемого учебным материалом.

Различают пять уровней усвоения учебного материала:

- 0 – понимание;
- 1 – опознание (узнавание);
- 2 – воспроизведение;
- 3 – применение;
- 4 – творческое действие.

Таблица 1

Состав и характеристики учебного материала

№ УЭ	Учебные элементы (УЭ)	$\beta$	$\alpha$
1	Изомерия макромолекулы	2	2
2	Конфигурационная изомерия	2	2-3
3	Конформационная изомерия	2	2-3
4	Конфигурационные уровни	2	2-3
5	Период идентичности	2	2
6	Внутреннее вращение в молекулах	2	2
7	Конформационные уровни	2	2-3



8	Конфигурация звена	2	2-3
9	Ближний конфигурационный порядок	2	2-3
10	Дальний конфигурационный порядок	2	2-3
11	Конфигурация цепи	2	2
12	Средние размеры макромолекул	2	2
13	Гибкость цепи	2	2
14	Конформация звена	2	2
15	Ближний конформационный порядок	2	2
16	Дальний конформационный порядок	2	2
17	Конформация цепи	2	2
18	Структурная изомерия	2	2-3
19	Пространственная изомерия	2	2-3
20	Атактические полимеры	2	2
21	Сополимеры	2	2
22	Модель ССЦ	2	2
23	Модель с фиксированными валентными углами	2	2
24	Модель с заторможенным внутренним вращением	2	2
25	Термодинамическая (равновесная) гибкость (РГ)	2	2-3
26	Кинетическая гибкость (КГ)	2	2-3
27	Изомеры "голова-голова"	2	2-3
28	Изомеры "голова-хвост"	2	2-3
29	Изомеры "хвост-хвост"	2	2-3
30	Оптическая изомерия	2	2-3
31	Геометрическая изомерия	2	2-3
32	Проблема беспорядочных блужданий	2	2
33	Степень скрученности	2	2
34	Формула Эйринга	2	2
35	Контурная длина цепи	2	2
36	Потенциальный барьер вращения	2	2
37	Одномерные кооперативные системы	2	2
38	Факторы, определяющие РГ	2	2
39	Методы оценки РГ	2	2
40	Факторы, определяющие КГ	2	2
41	Методы оценки КГ	2	2

42	Изо- и диизотактические полимеры	2	2-3
43	Синдио- и дисиндиотактические полимеры	2	2-3
44	<i>цис</i> -изомеры	2	3
45	<i>транс</i> -изомеры	2	3
46	Параметр торможения $\eta$	2	2
47	Формула Тейлора	2	2
48	Энергетические карты	2	2
49	Сегмент Куна (A)	2	2
50	Метод угловой асимметрии Дебая [ $(h^2)^{1/2}$ , A]	2	2
51	Персистентная длина (a)	2	2
52	Параметр жесткости $\sigma_{\kappa}$	2	2
53	Параметр гибкости Флори $f_0$	2	2
54	Механический сегмент $M_e$	2	2
55	Температура стеклования $T_g$	2	2
56	Плотность энергии когезии (ПЭК)	2	2

## 2. Конфигурация макромолекул

К описанию структуры макромолекулы, как и полимерных тел, следует подходить с кинетических позиций. Под *конфигурацией* понимают стереохимическую структурную характеристику, играющую ту же роль в описании структуры макромолекул, что и понятие монокристалла в физике кристаллов. В общем случае для всех химических веществ понятие *конфигурация* – это строго определенное пространственное расположение атомов, составляющих молекулу, не изменяющееся при тепловом движении. Данное понятие справедливо также и для малых молекул.

Поскольку разные виды конфигураций стабильны во времени и не изменяются в процессе теплового движения, они представляют собой устойчивые изомерные формы макромолекул.

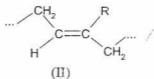
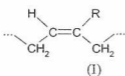
Как известно, макромолекулы различаются числом, порядком и способом чередования звеньев. Порядок и способ чередования нередко называют первичной структурой, которая и определяет конфигурацию. Известно, что пространственное распределение атомов в макромолекуле определяется длинами и природой соответствующих связей, а также значениями валентных углов, поэтому конфигурация не может быть изменена без хотя бы одной перестановки связей или углов. Вот почему переход из одной конфигурации в другую невозможен без разрыва химических связей, поэтому конфигурационные превращения можно осуществлять только в ходе химических реакций, когда системе сообщается энергия извне.

В соответствии с “линейно-монокристаллической” аналогией конфигурацию надо относить к распрямленной цепи, имеющей форму плоского *транс*-зигзага или более сложную, что характерно для молекул полимеров винилового ряда  $[-CHR-CH_2-]_n$ . Эта форма зависит не только от природы образующих цепь атомов, но и от взаимодействия боковых групп, которые не могут быть совмещены в одном объеме и, более того, должны быть на достаточном расстоянии друг от друга в силу фундаментального “квантово-механического” запрета: при чрезмерном сближении атомов или радикалов между ними начинают действовать силы отталкивания обменного происхождения.

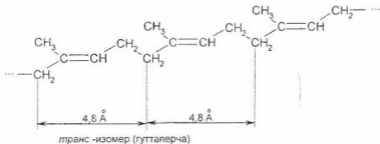
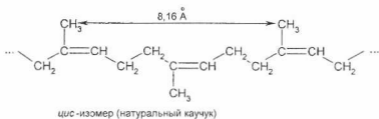
*Конфигурация* – это интегральная характеристика вытянутой цепи, которая складывается из структурных элементов – локальных конфигураций. Существенно, что эти локальные конфигурации образуют иерархию конфигурационных уровней, которые при “включении” теплового движения проявляют большую или меньшую автономность. Для полимеров выделяют несколько конфигурационных уровней (подсистем) такой иерархии: конфигурация звена; ближний конфигурационный порядок, характеризующий способ присоединения соседних звеньев; дальний конфигурационный порядок, характеризующий структуру больших участков макро-

молекул, например длину и распределение ветвлений, блоки и их чередование в блоксополимерах; и, наконец, конфигурация цепи в целом. /

**Конфигурация звена.** Важным понятием химии и физики ВМС является *конфигурационное основное звено*. Это понятие связано с пространственным расположением образующих составное повторяющееся звено (СПЗ) атомов и радикалов. / Для характеристики конфигурационного звена используют понятия и определения, принятые в органической химии. Так, для полимеров, полученных из углеводородов с сопряженными двойными связями, характерно существование звеньев в двух изомерных формах (конфигурациях) – *цис-* (I) и *транс-* (II):



Стереоизомерным центром таких звеньев является двойная связь; в *цис-*форме заместители располагаются по одну сторону плоскости двойной связи, а в *транс-*форме – по разные стороны. / Это накладывает отпечаток на всю структуру макромолекулы. Примером могут служить макромолекулы натурального каучука и гуттаперчи, химически абсолютно идентичные:



Мы уже знаем, что макромолекула построена из повторяющихся структурных единиц, что означает наличие химически идентичных функциональных групп в каждой повторяющейся мономерной единице. Пред-

ставленная схема показывает, что с точки зрения конфигурации две соседние мономерные группы не всегда идентичны: ориентированные в одном и том же направлении метильные группы в *цис*-полиизопрене встречаются не в каждой мономерной группе атомов, а лишь через 0,816 нм, а в гуттаперче через каждые 0,48 нм. Это свидетельствует о том, что у этих двух видов конфигураций разные *периоды идентичности* (расстояние между группами, одинаково расположенными в пространстве). Различие в конфигурации определяет и различие в свойствах: гуттаперча – пластик с кристаллической структурой, плавящийся при 50-70°C, а натуральный каучук – эластомер, сохраняющий эластичность при низких температурах. Для подобных полимеров стереоизомерной плоскостью является плоскость двойных связей.

Другим распространенным типом конфигурационной изомерии является l,d-изомерия звеньев, когда стереоизомерным центром является асимметрический атом углерода C\*. Например, для виниловых полимеров со звеньями –CH<sub>2</sub>–CHR–, где R может быть любым радикалом, возможно существование звена в виде двух изомеров: l – левовращающий (I) и d – правовращающий (II):



**Конфигурация присоединения звеньев (ближний порядок).** Ближний конфигурационный порядок (БКП) можно рассматривать в двух аспектах: во-первых, с точки зрения присоединения звеньев вдоль цепи полимера (структурная изомерия) и, во-вторых, с позиций пространственного порядка повторяющегося составного звена (пространственная изомерия).

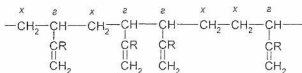
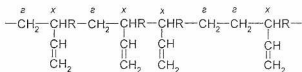
**Структурная изомерия.** При образовании цепной структуры в процессе синтеза звенья могут присоединяться друг к другу по двум схемам: “голова к хвосту” и “хвост к хвосту” (или “голова к голове”). Структурно регулярным считается полимер, в котором звенья присоединяются преимущественно по типу “голова к хвосту”. Присоединение по второй схеме приводит к формированию структурно-нерегулярных участков цепи.

Так, если в мономере типа CH<sub>2</sub>=CHR группу CH<sub>2</sub> считать “хвостом” (х), а группу CHR – “головой” (г), то в полимере могут содержаться структуры перечисленных выше типов:





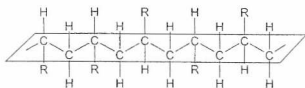
В полимере, полученном из диеновых мономеров, набор структур будет более многообразным, так как мономеры могут вступать в реакции по схеме 1,4-присоединения или по схеме 1,2- (или 3,4-)присоединения. Кроме того, эти звенья могут соединяться друг с другом также по типу “голова к хвосту”, “голова к голове” и “хвост к хвосту”:



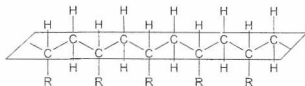
Для сополимеров типы структурной изомерии сохраняются, но набор изомеров увеличивается, так как сочетание повторяющихся звеньев различного строения может быть случайным статистическим или упорядоченным в виде диад (два звена), триад (три звена), тетрад (четыре звена) и т.д. Звенья внутри диады, триады могут соединяться так же, как и в приведенных выше примерах. ¶

**Пространственная изомерия.** Полимер можно считать пространственно регулярным (*стереорегулярным* или *тактическим*), если строение макромолекул может быть представлено единственной последовательностью конфигурационных повторяющихся звеньев одного типа. Так, для виниловых полимеров, строение которых схематически показано выше, зигзагообразная основная цепь для наглядности помещена в одной плоско-

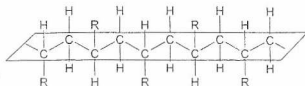
сти, состоящей из асимметричных атомов углерода, которая и будет стереоизомерной плоскостью для таких полимеров. Легко убедиться, что вращение вокруг простых связей в основной цепи с учетом валентного угла между связями  $-C-C-$  не приводит к разупорядочиванию относительно положения заместителей. При соединении однотипных стереоизомеров (l или d) образуются *изотактические* структуры ближнего порядка, а при последовательном их чередовании – *синдиотактические*.



*атактический полимер*



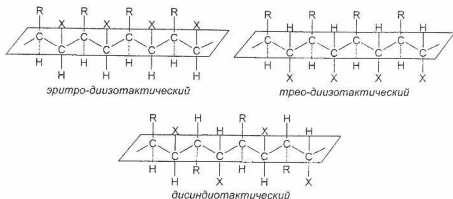
*изотактический полимер*



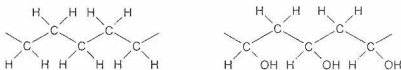
*синдиотактический полимер*

( В случае полимеров, синтезированных из дизамещенных мономеров типа  $CHR=CHX$ , возможно образование трех типов стереорегулярных полимеров: эритро- и треодинотактических и дисиндиотактических, строение которых представлено ниже.

Однако возможны случаи, когда известна конфигурация только одного центра основной цепи в каждом СПЗ. Тогда образующиеся тактические полимеры не являются стереорегулярными. Следовательно, стереорегулярный полимер всегда является тактическим, но тактический – не всегда стереорегулярен.



Основная цепь молекул виниловых полимеров типа  $[-\text{CHR}-\text{CH}_2-]_n$ , где асимметрический заместитель R достаточно мал, имеет пространственную форму плоского *транс*-зигзага, например, полиэтилен или регулярно построенный поливиниловый спирт. Здесь период идентичности совпадает с элементарным звеном.



Однако для большинства регулярных линейных одностежчатых полимеров винилового ряда взаимное отталкивание заместителей, изображенных на рисунке, приводит к тому, что плоский *транс*-зигзаг становится энергетически невыгодным, и они смешиваются друг относительно друга в пространстве. При этом плоскость симметрии будет изогнута в виде спирали, в которой боковые заместители оказываются более удаленными друг от друга. Структура спиралей, как известно, характерна не только для макромолекул с углерод-углеродными связями в основной цепи, но и для других видов макромолекул, в том числе биологически активных, например двойная спираль ДНК.

В общем виде тип спирали обозначают  $Au/t$ , где  $A$  – класс спирали, показывающий, сколько атомов входит в мотив цепи (в данном случае в СПЗ);  $u$  и  $t$  – числа, показывающие, соответственно, сколько мотивов (СПЗ) и сколько витков спирали входит в период идентичности данной макромолекулы. Однако часто в обозначении спиралей их класс не дают, ограничиваясь только указанием числа мотивов и витков в периоде идентичности. Например, в цепи изотактического полипропилена





виток спирали включает 3 звена (мотива СПЗ), спираль обозначают 2-3/1, и один виток соответствует периоду идентичности.

Для синдиотактического полипропилена силы отталкивания, создаваемые группами  $\text{CH}_3$ , практически не проявляются, и поэтому для него сохраняется конформация плоского зигзага.

Установлено, что причиной закручивания макромолекул регулярных полимеров в спираль может быть не только взаимодействие боковых заместителей. Полимерный селен (а также полисера и полителлури), не имея боковых заместителей, закручивают свои макромолекулы в спираль вследствие взаимодействия неспаренных р-электронов атомов этих элементов в линейной цепи.

**Конфигурация присоединения больших блоков (дальний конфигурационный порядок).** При переходе к дальнему конфигурационному порядку (ДКП) и конфигурации цепи следует принять во внимание, что они не могут быть получены простой экстраполяцией нижних уровней порядка.

Для гомополимеров можно говорить о том, что ДКП отражает регулярность цепи полимера. Цепь считают структурно- или стереорегулярной, если ближний конфигурационный порядок распространяется на всю макромолекулу. Полимер считается стереорегулярным, если содержание звеньев иной конфигурации не превышает нескольких процентов; при соизмеримом содержании *цис*- и *транс*-изомеров полимер будет нестереорегулярным.

Для полимеров с повторяющимся звеном  $-\text{CHR}-\text{CH}_2-$  характерно разделение на изотактические и синдиотактические, когда изо- и синдиотактическое присоединение звеньев сохраняется на протяжении всей макромолекулы. Аналогично для полимеров, полученных из мономеров типа  $-\text{CHR}-\text{CHX}-$ : для них возможно существование диизо- и дисиндиотактических конфигураций дальнего порядка.

Полимеры, в которых изо (диизо)- или синдио (дисиндио) тактические группировки соединяются хаотически, являются нерегулярными и называются *атактическими*, хотя на каком-то участке для них возможен ближний конфигурационный порядок (см. рис. на стр. 23).

Как уже указывалось, для сополимеров характерно существование ближнего конфигурационного порядка в виде упорядоченного чередования повторяющихся звеньев или их диад, триад, тетрад и других последовательностей. При нерегулярном чередовании последовательностей получают *статистические сополимеры*, а если такие последовательности имеют достаточную длину и становятся соизмеримыми между собой, то образуются *привитые или блок-сополимеры*.

Привитые сополимеры имеют основную цепь, к которой присоединены (привиты) боковые цепи. Основная и боковая цепи могут быть гомополимерами или сополимерами, могут соединяться непосредственно или через низкомолекулярное соединение. Привитые полимеры не только проявляют свойства составляющих их макромолекул, но и приобретают новые, не характерные для исходных компонентов.

Блок-сополимеры состоят из последовательностей звеньев, например А и В, имеющих дальний конфигурационный порядок. Блок-сополимеры могут быть нескольких типов А – В, А – В – А,  $[-A - B -]_n$ . Блоки полимеров могут соединяться между собой линейно или в виде лучей, а также через низкомолекулярное соединение X (рис. 12). Каждый из блоков может быть или гомополимером или сополимером. Как правило, блок-сополимеры сочетают в себе свойства составляющих их блоков.

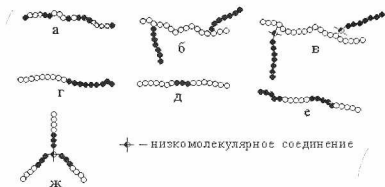


Рис. 12. Схематическое изображение сополимеров: а – статистический; б, в – привитые; г, д, е, ж – блок-сополимеры

**Конфигурация цепи.** Конфигурация цепи определяется соединением последовательностей из звеньев или блоков, имеющих дальний конфигурационный порядок. Такие последовательности могут соединяться с образованием *линейных* полимеров. Однако число линейных полимеров невелико. К ним относятся некоторые природные полимеры, например *цис-полиизопрен* (натуральный каучук) и *целлюлоза*. Для большинства полимеров характерно нарушение линейности в результате образования *разветвленных* структур, когда наряду с основной цепью  $l$  имеются боковые цепи длиной  $l_0$ , связанные с ней химическими связями и состоящие, как правило, из звеньев того же состава. Разветвленные полимеры могут иметь короткие ( $l_0 < l$ ) и длинные ( $l_0 \rightarrow l$ ) ветвления; последние разделяют на регулярные (звездообразные, гребнеобразные) и статистические (“древовидные”) (см. учебное пособие: ВМС, часть I “Общие представления о поли-

мерах”). Если при этом молекулярная масса линейной и разветвленной молекул одинакова, то они являются изомерами. Физические и механические свойства полимеров, состоящих из линейных макромолекул, сильно отличаются от свойств полимеров, состоящих из разветвленных макромолекул (например, полиэтилен высокой плотности и полиэтилен низкой плотности).

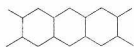
*Разветвленность* макромолекул – важнейшая характеристика конфигурации цепи полимера. Разветвленность оценивают следующими показателями:

- функциональностью ветвлений  $f_e$  – числом ветвей, выходящих из каждого узла разветвления;
- плотностью разветвления  $\rho_e$ , равной числу разветвленных звеньев  $n_e$ , отнесенных к их общему числу  $n$ :  $\rho_e = n_e/n$ ;
- средним числом ветвей в макромолекуле  $l_e$  или числом ветвей, приходящихся на 1000 атомов С;
- фактором разветвленности  $g$ .

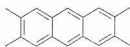
Так, если в молекуле полиэтилена только 5-15 ветвлений на 1000 атомов С, то увеличивается его склонность к кристаллизации и жесткость. Таким является полиэтилен высокой плотности (ПЭВП). Если же число разветвлений возрастает до 20-40, то это уже сильно нарушает его регулярность, затрудняет кристаллизацию и понижает жесткость цепи, что характерно для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

В ряде случаев плотность разветвления достигает некоторого критического значения  $\rho_{e,кр}$ , при котором в системе возникают так называемые *сшитые* или *сетчатые* структуры (например, резина из каучука), когда цепи соединены между собой химическими связями в единую сетку. Сетчатые структуры могут быть плоскими или пространственными, в сетку могут соединяться две макромолекулы или несколько (вплоть до сшивания всех макромолекул), сшивающие связи могут быть распределены регулярно или статистически.

При соединении двух макромолекул могут образовываться *лестничные* полимеры – полимеры со сдвоенной цепью или с регулярной линейной сеткой (рис. 13). К ним, как правило, относятся полимеры, макромолекулы которых состоят из конденсированных циклов, соединенных между собой через два или более общих атомов, например:



*полибутадиен  
циклический*

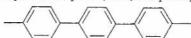


*полиацен*



*полихиноксалин*

Если циклы соединены через один общий атом, то такие лестничные полимеры называются *стирополимерами*, как, например, полифенилен:



В реальных лестничных полимерах регулярность сетки часто нарушается, и тогда образуются *полулестничные* или *блок-лестничные* полимеры.

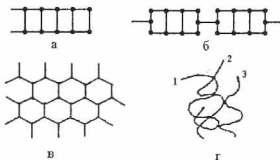


Рис. 13. Схематичное изображение сетчатых полимеров:

а – лестничные; б – полулестничные; в – плоско-сетчатые;  
г – пространственно сетчатые

Примером *плоских сетчатых* полимеров может служить графит, в котором макромолекулы соединены между собой химическими связями с образованием двухмерной сетки (рис. 14).

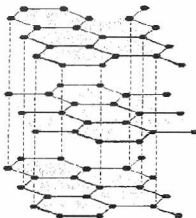


Рис. 14. Схематичное изображение двухмерной сетки графита

Трехмерные сетчатые полимеры, цепи которых соединены между собой в трех направлениях, могут быть построены регулярно или характеризоваться статистическим расположением макромолекул и сшивок. Примером регулярно построенного пространственного полимера является алмаз, состоящий только из атомов углерода. Однако наиболее распространены статистические пространственные сетчатые полимеры, которые называют также гелями. Такие сетки обычно получают при синтезе полимеров или специальной обработкой линейных и разветвленных полимеров, при которой протекают реакции структурирования. В качестве примера таких сеток можно привести сетку из цепей натурального каучука, сшитую пероксидами. Для характеристики таких сеток часто используют следующие параметры:

- функциональность узлов  $f_n$ , определяемую как число цепей, сходящихся в узле;
- ✓ • молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между узлами  $M_c$ ;
- число цепей между узлами в единице объема  $N_c$ ;
- число молей цепей  $n_c$ , заключенных между узлами;
- показатель сшивания  $\gamma_c$  - число поперечных связей на одну макромолекулу;
- число узлов в единице объема  $\nu_c$ ;
- степень сшивания  $\beta_c$  - доля сшитых звеньев на одну макромолекулу.

Согласно статистической теории бесконечная сетка (гель) монодисперсных макромолекул образуется в так называемой *точке гелеобразования* при условии  $\gamma_c = 1$  и  $\beta_c \approx 1/n$ . В случае сополимеров из повторяющихся звеньев с различной реакционной способностью в реакциях сшивания  $\beta_c = (1/n) \cdot s$ , где  $s$  – доля звеньев, способных к сшиванию.

В идеальных сетках все бесконечные цепи должны быть связаны между собой химическими связями и не иметь свободных концов и несвязанных макромолекул. Однако реальные сетки отличаются от идеальных наличием растворимой части полимера, называемой *золь-фракцией* и включающей несшитые молекулы и низкомолекулярные фракции несвязанных концов, зацеплений, неравномерным распределением поперечных связей.

По плотности сшивания сетки можно разделить на редкие и густые. К редким относятся сетки, имеющие  $\nu_c$  до  $10^{29} \text{ м}^{-3}$ , а к густым – сетки с большей плотностью. По структуре различают сетки, полученные из одного полимера, – однофазные, из смеси двух полимеров – двухфазные и взаимопроникающие, не связанные между собой химическими звеньями.

### 3. Внутреннее вращение в молекулах

Физические свойства веществ зависят от их химического строения. Взаимосвязь между физическими свойствами полимеров и их химическим строением очень сложна и проявляется прежде всего через влияние химического строения на гибкость макромолекулы или цепи.

*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.

На заре полимерной науки в начале 20-х годов появились фундаментальные работы немецкого физико-химика Г. Штаудингера, в которых было высказано предположение о цепном строении молекул полимерных веществ, которые он представлял себе в виде жестких палочек.

Исходя из такой модели невозможно было объяснить способность полимеров испытывать большие обратимые деформации. В связи с этим возникло представление о том, что макромолекулы имеют форму спиралей, которые под действием механического напряжения могут растягиваться. Однако позднее выяснилось, что многие полимеры вовсе не являются спиральями. Например, цепи ряда полимеров по форме представляют собой плоский зигзаг. И, наконец, было установлено, что способность многих полимеров испытывать большие обратимые деформации связана с внутренним вращением в молекулах, которое уже хорошо было изучено в случае низкомолекулярных органических соединений.

Впервые на возможность вращения групп  $\text{CH}_3$  в молекуле этана вокруг направления соединяющей их химической связи обратил внимание Вант-Гофф, считая вращение свободным, т.е. происходящим без изменения потенциальной энергии молекулы, так как в молекуле этана все атомы водорода равноценны, как в молекуле водорода (рис. 15).

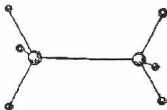


Рис. 15. Модель молекулы этана

Но, с другой стороны, можно трактовать этан как метан, в котором один атом водорода заменен на группу  $\text{CH}_3$ . Хотя атомы водорода каждого метильного радикала и удалены от атомов водорода "партнера", обменное взаимодействие между ними сохраняется, причем, поскольку все связи насыщены, возникает отталкивание. Таким образом, в действительности внутреннее вращение в молекуле этана не является свободным вследствие взаимодействия между химически не связанными друг с другом атомами. Поэтому, если изображать этан двумя тетраэдрами с взаимопроникающими вершинами, можно предположить, что энергетически выгоднее будет конформация, при которой один тетраэдр повернут вокруг оси  $\text{C} - \text{C}$  на  $60^\circ$  по отношению к другому (рис.16, б). Такой поворотный *транс*-изомер будет иметь минимум потенциальной энергии и, следовательно, должен преобладать в равновесной смеси над *цис*-изомером. Это самое невыгодное положение, так как атомы водорода двух метильных групп располагаются точно друг над другом (рис.16,а), и расстояние между ними будет минимальным.

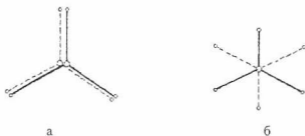


Рис. 16. Расположение  $\text{CH}_3$ -групп в молекуле этана в *цис*- (а) и *транс*- (б) положениях

Поэтому силы отталкивания, возникающие между этими атомами, будут стремиться повернуть  $\text{CH}_3$ -группу, чтобы перевести атомы водорода в наиболее энергетически выгодное, устойчивое положение. Для преодоления обменных сил отталкивания необходимо затратить дополнительную энергию, а именно *энергию активации*. Следовательно, при изменении угла поворота потенциальная энергия метильной группы изменяется (рис.17,а). При полном повороте группы  $\text{CH}_3$  вокруг простой связи  $\text{C} - \text{C}$  на  $360^\circ$  энергетически выгодным оказываются три конформации с минимальной потенциальной энергией  $U_{\text{min}}$ , когда атомы водорода двух групп  $\text{CH}_3$  наиболее удалены друг от друга. На энергетической кривой им соответствуют значения угла поворота  $\phi$ , равные  $0$ ;  $120$  и  $240^\circ$ . Трех конформациям молекулы этана, когда атомы водорода двух метильных групп находятся на наиболее близком расстоянии, соответствует максимальная потенциальная энергия  $U_{\text{max}}$ .

Разность  $U_{max}$  и  $U_{min}$  представляет собой высоту потенциального или активационного барьера вращения  $U_0$ , т.е. энергию, необходимую для перехода молекулы из положения с минимальным значением потенциальной энергии в положение, соответствующее ее максимальному значению.

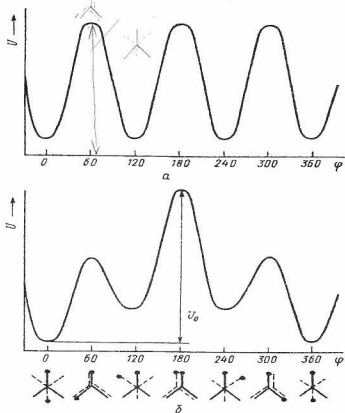


Рис. 17. Зависимость потенциальной энергии внутреннего вращения в молекулах этана (а) и 1,2-дихлорэтана (б) от угла поворота  $\varphi$

Для этана и ряда других молекул, в которых вращение возможно вокруг оси симметрии, зависимость потенциальной энергии от угла поворота  $\varphi$  можно выразить следующей приближенной формулой:

$$U = U_0/2(1 - \cos 3\varphi).$$

Установлено, что высота потенциального барьера вращения  $U_0$ , ограничивающего вращение кинетических элементов молекул, определяется величиной энергии внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Для молекулы этана в газообразном состоянии  $U_0$  составляет 12,1 кДж/моль, и, чтобы преодолеть такой барьер, молекула должна обладать определенным



запасом кинетической энергии ( $kT$ ). Для молекул с меньшей степенью симметрии по сравнению с молекулой этана (*n*-бутан или дихлорэтан) кривая приобретает более сложную форму (рис.17,б).

Таким образом, истинной причиной *поворотной изомерии* является проявление обменного взаимодействия между атомами, т.е. *энергетического*, а не *геометрического* запрета на занятие радикалом определенной позиции в молекуле. Традиционный пример с раздвижением метильных групп в молекуле диметилацетилена  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$  показывает снижение обменных взаимодействий между противоположными метильными группами. В такой молекуле тройная связь – это мощный экранирующий фактор, и поэтому все взаимные положения  $\text{CH}_3$ -групп равновероятны, т.е. внутреннее вращение вокруг простой  $\text{C}-\text{C}$  связи облегчается ( $kT < U_0$ ), а энергия активационного барьера понижается до значения  $\sim 4$  кДж/моль. Однако и для молекулы этана энергия активационного барьера еще не столь высока, и поэтому при обычных температурах происходит практически свободное вращение. Переход из одной конформации в другую осуществляется  $10^{10}$  раз в секунду, т.е. очень быстро, поэтому этан фактически представляет собой смесь поворотных изомеров. Только при очень низких температурах ( $\sim 50$  К) вращение группы  $\text{CH}_3$  становится “заторможенным”.

В молекуле дихлорэтана  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  свободу вращения и, тем самым, существование определенных пространственных форм молекулы, называемых *конформациями*, ограничивает атом хлора.

Конформацию, на первый взгляд, можно было бы определить как конфигурацию с “включенным” тепловым движением. Иными словами, *конформация* – это строго определенное взаимное расположение в пространстве атомов и атомных групп в молекуле. Переход из одной конформации в другую осуществляется за счет вращения, поворота или колебания вокруг одинарных связей под действием теплового движения или внешних сил и не сопровождается разрывом валентных химических связей. Следовательно, природа связей при *конформационных превращениях* остается неизменной, меняется лишь ориентация связей в пространстве.

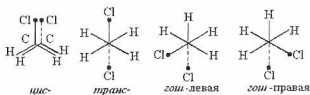
Известно, что даже относительно простые органические молекулы представляют собой смесь различных *конформеров*, т.е. поворотных изомеров. Наиболее часто встречающиеся и в то же время наиболее простые конформеры – это *ротамеры*. Для них характерно существование нескольких стабильных или метастабильных конформаций, разделенных сравнительно невысокими потенциальными барьерами; последнее приводит к относительной легкости перехода из одной конформации в другую и невозможности их препаративного разделения. Однако, используя спектроскопические методы, без особого труда удастся оценить их относительные концентрации в равновесной смеси. Приведенные в табл. 2 расчетные значения  $U_0$  показывают, что для большинства органических соединений потенциальный барьер вращения составляет 4-19 кДж/моль. Повышенные

значения  $U_0$  наблюдаются при увеличении числа групп  $\text{CH}_3$  в молекуле, а также при наличии атомов галогена (хлора или фтора), расположенных несимметрично. Эти значения понижаются, если рядом с ординарной связью, вокруг которой происходит вращение, находится двойная связь (например, бутан и бутилен). Потенциальные барьеры также сравнительно невелики, если вращение происходит вокруг связей углерод-гетероатом ( $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{S}$ ,  $\text{C}-\text{N}$ ) или  $\text{C}-\text{Si}$ .

Таблица 2  
Значения потенциальных барьеров вращения  $U_0^*$

Соединение	$U_0$ , кДж/моль	Соединение	$U_0$ , кДж/моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	11,7	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	4,5
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	14,3	$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$	4,45
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	16,4	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	8,0
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	18,5	$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}_3$	7,1
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	8,2	$\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$	18,3
$\text{H}_3\text{C}-\text{CF}_3$	15,5	$\text{SiH}_3-\text{SiH}_3$	4,2

Поэтому при переходе от этана к дихлорэтаноу большим “злом” становится взаимодействие атомов хлора, что ограничивает свободу вращения и тем самым существование определенных конформаций. По-прежнему энергетически выгоден *транс*-конформер (рис.17,б), так как *цис*-конформер из-за проявления сил отталкивания является практически неустойчивым. Для нивелирования сил отталкивания  $\text{Cl}$  поворачивается на угол  $120^\circ$ , образуя так называемую “скошенную” *гош*-форму (левую  $+120^\circ$ , правую  $-120^\circ$ ).

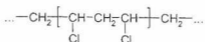


Эти *гош*-ротамеры менее стабильны, чем *транс*- ( $U_r > U_g$ ), но более устойчивы по сравнению с *цис*-формой ( $U_r < U_c$ ). Переход из одной формы в другую возможен только при условии, что  $kT > U_0$ . Для 1,2-дихлорэтаноу значение  $U_0$  также невелико – несколько более 16,7 кДж/моль. Такую энер-

\* Значения потенциальных барьеров  $U_0$  рассчитаны на основе термодинамических свойств идеальных газов, т.е. для изолированных молекул

гию молекулы легко получают в процессе теплового движения, и поэтому переходы между конформациями осуществляются с высокой скоростью ( $10^{10} \text{ с}^{-1}$ ). Выделить конформеры 1,2-дихлорэтана невозможно, хотя их существование доказано спектроскопически.

Теперь обратимся к полимерам, конформация которых может быть охарактеризована, как и конфигурация, четырьмя главными уровнями. Нетрудно видеть, что на уровне ближнего конформационного порядка возникает та же дилемма, что и в случае 1,2-дихлорэтана, если представить участок макромолекулы поливинилхлорида, на котором элементарные звенья соединены по типу "хвост к хвосту", следующим образом:



Следовательно, ближний конформационный порядок цепи в данном случае также будет определяться равновесным содержанием наиболее устойчивых одной *транс*- и двух *гаус*-конформаций, а также скоростью перехода между ними. Как считал Флори, в реальной полимерной цепи правые и левые *гаус*-изомеры не вполне эквивалентны.

Теперь нетрудно понять, как поворотная изомерия может изменить форму макромолекулы в процессе теплового движения. Как уже было отмечено, для изотактического винилового полимера допустимой является конфигурация полностью вытянутой цепочки в форме *транс*-зигзага, но практически невозможной является ситуация с *цис*-ротамерами. Поэтому энергетически выгодно, чтобы цепь утратила *транс*-конформацию и превратилась в спираль, так чтобы радикалы *R* оказались максимально удалены друг от друга. Если *R* – это  $\text{CH}_3$ -группа, то наиболее выгодной конформацией оказывается  $3_1$ -спираль, т.е. такая спираль, где на один виток приходится три звена, а радикалы повернуты друг относительно друга на  $120^\circ$ .

При синдиотактической конфигурации цепь может сохранить конформацию *транс*-зигзага, т.к. группы  $\text{CH}_3$  уже "с самого начала" находятся в *транс*-положении. В результате "закручивания" макромолекулы в этом случае может образовываться  $4_1$  или более сложная спираль. Таким образом, характер подобного "исправления" конфигурации зависит от конкретной структуры полимера.

В некоторых особых случаях такие "исправленные конфигурации", распространяясь на дальний конформационный порядок, оказываются иммобилизованными водородными связями, сверхсопряжением или иными факторами, но обычно тепловое движение, в соответствии с принципами статистической физики, приводит к усреднению конформаций как в пространстве, так и во времени.

Итак, мы “включили” тепловое движение, и макромолекула с “исправленной” конфигурацией должна прийти в наиболее вероятное состояние. Как же происходит тепловое движение?

Представление о внутреннем вращении в макромолекулах полимеров впервые было введено Куном, Марком и Гутом, которые допускали возможность свободного вращения звеньев цепи относительно друг друга.

Рассмотрим изолированную цепь полимера, в которой атомы углерода связаны только  $\sigma$ -связями. Звенья такой цепи, если они находятся в тепловом движении, могут вращаться вокруг  $\sigma$ -связей только в том случае, если валентные углы не фиксированы и влияние заместителей основной цепи отсутствует. Только при этом условии звенья цепи могут занимать в пространстве произвольные положения независимо от положения соседних звеньев, т.е. могут принимать любые конформации. В действительности такие цепи не существуют, их условно называют *свободно-сочлененными* (ССЦ).

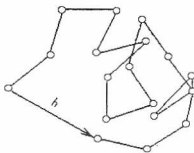


Рис. 18. Схематичное изображение макромолекулы в виде свободно-сочлененной цепи:  
 $h$  – вектор расстояния между концами цепи

В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину и звенья располагаются не произвольно, а положение каждого последующего звена оказывается зависимым от положения предыдущего. Поэтому число конформаций ограничено.

Вероятность существования тех или иных конформеров, так же как и для простых химических соединений, будет определяться соотношением сил притяжения и отталкивания, т.е. внутримолекулярным (между атомами одной и той же цепи) и межмолекулярным (между атомами звеньев соседних цепей) взаимодействием. Поскольку учет последнего очень сложен, для количественных расчетов ограничиваются учетом только внутримолекулярного взаимодействия химически не связанных между собой атомов и

групп атомов одной и той же молекулы полимера. Различают два вида внутримолекулярного взаимодействия:

- *взаимодействие ближнего порядка*, т.е. взаимодействие атомов и групп атомов, расстояния между которыми соизмеримы с размерами звена, например, между атомами соседних звеньев;

- *взаимодействие дальнего порядка*, т.е. взаимодействие между атомами и атомными группировками звеньев, расположенных в цепи на значительных расстояниях друг от друга. Оно проявляется в том случае, когда длинная цепь свернута, и звенья, разделенные большими отрезками цепи, могут случайно сблизиться. Существенно большее влияние на торможение свободного вращения оказывает взаимодействие ближнего порядка.

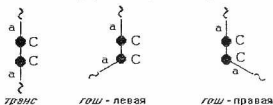
Переход из одной конформации в другую, так же как и для низкомолекулярных соединений, определяется соотношением потенциального барьера вращения  $U_0$  и кинетической энергии молекулы ( $kT$ ). Существование взаимодействий ближнего и дальнего порядка накладывает настолько существенные ограничения на вращение звеньев вокруг одинарных связей, что оно становится заторможенным, и вероятны лишь повороты на некоторый угол  $\varphi$ , величина которого определяется химическим строением и конфигурацией макромолекулы.

Перемещение целых макромолекул при их тепловом движении невозможно вследствие того, что суммарная энергия межмолекулярного притяжения превышает энергию любой химической связи, хотя отдельные участки цепи способны перемещаться без изменения положения более удаленных ее частей. Это требует гораздо меньше энергии и вполне осуществимо благодаря гибкости макромолекулы. Если сообщить макромолекуле энергию, достаточную для полного отрыва ее от соседних макромолекул, то может произойти прежде всего разрыв валентных связей, т.е. разложение полимера. Тепловое движение в полимерных телах состоит из поступательных и колебательных движений тех или иных участков макромолекулы, из непрерывного изменения степени изогнутости цепи, свертывания и раскручивания ее. Если бы внутримолекулярное тепловое движение отсутствовало, то макромолекула приняла бы только одну равновесную конформацию, отвечающую наименьшей потенциальной энергии и максимальной вероятности (энтропии), а каждое звено занимало бы в пространстве положение, определяемое положением остальных звеньев, и макромолекула была бы жесткой.

**Конформация звена.** Повторяющиеся звенья большинства полимеров, как правило, представляют собой смесь поворотных изомеров. Так, для равновесной смеси виниловых полимеров  $[-CH_2-CHX-]_n$  характерно существование трех поворотных изомеров: *транс*- и двух *гаус*- (левого и правого).

**Ближний конформационный порядок** проявляется в образовании различных конформаций при присоединении звеньев друг к другу. Для ви-

ниловых и винилиденовых полимеров возможно существование соседних звеньев в *транс*- и *гош*-конформациях (а – повторяющееся звено):



Для диеновых полимеров (полихлоропрена, полибутадиена) также были обнаружены такие же *транс*- и *гош*-конформации относительно групп  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ .

Ближний конформационный порядок предусматривает и конформационный набор в малых последовательностях, например диадах, триадах и т.д. Изменение набора конформеров влечет за собой и изменение периода идентичности. Ниже приведены данные о периоде идентичности для виниловых полимеров (*T-транс*,  $\Gamma_s$  и  $\Gamma_{np}$ -*гош* левая и правая; цифры – число повторяющихся конформеров).

Таблица 3

Значения периодов идентичности для виниловых полимеров

Тип конформации	Период, нм	Тип конформации	Период, нм
$T_2$	0,25	$(T\Gamma_{np})_3$	0,62
$T_4$	0,50	$(T\Gamma_s)_3$	0,62
$T\Gamma_s T\Gamma_{np}$	0,44	$T_3\Gamma_s T_3\Gamma_{np}$	0,88
$\Gamma_{s4}$	0,36	$(T\Gamma_s)_2(T\Gamma_{np})_2$	0,85

Дальний конформационный порядок предусматривает определенное регулярное или нерегулярное сочетание малых последовательностей конформеров на достаточно большом протяжении цепи. На формирование дальнего конформационного порядка оказывают существенное влияние расположение и объем заместителей в цепи. Для виниловых полимеров, простейшим представителем которых является полиэтилен, минимум свободной энергии достигается в той из трех конформаций (*транс*-, *гош*-левая, *гош*-правая), которой должно соответствовать максимальное расстояние между группами  $\text{CH}_2$ . Это условие выполняется, когда макромолекула на достаточно большом протяжении образует зигзагообразную *транс*-конформацию. В полипропилене атом водорода замещен на группу  $\text{CH}_3$ , имеющую больший объем. Обычно заместители располагаются таким образом, чтобы их электронные облака не перекрывались и не вызывали

тем самым появления сил отталкивания. Для удовлетворения этому условию, как было отмечено выше, макромолекула изотактического полипропилена вместо плоского зигзага образует спиральную конформацию, в которой группы  $\text{CH}_3$  повернуты относительно друг друга на  $120^\circ$ .

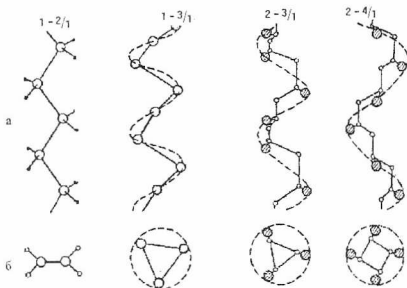


Рис. 19. Формы спиралей некоторых изотактических полиолефинов (а) и их проекции на плоскость, перпендикулярную оси макромолекулы (б):

светлые кружки – атомы, образующие основные цепи, заштрихованные кружки – боковые заместители  $R$  в СПЗ формулы  $[-\text{CHR}-\text{CH}_2-]_n$ , остальные боковые заместители в спиральных 1-3/1, 2-3/1 и 2-4/1 не показаны;

в тригональных спиральных  $R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_5$ ;

в тетрагональных спиральных  $R = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Форма спирали 2-3/1 (рис.19) для изотактических полистирола и полипропилена свидетельствует о чередовании *транс*- и *гош*-поворотных изомеров, что наглядно видно из проекции цепи на плоскость, перпендикулярную направлению главной цепи.

Степень свернутости или закрученности спирали определяется природой заместителя и его расположением в цепи. Так, если для изотактического полипропилена на один виток приходится три повторяющихся звена, то для политетрафторэтилена на каждые восемь повторяющихся звеньев приходится пять витков.

Параметры спиралей регулярных линейных полимеров определяют на основании данных рентгеноструктурного анализа, так как эти полимеры

легко кристаллизуются и пространственное положение составляющих их атомов и радикалов зафиксировано кристаллическим фазовым состоянием. Пространственные формы макромолекул (рис.19) являются скорее конфигурациями, а не конформациями, так как вращение вокруг одинарных связей цепи в кристаллическом состоянии невозможно. Однако и после разрушения кристаллической структуры при нагревании в расплаве регулярно построенного полимера указанное расположение радикалов может сохраниться на значительных по длине участках цепи. Естественно, что для нерегулярно построенных цепей, представляющих собой набор различных типов соединений звеньев – «голова к хвосту», «голова к голове» и т.д., когда структура макромолекул не фиксирована кристаллическим состоянием, конформационные возможности резко увеличиваются за счет поворотного механизма перехода от конформации к конформации.

**Конформация макромолекулы (цепи)** – это размеры и конкретные формы, которые макромолекула принимает в результате суммарного влияния теплового движения и внешних сил. (Следует отметить, что тепловое движение приводит к усреднению конформаций, и когда мы говорим о той или иной конформации, имеется в виду усредненная конформация.) В зависимости от соотношения этих сил и интенсивности теплового движения могут реализоваться различные конформации (рис. 20):

- статистический клубок, т.е. более или менее свернутая конформация, такую конформацию обычно принимают макромолекулы полимеров, для которых интенсивность внутреннего теплового движения превалирует над внешними воздействиями, она характерна для многих полимеров, например линейных (полиэтилен, полипропилен, полибутadiен, полиизопрен, тринитроцеллюлоза и др.), лестничных (полифениленсилоксан);

- конформация спирали; эту конформацию обычно принимают макромолекулы, у которых дальний конформационный порядок в виде спирали иммобилизован, например, водородными связями; спиральная конформация характерна, как правило, для белков и нуклеиновых кислот;

- конформация глобулы, т.е. очень компактной частицы, по форме близкой к сферической; такую конформацию имеют макромолекулы полимеров с очень сильным внутримолекулярным взаимодействием, например полимеры, содержащие атомы фтора (политетрафторэтилен);

- конформация стержня или струны (обнаружена для некоторых алкилполиизоцианатов);

- складчатая конформация; характерна для полимеров в кристаллическом состоянии;

- конформация коленчатого вала (например, у поли-*n*-бензамида).

Таким образом, конформация макромолекулы представляет собой сумму низших конформационных уровней. Например, конформацию макромолекулы полипропилена можно характеризовать следующим образом: конформация звена – *транс* и *гауз*; ближний конформационный порядок –



*транс* и *гош*; дальний – спираль  $3_1$ ; конформация макромолекулы – статистический клубок в аморфном состоянии и складчатая в кристаллическом.

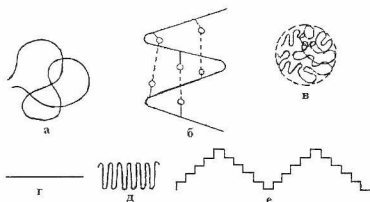


Рис. 20. Конформации макромолекул:

- а) статистический клубок; б) спираль (О-заместители, между которыми образуются водородные связи); в) глобула; г) струна; д) складчатая; е) коленчатый вал

Следует отметить, что конформация макромолекулы может изменяться в зависимости от внешних факторов – температуры, напряжения и др. При этом затрагиваются все конформационные уровни: например, при деформации растяжения в макромолекуле полибутадиена изменяется ближний конформационный порядок (*гош*-формы переходят в *транс*-) и конформация молекулы – статистический клубок переходит в конформацию, приближающуюся к вытянутой струне. Поэтому о конформации макромолекулы судят обычно в условиях отсутствия возмущающих факторов. Идеальные условия – это газовая фаза, но поскольку макромолекулы полимера не существуют в газообразном состоянии, то наиболее реальной моделью этого состояния является разбавленный раствор в так называемом  $\Theta$ -растворителе при  $\Theta$ -температуре, когда взаимодействие между полимером и растворителем отсутствует, и цепные макромолекулы имеют невозмущенные размеры.

## 4. Средние размеры макромолекул

Большинство синтетических линейных полимерных молекул, а также некоторые природные макромолекулы могут иметь большое число конформаций с практически равной энергией. Некоторые из них могут быть плотно скрученными, другие – занимать обширное пространство. Задачей данного раздела является рассмотрение средних размеров, которые могут служить характеристикой этих молекул при условии, что все молекулы в исследуемом образце полимера имеют одинаковую молекулярную массу. Значения этих средних размеров будут рассчитаны с помощью некоторых простых моделей.

### 4.1. Среднее расстояние между концами цепи

Для описания пространственного расположения гибкой молекулы обычно используются два средних размера: среднее расстояние между концами цепи и средний радиус инерции.

Среднее расстояние между концами цепи ( $h_{cp}$ ) определяется просто как средний квадрат расстояния  $\bar{h}^2$ , или среднеквадратичное расстояние между двумя концами полимерной цепи  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ , поскольку макромолекула находится в движении, занимая в каждый момент  $i$ -ю конформацию. Если  $h$  – расстояние между концами молекулы данной конформации (рис. 21,а), то процесс усреднения производится по всем возможным конформациям.

$$h_{cp} = \left( \bar{h}^2 \right)^{1/2}.$$

Чтобы теоретически оценить эту величину для простейших моделей, лучше всего выразить ее с помощью векторов. Если  $h$  – вектор, направленный от одного конца полимерной цепи к другому при данной конформации, то  $\vec{h} \cdot \vec{h} = h^2$  и

$$h_{cp} = \left( \overline{h^2} \right)^{1/2} = \left( \overline{\vec{h} \cdot \vec{h}} \right)^{1/2}. \quad (1)$$

Для предельно свернутой молекулы  $h \rightarrow 0$ , а для предельно вытянутой значение  $h$  соответствует  $L$ , т.е. длине молекулы, рассчитанной исходя из длины повторяющегося звена  $b$  и числа этих звеньев  $n$ , причем при расчете учитываются длина связей, значения валентных углов и конфигурация звена. Эту величину  $L$  называют *контурной* или *гидродинамической длиной цепи*. Для любых промежуточных положений  $0 < h < L$ . Следовательно, вектор  $h$  может изменяться в очень широких пределах.

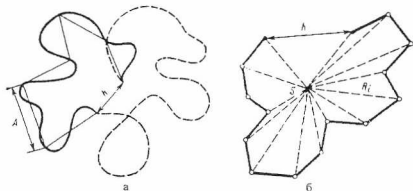


Рис. 21. Схематичное изображение изогнутых макромолекул: а – различные конформации, отвечающие одному значению  $h$ ; б – к определению среднеквадратичного радиуса инерции

## 4.2. Средний радиус инерции

Для того, чтобы определить радиус инерции, рассмотрим полимерную цепь как совокупность элементов массы с массами  $m_i$ , каждый из которых расположен на расстоянии  $r_i$  от центра массы (рис. 21,б). Радиус инерции  $R$  для данной конформации определяется как корень квадратный среднеарифметического значения  $r_i^2$  для всех элементов массы.

$$R^2 = \frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} \quad (2)$$

Для гибких цепей  $R$  зависит от конформации, поэтому рассчитывают среднеквадратичное значение по всем конформациям  $R_g$ :

$$R_g = \left( \overline{R^2} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{\sum_i \overline{m_i r_i^2}}{\sum_i m_i}} \quad (3)$$

где  $\sum m_i$  не зависит от конформации. Поэтому усредняют только числитель правой части уравнения.

Для большинства гибких полимерных цепей возможно дальнейшее упрощение полученного выражения (3). Оно основано на том, что в принятом допущении макромолекулы рассматриваются как совокупность элементов с одинаковыми массами, так что все  $m_i$  в уравнении (3) равны и

$$R_g = \left( \overline{R^2} \right)^{1/2} = \left( \frac{\sum_i r_i^2}{\sigma} \right)^{1/2} \quad (4)$$

где  $\sigma$  – общее число элементов массы, приходящихся на одну цепь.

В действительности отдельные атомы или группы атомов различаются по массе, поэтому данное обстоятельство не будет влиять на конечный результат только при условии, когда существующие элементы с различными массами распределены в полимерной цепи или регулярно, или хаотично. Тогда каждая разновидность атомов в среднем имеет одно и то же среднеквадратичное смещение от центра масс. Если же звенья полимерной цепи с разной массой распределены в регулярной и неповторяющейся последовательности, например если все звенья одного вида находятся в центре полимерной цепи, а звенья другого вида ближе к концам, то принятое допущение о звеньях с равной массой будет неправильным.

Для проведения расчетов принято, как и в случае  $h_{cp}$ , радиус инерции выражать с помощью векторных обозначений. Тогда  $r_i$  – вектор, направленный от центра массы к  $i$ -ому элементу массы. При этом

$$R_g = \left( \overline{R^2} \right)^{1/2} = \left[ \sum_i \left( \vec{r}_i \vec{r}_i \right) / \sigma \right]^{1/2}. \quad (5)$$

Установлено, что для всех гибких линейных (неразветвленных) цепей  $h_{cp}$  и  $R_g$  связаны одинаковым соотношением

$$R_g^2 \cong h_{cp}^2 / 6.$$

Для нелинейных молекул средний радиус инерции будет меньше, чем для соответствующих линейных молекул, и тогда полученное соотношение будет иным. Так, достаточно одного разветвления, чтобы уменьшить  $R_g^2$  до величины  $0,9 h_{cp}^2 / 6$ . Из этого следует, что для каждой подобной цепи достаточно рассчитать только одну из приведенных величин. Поэтому в следующем разделе мы будем подробно рассматривать расстояние между концами цепи.

Кроме показателя, характеризующего расстояние между концами макромолекулы, в понятие размера входит и диаметр макромолекулы  $d$  – диаметр цилиндра, описанного вокруг молекулы. Он определяется с учетом боковых групп, разветвлений и других конформационных характеристик (рис. 22).

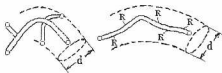


Рис. 22. Способы определения диаметра макромолекулы  $d$  ( $R$  – заместители)

Как и длина цепи,  $d$  является усредненной характеристикой, поскольку форма макромолекулы изменяется вследствие микроброуновского дви-

жения. Объем, занимаемый одной макромолекулой, – это так называемая координационная сфера, окружающая клубок. Концентрация полимера зависит от типа конформаций: в статистическом клубке она невелика и составляет в  $\Theta$ -растворителе  $\approx 3\%$ . Чем сильнее взаимодействие внутри клубка, тем больше его плотность и меньше сфера, т.е. объем. Поэтому концентрация полимера больше при глобулярной конформации по сравнению с конформацией статистического клубка.

### 4.3. Функции распределения конформаций полимерных молекул

Основная задача в теории изолированной молекулярной цепочки заключается в расчете ее размеров. В науке последовательно развивались три этапа представлений о форме и размерах макромолекулярных цепей. Концепция Мейера об основах эластичности длинноцепочечной молекулы, математически развитая такими учеными, как Гут, Марк и Кун, показала, что точные детали строения цепи и ее геометрия мало влияют на конечный результат. Поэтому в целях упрощения выявления взаимосвязи между статистическими размерами  $\bar{h}^2$  или  $\bar{R}^2$  и основными характеристиками цепных молекул (их длиной, заторможенностью вращения) были использованы различные физические модели.

На первом этапе в качестве простейшей модели была выбрана некая абстрактная идеальная цепь с полной свободой внутреннего вращения – *свободно-сочлененная* цепь (ССЦ) (рис. 18). Такая цепь является предельно гибкой, может иметь непрерывный набор конформаций и поэтому не точно воспроизводит геометрию реальной цепной макромолекулы. Однако различие между идеальной и реальной цепями несущественно для конечного результата.

#### 4.3.1. Полимерная цепь с полной свободой внутреннего вращения. Проблема беспорядочного блуждания

Для решения гипотетической проблемы – проблемы полимерной цепи с полной свободой внутреннего вращения был применен метод “хаотических (статистических) блужданий”, теорию которого впервые разработал А.Эйнштейн.

Установлено, что если беспорядочные блуждания претерпевают многочисленные изменения, то в очень редких случаях можно обнаружить, что большинство проекций будет иметь один и тот же знак. Это аналогично бросанию монеты – мысленно проигрываем подобную ситуацию: при большом числе бросаний разность между частотами выпадения “орел” или “решка” почти всегда гораздо меньше, чем полное число бросаний. В классической задаче случайных блужданий Эйнштейна рассматривается чело-

век, сделавший несколько шагов в произвольном направлении, причем направление каждого последующего шага не зависит от направления предыдущих. При этом вероятность того, что человек будет двигаться по прямой или вернуться в исходную точку, чрезвычайно мала. Тогда нетрудно доказать, что пройденное расстояние будет пропорционально  $\sqrt{\sigma}$ , где  $\sigma$  - число проделанных шагов равной длины  $L$  в трехмерном пространстве. Так, если обозначить через  $\sigma_+$  число шагов с положительной проекцией на произвольно выбранную нами ось  $z$ , а через  $\sigma_-$  - число шагов с отрицательной проекцией, тогда  $\sigma_+ + \sigma_- = \sigma$  при условии, что  $\sigma \gg 1$ , то есть в большинстве случаев  $\sigma_+$  и  $\sigma_-$  будут близки к  $\sigma/2$ . Иными словами, если обозначить через  $W(\sigma_+)$  - вероятность данного значения  $\sigma_+$  (или  $\sigma_-$ ) в отдельном блуждании на  $\sigma$  шагов, то можно утверждать, что  $\sum W(\sigma_+)$  или  $\sum W(\sigma_-)$  для всех значений  $\sigma_+$  (или  $\sigma_-$ ), близких к  $\sigma/2$ , будет очень близка к единице, при  $\sigma \gg 1$ . При этом величина  $W(\sigma_+)$  подсчитывается просто как число способов достижения величины  $\sigma_+$  и равна частному от деления  $\sigma!$  ( $\sigma_+!$   $\sigma_-!$ ) на полное число возможных размещений, равное  $2^\sigma$ :

$$W(\sigma_+) = \sigma_+! / (2^\sigma \sigma_+! \sigma_-!) \quad (6)$$

Задача о произвольной цепи аналогична задаче о произвольном пути в трехмерном пространстве. Поэтому математические выкладки теории хаотического блуждания могут быть применимы к модельным полимерным цепям, а решение этой проблемы вполне аналогично решению задачи о произвольном пути на плоскости, если принять, что  $L=l$ , а  $\sigma = n$ . Это означает, что если  $n$  - число звеньев, а  $l$  - длина одного звена, то при  $n \gg 1$

$$n_+ + n_- = 0, \text{ а } n_+ - n_- \ll n.$$

Тогда в рамках свободносочлененной цепи, в ее проекциях на ось  $z$ , суммарная проекция цепи должна быть намного меньше ее контурной длины на эту ось, т.е. цепь будет скрученной:  $nl_z \ll nl$ . Однако позднее было установлено, что подобный подход к решению этой проблемы возможен только при условии, если в качестве модели выбрана цепь с меньшим количеством сегментов  $n'$ , чем действительная полимерная молекула, причем длина каждого сегмента  $l_e$  гораздо больше, чем  $l$ .

Рассмотрим сначала упрощенную одномерную задачу. Выберем произвольно ось  $z$ , на которой, начиная от точки 0, мы откладываем вправо и влево звенья цепи длиной  $l$ . Вероятность отложить любое из звеньев вправо или влево считаем одинаковой. Задачу о подобной цепи, сложенной вдоль прямой, называют "задачей о складном метре" (рис.18). Рассмотрим некоторую конфигурацию складного метра, характеризуемую  $k$  шагами вправо и  $m$  шагами влево. Тогда длина проекции радиуса вектора  $h=(k-m)l$ . Величина  $h$  может иметь знак плюс, если  $k>m$ , и знак минус в обратном

случае. Статистическое среднее  $h = 0$ , так как равновероятно событие, при котором  $k$  шагов осуществлены влево, а  $m$  шагов – вправо. Поэтому необходимо рассматривать величину  $\bar{h}^2$  – средний квадрат длины цепи, для которого знак несущественен, а важно лишь одно – чтобы число шагов в одну сторону определенным образом отличалось от числа шагов в обратную сторону. Найдем вероятность того, что число шагов в одну сторону будет  $k$ , а во вторую –  $m$ . Так как отдельные “события” независимы друг от друга, то вероятность сложного события будет соответствовать вероятности длины цепи:

$$W(k, m) = \frac{(k+m)!}{k!m!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{k+m}. \quad (7)$$

Это выражение можно упростить с помощью формулы Стирлинга при условии, если  $k \gg 1$  и  $m \gg 1$ :

$$\ln k! = \frac{1}{2} \ln 2\pi + \left(k + \frac{1}{2}\right) \ln k - k \quad (8)$$

Логарифмируя уравнение (7) и вводя новое переменное  $\xi = \frac{k-m}{2}$ , которое представляет собой бесконечно малый отрезок пути, получим

$$k = \frac{k+m}{2} + \xi, \quad m = \frac{k+m}{2} - \xi, \quad \text{где } \xi \ll \frac{k+m}{2};$$

или  $\sigma_+ = \sigma/2 + \xi$ , а  $\sigma_- = \sigma/2 - \xi$ , где  $\xi \ll \sigma/2$ .

Учитывая, что существует однозначное соотношение между числом шагов  $\sigma_+$  (или  $\sigma_-$ ) и  $\xi$ , так что  $W(\sigma_+) = W(\xi)$ , после соответствующих математических преобразований получим уравнение, которое известно из работ Гаусса как нормальный закон распределения ошибок. По этой причине данное распределение принято называть распределением Гаусса:

$$W(\xi) = (2/\pi\sigma)^{1/2} \cdot e^{-2\xi^2/\sigma} \quad (9)$$

Однако гауссова функция непрерывна, а блуждания по цепи дискретны, т.к. рассматриваются как серия перескоков между отдельными ротамерами. Причем в изолированной молекуле время одного элементарного перескока при 20°C составляет примерно  $10^{-10}$ с. В случае, когда распределение достигает больших значений, то есть  $\sigma_+$  и  $\sigma_- \gg 1$ , для длинных цепей можно использовать непрерывную функцию распределения  $W(\xi)$ :

$$W(\xi)d\xi = (2/\pi\sigma)^{1/2} \cdot e^{-2\xi^2/\sigma} \cdot d\xi \quad (10)$$

Теперь можно в расчеты ввести величину  $h$ , а точнее – проекцию расстояния между концами цепи на ось  $z$  ( $h_z$ ), которая должна быть значи-

тельно меньше суммы проекций отдельных звеньев на данную ось:  $h_z \ll nl_z$  (рис. 23).

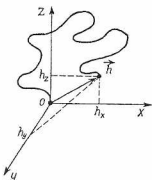


Рис. 23. Линейная макромолекула в декартовых координатах

Поскольку в пространстве данное направление не является предпочтительным, то, рассуждая аналогично, получим:

$$\begin{aligned} h_y &< < nl_y \\ h_x &< < nl_x \end{aligned}$$

Принимая во внимание, что значение величины  $h_z$  должно соответствовать любому значению  $\xi$ , и при условии, что  $\sigma_+$  и  $\sigma_- \gg 1$ , средняя длина проекций всех шагов с положительным знаком будет равна средней длине проекций всех шагов с отрицательным знаком, причем обе они будут равны средней проекции длины  $L$  под углом  $\Theta$  к оси  $z$ , где  $\Theta$  может принимать все значения с равной вероятностью.

Тогда средняя проекция длины цепи будет  $(L^2 \cos^2 \Theta)^{1/2} = L/3^{1/2}$ , так как  $\overline{\cos^2 \Theta} = 1/3$ , а значение  $h_z$ , с учетом выведенных ранее зависимостей:

$$h_z = (\sigma_+ - \sigma_-) L/3^{1/2} = 2\xi L/3^{1/2}. \quad (11)$$

После дифференцирования получим:

$$dh_z = 2Ld\xi/3^{1/2}. \quad (12)$$

Если теперь  $W(h_z)dh_z$  представляет собой вероятность того, что значение проекции на ось  $z$  расстояния между концами цепи лежит в интервале  $h_z$  и  $h_z+dh_z$ , тогда по уравнению (12) вероятность того, что величина  $\xi$  лежит на оси  $z$  в пределах  $\xi$  и  $\xi+d\xi$ , равна

$$W(\xi)d\xi = (2L/3^{1/2}) \cdot W(h_z)d\xi. \quad (13)$$



Поскольку это выражение должно быть идентично выражению (10), тогда

$$W(h_z) = (3^{1/2}/2L)W(\xi) = (3/2\pi\sigma L^2)^{1/2} \cdot e^{-2\xi^2/\sigma} \quad (14)$$

Учитывая, что  $(\sigma_+ - \sigma_-)L = h$  – длина складного метра, а  $(\sigma_+ + \sigma_-) = n$  – общее число звеньев в цепи, можно преобразовать эти уравнения с помощью уравнения (11) и получить выражение для вероятности нахождения абсолютной величины проекции радиуса вектора расстояния между концами цепи  $h$  на оси  $z$ :

$$W(h_z)dh_z = (b/\pi^{1/2}) \cdot e^{-b^2h_z^2} \cdot dh_z, \quad (15)$$

где константа  $b$  является функцией геометрии цепи и описывается выражением

$$b^2 = 3/2\sigma L^2 \quad (16)$$

По аналогии, вероятность нахождения проекции радиуса вектора  $h$  на оси  $x$  в пределах между  $h_x$  и  $h_x+dh_x$  и на оси  $y$  в пределах  $h_y$  и  $h_y+dh_y$  будет:

$$W(h_x)dh_x = (b/\pi^{1/2}) \cdot e^{-b^2h_x^2} \cdot dh_x,$$

$$W(h_y)dh_y = (b/\pi^{1/2}) \cdot e^{-b^2h_y^2} \cdot dh_y.$$

Теперь перейдем к вычислению функции распределения трехмерной, изогнутой в пространстве цепи, т.е. с помощью обычных математических приемов переходим к сферическим координатам, чтобы рассчитать полное расстояние  $h$  между началом и концом пути случайного блуждания. Для этого определяем вероятность одновременного нахождения значения проекции вектора  $h$  на оси  $x$  ( $h_x$ ) между  $h_x$  и  $h_x+dh_x$ , на оси  $y$  ( $h_y$ ) между  $h_y$  и  $h_y+dh_y$  и на оси  $z$  ( $h_z$ ) между  $h_z$  и  $h_z+dh_z$ . Она равна произведению вероятностей для каждой из независимых проекций:

$$W(h_x)W(h_y)W(h_z)dh_xdh_ydh_z = (b/\pi^{1/2})^3 \cdot e^{-b^2h^2} \cdot dh_xdh_ydh_z,$$

где  $h^2 = h_x^2 + h_y^2 + h_z^2$  – квадрат расстояния между концами цепи.

Эта вероятность может быть получена преобразованием данного уравнения к сферическим координатам. Элемент объема  $dh_xdh_ydh_z$  в этих координатах равен  $h^2 \sin\theta dh d\theta d\phi$  ( $\phi$  – азимут проекции  $h$  на плоскость  $x-y$ ).

Тогда выражение для вероятности того, что расстояние между концами цепи равно  $h$ , независимо от выбранного направления, приобретает вид:

$$W(h)dh = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \left[ (b/\pi^{1/2})^3 \cdot e^{-b^2h^2} \cdot h^2 \sin\theta d\theta d\phi \right] dh = 4\pi (b/\pi^{1/2})^3 \cdot e^{-b^2h^2} \cdot h^2 dh$$

Подставляя значение константы  $b^2$  из уравнения (16), получаем:

$$W(h)dh = 4\pi \left( \frac{3}{2\pi\sigma L^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-3h^2/2\sigma L^2} \cdot h^2 dh . \quad (17)$$

Причем функция распределения  $W(h)$  пронормирована так, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(h)dh = 1$$

Теперь мы можем рассчитать средние статистические значения длины цепи:

$$\bar{h} = \int_{-\infty}^{\infty} hW(h)dh = 0 .$$

Не равен нулю средний квадрат длины цепи, тогда другое выражение для  $W(h)$  можно записать, исходя из величины среднеквадратичного значения длины пути при беспорядочном блуждании:

$$\bar{h}^2 = \frac{\int_0^{\infty} h^2 W(h)dh}{\int_0^{\infty} W(h)dh} \quad (18)$$

Таким образом, были получены два фундаментально важных результата: во-первых, распределение сегментов цепи около начальной точки является гауссовым; во-вторых, среднее квадратичное расстояние между концами цепи растет пропорционально корню из числа звеньев. Оба заключения являются обычными для статистически независимых событий.

Решить эту задачу для модели свободно-сочлененной цепи можно и другими методами. Самый простой из них заключается в применении уравнения броуновского движения Эйнштейна. Удобство этого метода в том, что задача сводится к решению общеизвестного уравнения диффузии, после интегрирования которого также получают для функции распределения проекции расстояния между концами цепи  $h$  обычное решение, т.е. функцию Гаусса.

Типичный расчет, основанный на уравнении (18), проиллюстрирован на рис. 24, где представлена функция распределения для органической полимерной молекулы, основная цепь которой состоит из 2000 атомов углерода, связанных  $\sigma$ -связью.

Нетрудно увидеть, что в рамках модели свободно-сочлененной цепи макромолекула действительно может принимать самые разнообразные конформации: от предельно закрученной до предельно вытянутой, которым соответствуют разные значения  $h$ . Однако среди множества значений  $h$  есть наиболее вероятное, которое определяют по положению максимума на гауссовой кривой:

$$dW(h)/dh = 0 .$$

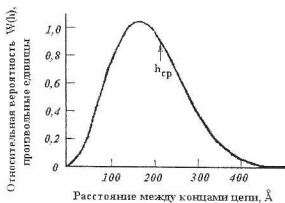


Рис. 24. Функция распределения для расстояний между концами цепи, рассчитанная для молекулярной цепи в идеальном растворе, содержащей 2000 С – С связей (или  $h_{\text{ср}} = 206 \text{ \AA}$ )

После подстановки уравнения (17) и дифференцирования получим:

$$\begin{aligned} \bar{h}_{\text{max}}^{-2} &= 2/3\sigma L^2 \quad \text{или} \\ \bar{h}_{\text{max}} &= (2/3)^{1/2} \cdot L\sigma^{1/2}. \end{aligned} \quad (19)$$

Поскольку расстояние между концами цепи  $h$  является радиусом-вектором, который может принимать как положительные, так и отрицательные значения, чтобы избежать направленности, удобнее оперировать не с  $h_{\text{max}}$ , а с квадратом данной величины  $\bar{h}^2$ . Поэтому после необходимых математических преобразований, с учетом уравнения (18), окончательное выражение для модели свободно-сочлененной цепи будет иметь вид:

$$\bar{h}^2 = \sigma L^2 = n'l_c^2 \equiv nl^2$$

или как среднеквадратичное значение:

$$\left( \bar{h}^2 \right)^{1/2} = l\sqrt{n}. \quad (20)$$

Таким образом, если мы выберем наиболее вероятное среднеквадратичное значение  $h$  для описания длины молекулы в свободном, т.е. нерастянутом состоянии, то получится, что эта величина пропорциональна корню квадратному из числа звеньев в молекуле (степени ее полимеризации). С другой стороны, длина полностью вытянутой цепи  $L$  пропорциональна просто числу звеньев  $n$ . В результате получили принципиально новое свойство. Дело в том, что если бы макромолекула имела палочковидную форму, как утверждал Штаудингер, для нее, естественно, расстояние меж-

ду концами цепи было бы прямо пропорционально числу звеньев, т.е.  $h \sim n$ . А модель ССЦ привела нас к совершенно иной закономерности:  $h \sim n^{1/2}$ . Известно, что размеры реальных цепных молекул значительно меньше, чем их полная длина  $L$ , значит они свернуты. Для подтверждения выводов статистической теории цепных молекул были проведены измерения размеров макромолекул разной молекулярной массы и полученные результаты блестяще подтвердили предсказания теории. Так, потенциальную растяжимость цепи (или степень ее скрученности)  $j$  можно рассчитать как отношение контурной длины цепи к среднеквадратичному расстоянию между ее концами. Тогда для модели ССЦ:

$$j_{\text{св}} = L / (\bar{h}^2)^{1/2} = nl / l\sqrt{n} = \sqrt{n} \quad (21)$$

Следовательно, если цепь содержит 100 звеньев, то ее степень скрученности будет равна 10, т.е. эту цепь можно будет растянуть десятикратно по отношению к ее обычной длине или среднеквадратичному расстоянию между концами цепи. Если же цепь содержит 10000 звеньев, т.е. ее молекулярная масса возросла в 100 раз, то ее можно растянуть в 100 раз, но при этом  $h_{\text{ср}}$  увеличилось только в 10 раз и т.д. Таким образом, если макромолекулярные цепи будут вращаться совершенно свободно вокруг  $\sigma$ -связей, то они неизбежно свернутся в клубки, свойства и поведение которых хорошо отражает модель ССЦ.

Таким образом, принятая модель оказалась весьма удачной, так как правильно учитывает главные свойства цепных молекул. Если такую цепь поместить в декартовую систему координат и один конец ее, связанный с центром тяжести макромолекулы, жестко закрепить, то, наблюдая в течение определенного промежутка времени, можно дать подробное описание макромолекулы по всем возможным конформациям. Благодаря высокой гибкости, которая как бы "размазывается" по всей длине цепи, но в большей степени в ССЦ сосредоточена в шарнирах между отдельными ее сегментами, макромолекула как бы распределяется по некоторому среднему объему, который и принимают за *координационную сферу гауссова клубка*. Такой клубок можно считать сферически симметричным только при условии, если он вращается как единое целое вокруг центра тяжести макромолекулы. Чтобы составить правильное представление о форме клубка, необходимо исключить вращение макромолекулы как целого. Для этого необходимо закрепить оба конца макромолекулы на расстоянии  $h$  и рассмотреть все возможные конформации звеньев, образующиеся в результате свободного вращения каждого звена.

Кун, а затем Качальский рассмотрели эту проблему и показали, что в условиях закрепления концов свободно-сочлененная цепь при своем тепловом движении заполняет эллипсоид вращения, у которого отношение большой оси к малой равно  $\sqrt{6} \approx 2,4$  (рис. 25). Следовательно, макромоле-

кула-клубок имеет в среднем форму удлиненного эллипсоида, и только вращение клубка как целого создает иллюзию его пространственной симметрии.

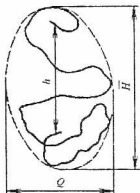


Рис. 25. Форма цепной молекулы, свернутой в статистический клубок:

$\bar{H}$  и  $\bar{Q}$  – средние длина и поперечник клубка

#### 4.3.2. Полиметиленовая цепь с фиксированными валентными углами и свободным вращением вокруг связей

До настоящего момента мы рассматривали идеализированную модель макромолекулы – свободно-сочлененную цепь, в которой каждое звено может вращаться произвольно без какой-либо корреляции с предыдущим и последующим звеном. На самом деле необходимо учитывать, что углы, образуемые каждой парой соседних звеньев, являются постоянными валентными углами. В частности, у карбоцепных полимеров угол  $\Theta$  между соседними звеньями цепи всегда близок к тетраэдрическому углу  $\Theta = 109^\circ$ . Понятно, что даже такое небольшое ограничение, накладываемое на тепловое движение цепочки, чрезвычайно усложняет статистическую трактовку явления, поскольку поведение каждого звена определяется в известной степени предшествующим звеном, т.е. между каждой парой соседних звеньев существует корреляция. Поэтому для модели цепи с фиксированными валентными углами и с одинаковыми длинами связей  $l$ , но со свободным незаторможенным вращением (т.е. без учета взаимодействия несвязанных атомов цепи) значение  $\bar{h}^2$  может быть вычислено по формуле

$$\bar{h}^2 = l^2 \left[ \sigma + 2(\sigma - 1) \cos \Theta + 2(\sigma - 2) \cos^2 \Theta + \dots + 2(\sigma - k) \cos^k \Theta + \dots + 2 \cos^{\sigma-1} \Theta \right], \quad (22)$$

где  $\Theta$  – угол, дополнительный к валентному, чтобы  $\cos \Theta$  был больше нуля.

$\sigma$  – число эквивалентных элементов цепи, связанных  $\sigma$ -связями;  
 $l$  – фиксированная длина связи между одинаковыми элементами цепи (соответствует  $l$  из уравнения (20)).

Это уравнение впервые вывел Эйринг. Сделанное допущение о свободном вращении по конусу эквивалентно допущению, что все значения угла  $\varphi$  на рис. 26 равновероятны. Для полиметиленовой цепи, основные параметры которой  $l=1,54\text{Å}$ ,  $\Theta=180^\circ-109^\circ28'=70^\circ32'$  ( $109^\circ28'$  – тетраэдрический угол между двумя последовательно расположенными связями),  $\cos\Theta=0,333$ . Таким образом, все члены уравнения, за исключением немногих первых членов, должны быть пренебрежимо малыми. Кроме того, в случае длинных гибких цепей, для которых  $\sigma \gg l$ , во всех членах, которыми не пренебрегают (т.е. в членах с малым  $k$ ), можно заменить  $\sigma - k$  на  $\sigma$ , а конечный ряд в уравнении (22) на соответствующий бесконечный:

$$\bar{h}^2 = l^2 \sigma (1 + 2 \cos \Theta + 2 \cos^2 \Theta + 2 \cos^3 \Theta + \dots) \quad (23)$$

Так как  $\cos\Theta$  должен быть меньше 1, этот ряд равен:

$$\bar{h}^2 = \sigma \cdot l^2 \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \quad (24)$$

Подставив для полиметиленовой цепи значение  $\cos\Theta=0,333$ , получим  $\bar{h}^2 = 2,0\sigma \cdot l^2$  или

$$\left(\frac{\bar{h}^2}{l^2}\right)^{1/2} = l\sqrt{2n},$$

так как  $\sigma$  соответствует степени полимеризации макромолекулы  $n$ .

Сравнивая этот результат с уравнением (20), можно видеть, что с увеличением длины цепи среднеквадратичное расстояние между ее концами также растет, но в отношении  $\sqrt{2}:1$  по сравнению с величиной, рассчитанной для модели ССЦ с тем же числом связей. Следовательно, допущение о фиксированном валентном угле между связями, независимо от боковых заместителей, делает простейшую углеводородную цепь в  $\sqrt{2}$  раз более жесткой, понижая ее способность скручиваться.

Рассмотрим вариант плоской модели с постоянно наращиваемой цепью, в которой соседние связи С – С находятся под валентным углом  $\alpha_b = \pi - \Theta = 109^\circ28'$  друг к другу. Если в этом случае цепь состоит только из двух звеньев, то число возможных (крайних) конформаций также должно соответствовать двум; при наличии трех звеньев – четырем конформациям, четырех звеньев – пяти и т.д. (рис. 26).

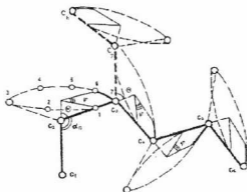


Рис. 26. Схема вращения соседних атомов углерода вокруг одинарных углеродных связей в карбоцепных полимерах:

$\alpha_B$  – валентный угол;  $\Phi$  – дополнительный к валентному угол;  $\phi$  – угол внутреннего вращения; пунктиром и точками 1,2,3,4,5,6 обозначена траектория вращения связей в разбавленных растворах, сплошной линией и точками 1,6,7 – область возвратно-поступательного движения (колебаний) в твердом состоянии; точками  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$  обозначена предельно вытянутая цепь, точками  $C_1, C_2, C_3, C_7, C_8$  – максимально свернутая цепь

Тогда общее число возможных конформаций для полиметиленовой цепи будет  $N = 2^{n-2}$ , где  $n$  – число звеньев. Если учесть, что из всех возможных конформаций только одна будет максимально свернутой и одна – максимально вытянутой, нетрудно подсчитать вероятность этих двух конформаций для цепи, состоящей из 100 звеньев. Общее число конформаций для такой цепи будет  $N = 2^{100-1} = 2^{99}$ . Тогда вероятность двух предельных конформаций будет ничтожно малой:

$$W = \frac{2}{2^{99}} = 2^{-98}$$

Таким образом, цепь с фиксированными валентными углами и свободным незаторможенным вращением будет всегда принимать наиболее вероятную, некую скрученную конформацию. Причем в ответ на любые внешние силовые воздействия на сжатие или растяжение цепи в макромолекуле возникают силы упругости, благодаря которым цепь сможет за некоторое время  $\tau$  вернуться в исходное, среднескрученное состояние. Установлено, что природа этих сил упругости – энтропия, которая, согласно уравнению Больцмана

$$S = k \ln W,$$

определяет число возможных способов достижения того или иного макросостояния, т.е. является мерой термодинамической вероятности состояния системы в данных условиях.

Если принять, что полная гидродинамическая длина полиметиленовой цепи, имеющей обычно форму плоского *транс*-зигзага, составляет

$$L = nl \cdot \sin \alpha_B / 2 ,$$

то потенциальная растяжимость цепи для модели с постоянными валентными углами с учетом уравнения (24) будет:

$$j = \frac{L}{(\overline{h^2})^{1/2}} = \frac{nl \cdot \sin \alpha_B / 2}{l \sqrt{n} \cdot \sqrt{\frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta}}} . \quad (25)$$

Уравнение (24) с соответствующими значениями  $l$  и  $\Theta$  можно применять к любой другой длинной гибкой цепи, состоящей из одинаковых элементов. Если угол между соседними связями равен  $90^\circ$ , то уравнение сводится к уравнению (20). Если же этот угол *тупой* (т.е.  $180^\circ - \Theta$ ), как в случае полиметиленовой цепи, то  $h_{cp}$  будет всегда больше, чем предсказывает уравнение (20); если же угол *острый*,  $h_{cp}$  будет меньше, чем это следует из уравнения (20).

Уравнение (24) теряет смысл, если  $\cos \Theta$  близок к единице, т.е.  $\Theta$  близок к нулю. Однако цепь с углами  $\Theta$ , близкими к  $0$ , не будет гибкой молекулой, характеризующейся большим числом конформаций с равной энергией, а будет, скорее, представлять собой жесткую, подобную стержню, молекулу с малой гибкостью. Кроме того, уравнение (24) непригодно также для коротких цепей, как, например, для насыщенных углеводородов нормального строения с меньшим, чем 100, числом углеродных атомов в цепи. В этом случае следует пользоваться уравнением (22).

#### 4.4. Конформационная статистика реальных макромолекул

Уравнения, выведенные в предыдущем разделе, основаны на гипотезе о свободном вращении полимерной цепи вокруг  $\sigma$  связей. Однако в реальных цепях вращение вокруг одинарных связей ограничено (заторможено), и, следовательно, не все значения угла  $\phi$  на конусе вращения равновероятны (рис. 26). Бенуа и Сандрон показали, что в этом случае в уравнении (24) появляется еще один множитель. Рассмотрим физические причины несвободного вращения.

Первые работы по конформационной статистике макромолекул с учетом заторможенности внутреннего вращения основывались на предположении о независимости вращений вокруг соседних единичных связей полимерной цепи. Теоретические исследования этого вопроса были начаты С.Е. Бреслером и Я.И. Френкелем, которые предположили, что даже в цепной молекуле полиэтилена должно существовать и доминировать взаимное отталкивание атомов углерода (и водорода), не связанных друг с другом



ковалентной связью, т.е. через одно звено цепи. Причина этого заключается в том, что расстояние между не связанными друг с другом метиленовыми группами составляет  $3,8\text{\AA}$  при *транс*-конфигурации цепи и всего  $2,52\text{\AA}$  при *цис*-конфигурации (рис. 27), что значительно меньше значения ван-дер-ваальсова радиуса ( $\sim 4\text{\AA}$ ).

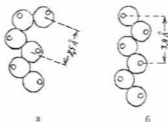


Рис. 27. Крайние конфигурации простейшей парафиновой цепочки:  
а – *цис*-конфигурация; б – *транс*-конфигурация

При таком расположении валентно не связанных групп  $\text{CH}_2$  между ними должны возникать силы отталкивания, а в случае более сложных молекул такие силы могут возникать и между несмежными звеньями. В результате энергия в плоской *транс*-цепочке будет минимальной, а в *цис*-цепочке – максимальной. Поэтому при вращении одной связи относительно другой необходимо преодолевать потенциальные барьеры  $U_0$ . Если для этого кинетической энергии недостаточно, т.е.  $kT < U_0$ , то происходят только крутильные колебания около минимума потенциальной энергии, что и наблюдается при относительно низких температурах. Такое явление получило название *заторможенного* или *ограниченного внутреннего вращения*. Барьеры вращения для полимеров традиционно рассматривают на примере низкомолекулярных соединений (см. раздел 3).

Кроме того, заторможенность внутреннего вращения может возникать из-за наличия боковых заместителей в цепи полимера, так как при их сближении также начинают действовать силы отталкивания. В результате подобных взаимодействий на конусе вращения в общем случае возникает несколько максимумов и минимумов потенциальной энергии.

Однако подобные представления, строго говоря, относятся к свободной молекуле, находящейся в очень разбавленном растворе или глубоком вакууме. В конденсированном состоянии соседние молекулы будут оказывать дополнительное тормозящее влияние на движение макромолекулы в целом.

Повороты звеньев и переход их от расположения, соответствующего одному минимуму потенциальной энергии, к расположению, соответствующему другому минимуму энергии, могут происходить только при наличии необходимого запаса энергии. Если же макромолекула не обладает

такой энергией, то поворотов звеньев не происходит, а наблюдается своеобразное тепловое движение звеньев, проявляющееся в их *крутильных колебаниях* относительно положения потенциального минимума, как в случае этана. Чем интенсивнее эти колебания, тем более гибкой будет макромолекула. Следовательно, реальная цепь полимера в результате внутримолекулярных взаимодействий принимает значительно меньшее число возможных конформаций, чем свободно-сочлененная цепь.

Формула Эйринга верна только в предположении свободного вращения участков полимерной молекулы. Чтобы учесть заторможенность вращения, необходимо внести в нее уточнение. Для этого рассмотрим более подробно геометрию вращения единичных углеродных связей вокруг валентного угла, приняв для простоты, что на конусе вращения (рис. 28) имеется один минимум (точка D) и один максимум (точка C).

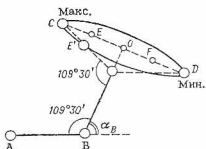


Рис. 28. Схема вращения единичных углеродных связей

Так как потенциальная энергия при вращении связи становится функцией угла  $\phi$  (*разрешенный угол поворота* по конусу), принимается, что  $\phi = 0$  в положении минимума. Тогда, применяя стандартные методы статистической физики, можно определить вероятность  $n! \ll n!$  того, что связь в данный момент времени находится на конусе в интервале угла от  $\phi$  до  $\phi + d\phi$ :

$$W(\phi)d\phi = c \cdot e^{-U(\phi)/kT} \cdot d\phi. \quad (26)$$

Пусть точка E (рис. 28) – проекция точки E', в которой в данный момент находится атом на орбите конуса. В случае свободного вращения среднее положение проекции находилось бы в центре основания конуса (точка O). При отсутствии свободного вращения среднее положение проекции находилось бы ближе к минимуму (точка F), так как атом углерода задерживается там более продолжительное время. Пусть  $OF/OD = \eta$ . Тогда величина  $\eta$  (*параметр торможения*) может быть рассчитана, если известна связь между энергией активации  $U(\phi)$  и углом  $\phi$  в виде  $U = U(\phi)$ .

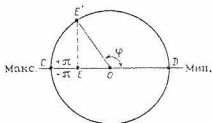


Рис. 29. Вид на конус вращения связи С-С вдоль оси конуса

Из рис. 29 следует, что  $OE/OC = \cos \phi$  и  $\overline{OE}/OC = \cos \phi$ , но  $\overline{OE} = \overline{OF}$ ,  $OD = OC$ , поэтому

$$\eta = \overline{\cos \phi} = \int_{-\pi}^{+\pi} W(\phi) \cos \phi d\phi \quad (27)$$

Формулы (26) и (27) применимы при наличии нескольких максимумов и минимумов. Сложность заключается в том, чтобы знать функцию  $U(\phi)$  и найти интеграл (27).

#### 4.4.1. Эффект заторможенного вращения. Формулы Бреслера-Френкеля и Тейлора

В своих работах по конформационной статистике макромолекул Бреслер и Френкель рассмотрели модель крутильных колебаний около минимума потенциальной энергии и получили для макромолекул с  $n \gg 1$  и цепей с сильно заторможенным внутренним вращением (параметр торможения  $\eta$  близок к единице) формулу

$$\overline{h^2} = nl^2 \cdot \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \cdot \frac{2}{1 - \eta} \quad (28)$$

где  $\eta = \overline{\cos \phi}$  — среднее значение косинуса угла внутреннего вращения (уравнение (27)).

Позднее ряд исследователей получили более общую формулу, обычно называемую *формулой Тейлора*, которая учитывает заторможенность вращения по конусу:

$$\overline{h^2} = nl^2 \cdot \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \quad (29)$$

Если параметр  $\eta$  близок к единице, то  $1 - \eta \ll 1$ , и эта формула переходит в формулу (28). Поэтому формулу Бреслера-Френкеля рассматривают

как частный случай формулы Тейлора. Она адекватным образом описывает молекулярные размеры полужестких цепей типа производных целлюлозы, где поворотной-изомерный механизм гибкости перестает работать. Происходит это вблизи критического значения параметра гибкости Флори  $f$ , т.е. при  $f = 0,63$ .

Формулу (29) можно также представить в виде

$$\bar{h}^2 = nl^2 \cdot \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \varphi}}{1 - \overline{\cos \varphi}},$$

а величину параметра торможения  $\eta$  можно рассчитать:

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \frac{\int_0^\pi \cos \varphi dn}{\int_0^\pi dn},$$

где  $dn$  – число звеньев, у которых разрешенный угол поворота лежит в пределах от  $\varphi$  до  $\varphi + d\varphi$ .

В  $dn$  должен входить член, учитывающий энергетическую разницу звеньев, поэтому используют бoльцмановскую статистику распределения звеньев по энергиям:

$$dn = n_0 \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \cdot \sin \varphi d\varphi,$$

так как  $U$  – энергия конкретного звена с определенным углом поворота:

$$U = \frac{U_0(1 - \cos \varphi)}{2},$$

где  $U_0$  – потенциальный барьер вращения, тогда

$$dn = n_0 e^{-\frac{U_0(1 - \cos \varphi)}{2kT}} \cdot \sin \varphi d\varphi,$$

откуда

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \frac{\int_0^\pi \cos \varphi \cdot e^{-\frac{U_0(1 - \cos \varphi)}{2kT}} \cdot \sin \varphi d\varphi}{\int_0^\pi e^{-\frac{U_0(1 - \cos \varphi)}{2kT}} \cdot \sin \varphi d\varphi} = L\left(\frac{U_0}{2kT}\right), \quad (30)$$

где  $L(\alpha)$  – ланжевенова функция

$$L(\alpha) = \text{cth} \alpha - \frac{1}{\alpha}.$$

Для случая простой парафиновой цепи при  $T=300$  К член  $\frac{1+\eta}{1-\eta} \approx 6$ .

Практически установлено, что в случае, когда  $\alpha \gg 1$ , величина

$$\frac{1+\eta}{1-\eta} \cong 2\alpha = \frac{U_0}{kT}$$

Следовательно, величина  $\eta = \overline{\cos \varphi}$  зависит от температуры, так как от нее зависит и плотность вероятности  $W(\varphi)$ . При  $T \rightarrow \infty$  плотность вероятности  $W(\varphi)$  стремится к постоянной величине, поэтому  $\overline{\cos \varphi} = 0$  и все положения на конусе делаются равноправными. В этом случае формула Тейлора переходит в формулу Эйринга. Таким образом, при относительно высоких температурах должно было бы наблюдаться практически свободное вращение, но на опыте подобная ситуация недостижима из-за начала химического разложения полимера задолго до полного преодоления потенциальных барьеров. При заторможенном вращении (относительно низкие температуры) среднеквадратичное расстояние зависит от температуры, тогда как при свободном вращении значение  $\overline{h^2}$  от температуры не зависит, так как  $\overline{\cos \varphi} = 0$ .

Если  $T \rightarrow 0$ , то плотность вероятности  $W(\varphi)$  стремится к нулю, кроме состояния, соответствующего положению минимума, в котором она стремится к бесконечности. В этом состоянии связь находится в наиболее выгодном энергетическом положении, так как потенциальная энергия минимальна, а тепловое движение отсутствует; в этом положении единичная связь находится все время. Таким образом, при достаточно низких температурах, когда  $kT \ll U_0$ , свободное вращение практически отсутствует и полимерная цепь будет жесткой. При этом связи C - C в минимуме потенциальной энергии будут совершать лишь небольшие колебательные движения около положения равновесия, что обеспечивает все же некоторую гибкость цепной молекулы. В предельном случае при  $T \rightarrow 0$ ,  $W(\varphi) = \delta(\varphi)$ , где  $\delta(\varphi)$  дельта-функция, равная нулю всюду, кроме  $\varphi = 0$ . Учитывая условие нормировки  $\int \delta(\varphi) d\varphi = 1$  и свойство  $\delta(\varphi)$ , получим:

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \int_{-\pi}^{+\pi} \delta(\varphi) \cos \varphi d\varphi = \cos 0 = 1.$$

Тогда по формуле (29)  $\overline{h^2} = \infty$  т.е. формула (29) в этом случае дает лишь качественно правильный результат, она тем точнее, чем меньше  $\eta$ .

Поворотнo-изомерная теория гибкости макромолекул предполагает, что в реальных молекулярных цепях на конусе вращения имеются один-два или больше минимумов с различными потенциальными энергиями. Анализ формулы (29) привел М.В. Волькенштейна к заключению, что формула Тейлора относится к полимерам с симметричными привесками (полиэтилен, полиизобутилен), в которых потенциал внутреннего вращения симметричен относительно *транс*-положения, т.е.  $U(\varphi) = U(-\varphi)$  (рис. 17).

Большинство полимеров винилового ряда (полистирол, полиметилметакрилат и др.) имеют асимметричные боковые привески, и их  $\bar{h}^2$  характеризуются не только  $\cos \varphi$ , но также и  $\sin \varphi$ , в отличие от формулы Тейлора. Поэтому уравнение (29) не имеет широкого применения, тем более что теоретический расчет  $\cos \varphi$  обычно невозможен.

#### 4.4.2. Поворотнo-изомерная теория М.В. Волькенштейна

В заключение рассмотрим несколько иную физическую картину теплового движения молекулярной цепи, получившую название количественной, поворотнo-изомерной теории, предложенной М.В. Волькенштейном в 1951 году для гибкоцепных макромолекул. Она рассматривает макромолекулы реальных полимеров, которые отличаются от модели ССЦ не только наличием постоянных валентных углов, но и заторможенностью внутреннего вращения, когда взаимная зависимость ориентации звеньев не ограничивается только взаимодействиями ближнего порядка. Макромолекула в этом случае рассматривается как *одномерная кооперативная система*, т.е. учитывается взаимосвязь между вращением вокруг соседних связей – взаимодействия дальнего порядка, приводящие, например, к возникновению спиралей у белков. Автор теории предполагал, что роль промежуточных колебательных состояний около равновесных конформаций мало существенна, поэтому тепловое движение макромолекулы будет сведено для каждого звена к переходам с одного дискретного уровня энергии, соответствующего одному поворотному изомеру, на другой уровень, соответствующий второму изомеру. Тогда роль промежуточных энергетических барьеров, разделяющих поворотные изомеры, будет чисто кинетической. Чем выше эти барьеры, тем медленнее будет устанавливаться равновесное распределение между обеими конформациями. Таким образом, предположение о поворотнo-изомерном характере теплового движения является некоторой другой крайностью по сравнению с предположением о крутильных колебаниях вокруг положений равновесия. При расчете величины  $\bar{h}^2$  с помощью поворотнo-изомерной схемы вычисления упрощаются, так как непрерывная функция  $U(\varphi)$  заменяется разрывной функцией. Это позволяет заменить интегрирование в формуле (30) при расчете параметра торможения  $\eta$  суммированием по конечному числу дискретных поворотных изомеров:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n g_i \cos \varphi_i}{\sum_{i=1}^n g_i}, \quad (31)$$

где  $n$  – число поворотных изомеров;

$g_i$  – статистический вес  $i$ -го поворотного изомера.

Величину  $g_i$  можно определить из выражения

$$g_i = \exp(-F_i/kT), \quad (32)$$

где  $F_i$  – свободная энергия  $i$ -го поворотного изомера;  
 $k$  – постоянная Больцмана.

Взаимосвязь двух понятий – внутреннего вращения и поворотной изомерии – стала ясной для многих низкомолекулярных веществ уже давно, особенно при использовании метода инфракрасной спектроскопии. Известно, что поворотная изомерия и заторможенность внутреннего вращения имеют одну и ту же причину – наличие потенциальных барьеров. На заторможенность внутреннего вращения указывает также тот факт, что теплоемкость молекул, содержащих единичные связи C – C, находится между значениями, характерными для вращательных и колебательных степеней свободы.

Согласно модели Волькенштейна внутреннее вращение представляет собой процесс, состоящий из крутильных колебаний внутри потенциальных минимумов с перескоками время от времени между поворотными изомерами. Для молекулы этана с высотой барьера 12 кДж/моль частота перескоков составляет около  $10^{10} \text{ c}^{-1}$ . Это практически воспринимается как свободное вращение. При этом равновесные свойства молекул, такие как дипольный момент, оптическая активность, форма макромолекул и т.д., представляют собой результат усреднения по всем поворотным изомерам. Впервые поворотные изомеры для простейших органических соединений были открыты в 1932 г. с помощью спектров комбинационного рассеяния. В настоящее время их можно также обнаружить по инфракрасным спектрам поглощения.

Таким образом, в поворотно-изомерной теории линейная макромолекула рассматривается как равновесная смесь поворотных изомеров, а внутреннее вращение в цепи представляет собой поворотную изомеризацию, реализуемую в виде переходов от одних поворотных изомеров к другим.

Найдем выражение для  $\bar{h}^2$  в рамках поворотно-изомерной теории. Для этого подставим (31) и (32) в формулу (29):

$$\bar{h}^2 = nl^2 \cdot \frac{1 + \cos \Theta \cdot \sum_{i=1}^n g_i (1 + \cos \varphi_i)}{1 - \cos \Theta \cdot \sum_{i=1}^n g_i (1 - \cos \varphi_i)}. \quad (33)$$

Из соотношений (32) и (33) видно, что в рассматриваемой теории величина  $\bar{h}^2$ , характеризующая термодинамическую гибкость цепи, зависит от температуры и от значений свободных энергий поворотных изомеров. Иначе говоря,  $\bar{h}^2$  зависит от разности ординат, соответствующих минимумам потенциальной энергии  $U(\phi)$ .

Предположим, что наиболее устойчивый поворотный изомер имеет свободную энергию  $F_1$  и статистический вес

$$g_1 = \exp\left(-\frac{F_1}{kT}\right).$$

В этом случае статистический вес любого другого изомера можно представить в виде

$$g_i = e^{-\frac{F_i}{kT}} = e^{-\frac{F_1}{kT}} \cdot e^{-\frac{F_i - F_1}{kT}} = g_1 \cdot e^{-\frac{\Delta F_i}{kT}}.$$

Подставляя выражение для  $g_i$  в формулу (31) и сокращая на  $g_1$ , получим:

$$\eta = \frac{\cos \varphi_1 + \sum_{i=2}^n e^{-\frac{\Delta F_i}{kT}} \cdot \cos \varphi_i}{1 + \sum_{i=2}^n e^{-\frac{\Delta F_i}{kT}}}. \quad (34)$$

Пользуясь значением  $\eta$ , можно получить соответствующую формулу для  $\bar{h}^2$ . Существенным является то, что полученные формулы указывают на зависимость термодинамически равновесного состояния цепи от разности свободных энергий  $\Delta F$ , а не от высоты потенциальных барьеров. Если различие в энтропии поворотных изомеров является пренебрежимо малым, то формула (34) может быть представлена в виде:

$$\eta = \frac{\cos \varphi_1 + \sum_{i=2}^n e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}} \cdot \cos \varphi_i}{1 + \sum_{i=2}^n e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}}}, \quad (35)$$

где  $\Delta E_i$  – разность энергий поворотных изомеров.

Например, в рассмотренном ранее 1,2-дихлорэтано (см. раздел 3), кривая потенциальной энергии которого схематически изображена на рис.17, поворотные изомеры соответствуют скрещенным *gom*-конформациям при  $\phi$ , равном  $120^\circ$  и  $240^\circ$ , и *транс*-конформации при  $\phi = 0$ , которая имеет потенциальную энергию меньшую, чем свернутые *gom*-конформации, так как атомы хлора удалены друг от друга на максимальное расстояние. В этом случае

$$\Delta E = E_{\text{транс}} - E_{\text{gom}}$$

Для полиэтилена и подобных ему полимеров формула (35) упрощается и принимает вид:



$$\eta = \frac{1 - e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} \quad (36)$$

Значения  $\Delta E$  и  $\Delta F$  можно определить, сопоставляя свойства низкомолекулярных соединений, имеющих аналогичное химическое строение. Кроме того, значение  $\bar{h}^2$  (а следовательно, и  $\eta$ ) может быть определено экспериментально при исследовании растворов полимеров.

Таким образом, М.В. Волькенштейн показал, что поворотной-изомерная теория обоснована для тех случаев, когда минимумы потенциальной энергии разделены энергетическими барьерами, существенно превышающими  $kT$ . Если это условие не соблюдается, поворотной-изомерная теория сохраняет значение приближенного математического метода, позволяющего заменить интегрирование суммированием. В этом смысле поворотной-изомерная теория может рассматриваться как модельная математическая теория.

Эффект кооперативности внутреннего взаимодействия цепи, который отрицательно сказывается на гибкости макромолекул, Волькенштейн предложил выразить через  $\delta(\phi)$  – дельта-функцию, связанную с  $\sin \phi$  и  $\cos \phi$  и равную нулю при любых значениях  $\phi$ , кроме  $\phi = 0$ . Вводя  $\delta(\phi)$  как дополнительный множитель в уравнение Тейлора (29), он получил окончательное выражение для среднеквадратичного расстояния между концами реальной цепи:

$$\bar{h}^2 = l^2 n \cdot \frac{1 + \cos \Theta}{1 - \cos \Theta} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \cdot \delta(\varphi) \quad (37)$$

Таким образом, конформация и размеры реальных макромолекул определяются комбинацией сил ближнего и дальнего порядков, интенсивностью внутреннего теплового движения, а также зависят от химического строения, молекулярной массы и конфигурации макромолекулы. Поэтому понятно, что в конденсированном состоянии, когда сильно возрастает роль дальнедействия ввиду высокой кооперативности системы, конформации макромолекул будут отличны от конформаций изолированной макромолекулы.

Экспериментальные доказательства существования поворотной изомерии в полимерах были получены в работах Волчека и Никитина при изучении термодинамических характеристик и деформации полимеров. Они наблюдали в поляризованном свете изменение интенсивностей инфракрасных полос поглощения, соответствующих различным поворотным изомерам, в процессе растяжения полимеров. Явление объясняется сдвигом равновесия между поворотными изомерами при растяжении. При этом оказывается, что в растянутом полимере возрастает концентрация того изомера, который характерен при низких температурах. Кроме того, мето-

дами инфракрасной спектроскопии было экспериментально установлено, что для важнейших полимеров величина потенциального барьера существенно превышает  $kT$ . В настоящее время теория Волькенштейна составляет основу статистической физики макромолекул.

Как же реально работают все рассмотренные модели? Для иллюстрации можно рассмотреть конформации молекулы полиэтилена молекулярной массы 280000. Такая молекула состоит из 20000  $\text{CH}_2$ -групп ( $n=20000$ ). Поскольку длина связи  $\text{C}-\text{C}$  равна  $1,54\text{\AA}$ , то контурная длина молекулы, т.е. длина валентных связей вдоль основной цепи, будет  $30800\text{\AA}$ . При условии постоянства валентных углов между двумя соседними связями полностью вытянутая цепь должна иметь плоскую зигзагообразную *транс*-конформацию по всей длине, так как эта конформация является наиболее выгодной в кристалле. Расстояние между концами такой цепи составляет  $25300\text{\AA}$ . Расчет показывает, что число поворотных изомеров для такой макромолекулы имеет порядок  $3^{20000}$ , т.е. около  $10^{10000}$ . Это число столь велико, что в молекуле никогда не реализуются все возможные конформации. В таблице 4 приведены значения среднеквадратичного расстояния между концами цепи молекулярной массы 280000, полученные на основе всех рассмотренных выше приближений без учета эффекта кооперативности  $\delta(\phi)$ . Причем, поскольку все цепи, которые пересекаются, должны быть исключены из рассмотрения, как имеющие невозможные конформации, Уолл и Ерпенбек рассчитывали "экспериментальный" средний квадрат расстояния между концами макромолекулы, исходя из расстояния между концами оставшихся 11,23 непересекающихся цепей, каждая из которых состояла из 800 повторяющихся звеньев. Полученное ими уравнение было аналогично уравнению (20):

$$\bar{h}^2 = 1,40n^{1,18}l^2, \quad (38)$$

Однако в этом уравнении зависимость  $\bar{h}^2$  от  $n$  сложнее, чем прямая пропорциональность, так как учитывает весьма важный фактор – существование исключенного объема, который, как и постоянство валентных углов, приводит к расширению полимерного клубка.

Разветвленные молекулы характеризуются меньшими размерами клубка ввиду их большей плотности:

$$\left(\bar{h}^2\right)_{\text{разв}}^{1/2} = \left(\bar{h}^2\right)_{\text{лин}}^{1/2} \cdot g,$$

где  $g$  – фактор разветвленности.

В среде растворителя происходит дополнительное изменение средних размеров молекулы, что связано с взаимодействием растворителя и полимера. Если растворитель "хороший", то происходит еще большее расширение клубка полимерной цепи вследствие "расталкивания" сегментов цепи

молекулами растворителя. При контакте с "плохим" растворителем статистический клубок макромолекулы, наоборот, будет сжиматься, так как молекулы растворителя отталкиваются от макромолекулы полимера. Другими словами, размеры макромолекулы в этом случае зависят от параметра набухания  $\alpha$

$$\alpha = \left( \overline{h^2} \right)^{1/2} / \left( \overline{h^2} \right)_\Theta^{1/2},$$

где  $\left( \overline{h^2} \right)_\Theta^{1/2}$  - среднеквадратичное расстояние между концами цепи в  $\Theta$ -растворителе.

Поскольку при увеличении температуры обычно происходит повышение растворяющей способности растворителя, расстояние между концами макромолекулы зависит от температуры. Это позволяет найти такую  $\Theta$ -температуру, при которой расширение статистического клубка макромолекулы, обусловленное исключенным объемом, полностью компенсируется его сокращением вследствие взаимодействия полимера с растворителем.  $\Theta$ -Температура соответствует температуре Бойля в газах, при которой газ ведет себя как идеальный вследствие компенсации притяжения между молекулами газа их исключенным объемом. Соответственно,  $\Theta$ -температура является термодинамическим параметром, отвечающим идеальному состоянию полимерной молекулы.

Таблица 4

Значения среднеквадратичного расстояния между концами молекулы полиэтилена молекулярной массы 280000

Рассматриваемая модель	Уравнение	Расстояние, Å
Контурная длина цепи		30800
<i>транс</i> -Конформация молекулы в целом	-	25300
Модель свободно-сочлененной цепи	(20)	218
Модель с фиксированными валентными углами и свободным незаторможенным вращением ( $\eta$ = любое значение)	(24)	308
Модель с постоянными валентными углами и заторможенным вращением ( $\eta = 103^\circ$ )	(29)	493
Модель с учетом исключенного объема	(38)	628

Экспериментально обнаруженное расстояние между концами молекулы полиэтилена в растворе при  $\Theta$ -температуре оказалось равным 529Å. Это значение находится в хорошем соответствии со значением 493Å, при-

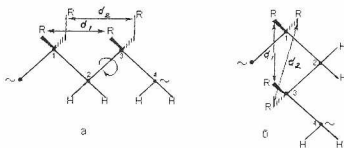
веденным в табл. 4, и показывает, что реальная макромолекула почти в 60 раз более жесткая, чем идеальная.

### 4.4.3. Энергетические карты полимеров

Рассмотрим применимость поворотной-изомерной теории на примере полимерной углеводородной цепи с громоздкими боковыми заместителями типа



На уровне БКП выбираем ситуацию (а), подобную изображенной на рисунке. Заместители R–R находятся на одинаковом расстоянии друг от друга ( $d_1=d_2$ ) и лежат в плоскости, перпендикулярной углеводородному скелету цепи, имеющей конформацию плоского *транс*-зигзага:



Мысленно поворачиваем весь правый “хвост” макромолекулы вокруг связи 1-2, как на шарнире (ситуация б). При этом расстояние между заместителями R–R изменится и не будет одинаковым ( $d_1 \neq d_2$ ). В результате возникнут дополнительные силы отталкивания, которые приводят к тому, что соседнее звено уже не сможет располагаться на конусе вращения в том же минимуме потенциальной энергии, а принимает некоторое компромиссное положение.

Проигрывая подобную ситуацию многократно, т.е. поворачивая одну часть макромолекулы относительно другой на разные углы и оценивая при этом энергию взаимодействия между звеньями для каждой полученной конформации, можно составить энергетическую карту взаимозависимости разрешенных углов поворота для соседних звеньев цепи ( $\phi_1$  и  $\phi_2$ ) как результат взаиморасчета  $U(\phi_1)$  и  $U(\phi_2)$ . Подобные карты составлены для большинства важнейших полимеров и аналогичны географическим картам морского дна, где впадины характеризуют минимумы потенциальной энергии.

Анализируя представленную на рис. 30 энергетическую карту для изотактического полипропилена, можно установить, какие углы взаимных поворотов разрешены на уровне диады звеньев.

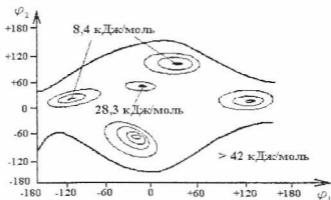


Рис. 30. Энергетическая карта изотактического полипропилена

Так, два звена не могут располагаться таким образом, чтобы угол поворота  $\phi_1 = +120^\circ$ , а  $\phi_2 = -120^\circ$ , поскольку это положение характеризуется максимальным значением потенциальной энергии (более  $42$  кДж/моль), а один из самых глубоких потенциальных минимумов (разрешенное положение) соответствует  $\phi_1 = -120^\circ$ , а  $\phi_2 = 0^\circ$ . Таким образом, только некоторые из взаиморасположенных звеньев в цепочке полимера могут принимать разрешенные положения, которые придают в целом молекуле форму спирали.

#### 4.5. Термодинамический сегмент (сегмент Куна)

Благодаря гибкости цепи, в процессе теплового движения макромолекулы могут принимать различные пространственные формы (конформации). Чем большую эффективную гибкость имеет полимерная цепь, тем легче она свертывается в так называемый статистический клубок. В связи с этим в физике полимеров введено понятие о *сегменте полимерной цепи* как мере ее гибкости или жесткости. Под сегментом понимается наименьший отрезок цепи, который проявляет гибкость. Следовательно, макромолекула состоит из большего или меньшего числа сегментов, ведущих себя как самостоятельные кинетические единицы.

Рассмотрим макромолекулярную цепь жесткоцепного полимера, например производного целлюлозы, для которой разрешенный угол поворота звена по конусу вращения ( $\phi$ ) из-за значительной заторможенности внутреннего вращения составляет  $10^\circ$ , т.е.  $\overline{\cos\phi}$  стремится к единице. В этом случае, как видно из рис. 31, второе звено может совершать по отношению к первому лишь небольшие крутильные колебания ( $\pm 10^\circ$ ) вблизи минимума

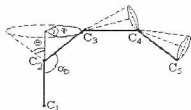


Рис.31. Схема ограничений внутреннего вращения в реальных цепях (шарнирная модель):

$\Theta$  - угол, дополнительный к валентному,  
 $\phi$  - разрешенный угол поворота

ма потенциальной энергии, т.е. описывает в пространстве узкий конус вращения. Тогда третье звено по отношению к первому будет отклоняться уже на  $20^\circ$ , четвертое – на  $30^\circ$  и т.д.

Таким образом, в результате сложения вращательных колебаний связей цепи через 36 звеньев можем попасть в ситуацию, когда 37-ое звено, поворачиваясь на  $360^\circ$  относительно первого, вновь приходит в начало координат и поэтому имеет такое же расположение в пространстве, как и первое звено, т.е. является относительно первого *статистически независимым*. Такую ситуацию называют *утратой корреляции* в ориентации первого и  $i$ -го звена, а участок цепи длиной  $A$  представляет собой не что иное, как *статистический сегмент* – отрезок полимерной цепи, на протяжении которого проявляется “свободное” вращение крайнего звена относительно начального, т.е. положение которого в пространстве не зависит от положения соседних участков цепи. Его также называют *термодинамическим сегментом*.

Если мысленно соединить между собой каждое 37-ое звено, то реальную цепь с фиксированными валентными углами и заторможенным вращением можно представить как свободно-сочлененную, но состоящую из  $z$  сегментов, каждый длиной  $A$ , причем  $z < n$ , а  $A > l$  (рис. 32, а).

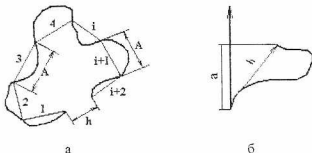


Рис. 32. Схематичное изображение макромолекулы в виде цепи, состоящей из независимых сегментов (а) и червеобразной цепи (б):  
 $A$  – термодинамический сегмент;  
 $a$  – персистентная длина цепи

Тогда по аналогии с уравнением (20) можно записать выражение для среднеквадратичного расстояния между концами цепи:

$$\bar{h}^2 = zA^2, \quad (39)$$

Чем меньше амплитуда вращательного колебания каждого звена, т.е. чем жестче цепь, тем труднее в ней осуществляется вращение и больше звеньев необходимо “накопить”, чтобы произошла утрата корреляции. В этом случае длина статистического сегмента  $A$  будет значительно больше отличаться от химического или структурного звена, а величина  $z$  будет еще меньше. Например, у жестких цепей целлюлозы или спиралевидных полипептидов число звеньев в сегменте достигает нескольких сотен. И наоборот, сегменты гибких макромолекул каучуков содержат 15-20 звеньев. Полужесткий поливинилхлорид или поликарбонат занимают промежуточное положение и содержат около 100 звеньев в сегменте.

Независимо от способов разбивки на участки контурная длина цепи  $L$  не изменяется, т.е.

$$L = n \cdot l = z \cdot A,$$

откуда 
$$z = \frac{L}{A}. \quad (40)$$

Из уравнений (39) и (40) следует, что

$$\bar{h}^2 = L \cdot A. \quad (41)$$

Впервые расчет таких цепей был проведен Куном в 1936 г., поэтому отрезок  $A$  называют еще *сегментом Куна*. Из экспериментально определяемых величин  $\bar{h}^2$  и  $L$  (в  $\Theta$ -условиях) можно рассчитать  $A$  и  $z$  по уравнению

$$A = \frac{\bar{h}_\Theta^2}{L} = \frac{\bar{h}_\Theta^2}{nl \cdot \sin \alpha_n / 2} \quad \text{и} \quad z = \frac{L^2}{\bar{h}_\Theta^2}, \quad (42)$$

где  $\alpha_n$  - валентный угол.

Таким образом, **сегмент Куна**  $A$  – величина условная, которая показывает, какую длину должно было иметь звено идеально гибкой цепи, чтобы ее средние размеры совпали со средними невозмущенными размерами реальной цепи той же степени полимеризации.



## 5. Гибкость цепи полимеров

Физические свойства высокомолекулярных соединений определяются их химическим строением. Взаимосвязь между свойствами и строением очень сложна. Для понимания этой связи надо подробно рассмотреть понятие "гибкость цепи полимера".

До 1934 года существовало представление Г. Штаудингера о макромолекулах как об очень длинных палочках, с точки зрения которого невозможно было объяснить ряд важных свойств полимерных материалов. Поэтому, например, для объяснения способности каучука к очень высоким обратимым деформациям выдвигалась гипотеза о спиралевидной форме его макромолекулы, которая при наложении нагрузки распрямляется, а при снятии снова сворачивается в спираль. Однако эти представления не были научно обоснованы. Правильное представление о форме макромолекулы стало возможным в связи с открытием особого вида движения в молекулах — внутреннего вращения отдельных частей молекулы друг относительно друга. Как известно, Вант-Гофф высказал предположение неограниченного свободного вращения в молекулах, при котором непрерывно изменяется пространственное расположение атомов. Причем каждому положению атомов соответствует определенная величина потенциальной энергии молекулы, которая определяется всеми взаимодействиями между атомами, электронами, ядрами и т.д. Так, под влиянием теплового движения или под воздействием внешнего поля молекулы изменяют свою форму, т.е. происходят *конформационные превращения*.

Полимерную цепь, способную принимать любые конформации, считают *предельно гибкой цепью*. Однако, как уже говорилось выше (см. раздел 3), в реальных системах молекулы полимеров окружены другими, себе подобными молекулами. Поэтому между ними всегда существует тот или иной вид внутри- или межмолекулярного взаимодействия, которое оказывает влияние на степень заторможенности вращения звеньев вокруг одинарных связей основной цепи. Например, в молекулах диеновых полимеров наряду с одинарными имеются и двойные связи, поворот вокруг которых невозможен без разрыва  $\pi$ -связей. Поэтому группу  $-\text{CH}=\text{CR}-$  можно считать жесткой, а полимер рассматривать как состоящий из повторяющихся звеньев типа  $\vec{a}_1, \vec{a}_{1,2}$  и т.д., соединенных простыми связями.

Для каждой цепной молекулы можно построить график зависимости потенциальной энергии вращения звена полимера от угла поворота  $\phi$   $U = f(\phi)$ , вид которого зависит от химического строения полимера. Если одно положение звена цепи характеризуется потенциальной энергией  $U_1$ , а другое положение, которое звено принимает в результате вращения, энергией  $U_2$ , то энергия перехода из одного положения в другое отвечает разности  $\Delta U = U_1 - U_2$  (рис. 33).

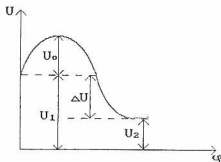


Рис. 33. Зависимость потенциальной энергии вращения звена полимера от угла поворота  $\phi$

Разность энергий поворотных изомеров  $\Delta U$  определяет *термодинамическую гибкость* цепи полимера. Она дает представление о способности цепи изменять свою конформацию под действием внутреннего теплового движения. Чем меньше эта величина, тем выше вероятность перехода макромолекулы из одной конформации в другую. О термодинамической гибкости цепи судят на основании изучения конформаций, которые макромолекула принимает в *равновесном состоянии*. Поэтому термодинамическую гибкость считают *равновесной гибкостью* цепи ( $PI$ ). Она реализуется в очень разбавленных растворах в среде  $\Theta$ -растворителя при  $\Theta$  температуре, когда цепь находится в изолированном состоянии, при отсутствии каких-либо внешних взаимодействий.

Скорость конформационных превращений, в свою очередь, зависит от величины *потенциального барьера вращения*  $U_0$ . Чем больше величина  $U_0$ , тем медленнее осуществляются повороты звеньев, тем в меньшей степени проявляется гибкость цепи полимера. Гибкость, которая определяется величиной  $U_0$ , называют *кинетической гибкостью* цепи ( $KГ$ ).

## 5.1. Механизмы гибкости полимерных молекул

Вследствие чрезвычайно большой длины и сравнительно небольших поперечных размеров макромолекулы полимеров представляют анизодиаметричные образования с очень большим отношением длины  $L$  к толщине (диаметру)  $d$ ; для большинства линейных высокомолекулярных соединений отношение  $L/d$  превышает несколько тысяч и даже десятков тысяч. Так, для макромолекулы полиизобутилена

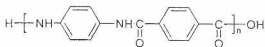


с молекулярной массой 5,6 млн. отношение  $L/d \sim 30 \cdot 10^3$  при  $L \sim 15$  мкм. Вполне понятно, что такие длинные и тонкие образования должны легко изгибаться подобно тонкому стальному проводу. Однако механизмы изгибания у разных макромолекул будут разными.

Для большинства гомо- или гетероцепных полимеров, у которых основной скелет состоит из одинарных  $\sigma$ -связей, допускается возможность вращения вокруг оси связи, так как энергия связи при таком вращении в принципе не должна изменяться (энергия связи определяется лишь интенсивностью перекрывания связывающих орбиталей, не зависящей от угла поворота). Поэтому для таких полимерных цепей гибкость осуществляется преимущественно за счет поворотной изомерии. Основной вклад в открытие и исследование *поворотной-изомерного механизма* гибкости полимеров внесла группа советских физиков во главе с М.В. Волькенштейном (см. 4.4.2). Для описания конформационных свойств гибкоцепных полимеров была использована простейшая *модель свободно-сочлененной цепи*, которая в реальных ситуациях практически никогда не встречается. Классический пример полимера, имеющего иной характер гибкости, – двойная спираль ДНК. Поскольку в ней сплетены две нити, то поворотную изомеризацию в одной из них запрещает другая, и остаются, в сущности, только деформации валентных углов. Вдоль двойной спирали нет участков, где бы она могла иметь излом и поворачивать, например, под прямым углом. В этом случае гибкость распределена вдоль двойной спирали равномерно, и ДНК похожа на однородную упругую червеобразную нить. Такой механизм гибкости полимерной цепи называется *персистентным*. При небольшой длине цепи макромолекулы жесткоцепного полимера будут находиться в конформации вытянутого стержня. В случае большой длины цепей такие стержни могут изгибаться по трем возможным механизмам:

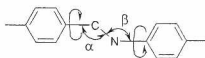
1. Деформация валентных углов и длин связей – “деформационный” механизм; он может быть легко смоделирован на примере изгибания стального провода или рельса большой длины.

2. Наличие дефектов в цепях, делающих их более гибкими вследствие появляющихся возможностей вращения, связано с нарушениями вращения цепи при наличии примесей в исходных веществах или протекании побочных реакций в процессе образования полимера. Так, если в макромолекуле поли-*n*-фенилентерефталамида



одно звено из ста окажется *мета*-изомером, то гибкость цепи увеличится из-за нарушения сопряжения: вокруг одинарных связей C–N в этом звене станет возможным вращение и появится возможность к изгибанию.

3. Изгибание, обусловленное неравенством валентных углов некоторых связей основной цепи, что можно проследить на примере цепи *n*-ароматического полиамида:



Вокруг связи C–N вращение амидной группы невозможно, но оно может быть осуществлено вокруг одинарных связей C<sub>арил</sub>–C и N–C<sub>арил</sub>. Если валентные углы  $\alpha$  и  $\beta$  при атомах C и N равны, то вращение вокруг связей между ароматическими циклами и амидной группой приведет к конформации цепи типа “коленчатый вал”. Однако по литературным данным углы  $\alpha$  и  $\beta$  различаются, что приведет к отклонению от вытянутой конформации “коленчатого вала” к изогнутой.

При большой длине жесткая цепь, изгибаясь, может образовать свернутую конформацию. Однако это не конформация гауссова клубка, как у гибких цепей, а конформация изогнутого стержня, которая отличается значительно большей рыхлостью, т.е. большими внутримолекулярными расстояниями между отдельными участками цепи. Для характеристики конформационных свойств макромолекул жесткоцепных полимеров используют модель *персистентной* или *червеобразной цепи*.

## 5.2. Термодинамическая гибкость

Термодинамическая гибкость определяется химическим строением повторяющегося звена и конформацией макромолекулы, которая также зависит от химического строения.

На примере полимеров с одинаковым типом конформации (например, статистического клубка) можно проследить влияние химической структуры повторяющегося звена (табл. 5).

Полимеры диенового ряда с повторяющимся звеном  $-\text{CH}_2-\text{CR}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$ ) характеризуются большей гибкостью по сравнению с полимерами винилового ряда  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CN}$  и т.д.). Это обусловлено тем, что разница энергий поворотных изомеров (*транс*- и *гаус*-) в диеновых полимерах меньше примерно в 100 раз ( $\Delta U$  для виниловых полимеров составляет  $\approx 2-3$ , а для непредельных – 0,025 кДж/моль). Такое различие связано с уменьшением обменных взаимодействий (притяжение-отталкивание) между группами  $\text{CH}_2$  при введении между ними группы с двойной связью, имеющей более низкий потенциальный барьер  $\Delta U$ . Аналогичная картина наблюдается и для макромолекул, содержащих в цепи связи Si–O или C–O.

## Показатели, характеризующие термодинамическую гибкость

Полимер	$\sigma_{ж}$	$\sigma$ , А, нм	Число повторя- ющихся звеньев в сегменте	Конфигурация макромолеку- лы
Сложный полиэфир	1,3-1,8	1		Статистический клубок
Полиамид	1,65-1,85	1,66	6,6	«
Полидиметилсилоксан	1,4-1,6	1,4	4,9	«
Полиметилфенилсилоксан	1,5	1,4	4,9	«
<i>цис</i> -1,4-Полибутадиен	1,7	1,39	2-3	«
<i>цис</i> -1,4-Полиизопрен	1,7	1,39	2-3	«
<i>транс</i> -1,4-Полихлоропрен	1,4	1,39	2-3	«
Полиэтилен	2,2-2,4	2,08	8,3	«
Полипропилен	2,4	2,17	8,6	«
Полиизобутилен	2,2	1,83	7,3	«
Полистирол	2,2-2,4	2,00	7,9	«
Поливинилхлорид	2,8	2,96	11,7	«
Полиакрилонитрил	2,6-3,2	3,17	12,6	«
Полиметилметакрилат	1,8-2,2	1,51	6,0	«
Полигексилметакрилат	2,4	2,17	8,6	«
Полиоктилметакрилат	2,3	2,0	7,9	«
Полиметилакрилат		2,0		«
Этилцеллюлоза	4	20,0	20	«
Полиалкилизотиоцианат		100,0		Упругая струна
Поли- <i>n</i> -бензамид		210,0	320	Коленчатый вал
Биополимеры		240,0		Спираль

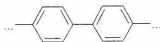
После полимеров диенового ряда высокой равновесной гибкостью характеризуются элементоорганические полимеры (полидиметилсилоксан), а затем уже идут виниловые полимеры.

В полимерах винилового ряда вследствие наличия заместителей у соседних атомов возникают пространственные затруднения для вращения этих атомов, а в случае больших по объему заместителей возможность

вращения может совсем исчезнуть. Это определяется величиной энергии, необходимой для преодоления возникающих затруднений вращения. Поэтому сфера влияния полярных заместителей затрагивает вращение вокруг одинарных связей, что усиливает действие сил отталкивания и повышает  $\Delta U$ . В результате гибкость таких полимеров несколько снижается. Некоторые виды полимеров в связи с этим принимают спиралеобразную структуру (полипропилен, полистирол). Тогда большие заместители располагаются по внешней поверхности спирали. Такие структуры характерны для стереорегулярных полимеров и для полипептидов. Гибкость при этом будет уменьшаться, а теплостойкость соответственно возрастать.

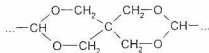
И все же природа заместителей оказывает незначительное влияние на термодинамическую гибкость. Так, в силоксановых полимерах замена метильного радикала на фенильный практически не изменяет гибкости. Та же ситуация наблюдается для непредельных полимеров: замена водорода на метильную группу или даже на хлор не приводит к сколь-нибудь заметному изменению жесткости макромолекулы (полиизопрен и полихлоропрен). В полимерах винилового ряда некоторое увеличение  $\sigma_{\text{ж}}$  и  $A$  наблюдается лишь при замене водорода на атом Cl и группу CN (поливинилхлорид и полиакрилонитрил). Аналогичная картина наблюдается и для гребнеобразных полимеров (полиметилметакрилат, полиоктилметакрилат и др.). Этот факт подчеркивает определяющее влияние на термодинамическую гибкость взаимодействий ближнего порядка.

В случае цепей, содержащих циклы, например, в полифенилене



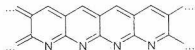
атомы, входящие в цикл, жестко закреплены друг относительно друга, и поэтому в такой цепи вращение может происходить лишь по линии связи, соединяющей циклы друг с другом.

В спирановых системах, как, например

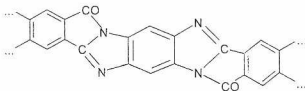


исчезает возможность вращения спирановых циклов по отношению друг к другу, так как спирановый атом углерода является общим для обоих циклов, и поэтому вращение вокруг него становится невозможным.

Наконец, в лестничных системах, где все цепеобразующие атомы входят в состав циклов, конденсированных друг с другом, вращение совсем невозможно, как, например, в черном орлоне



или в пирроне



Следовательно, здесь полностью теряет смысл понятие гибкости цепи. Однако теплостойкость этих лестничных систем весьма высокая, очевидно, потому, что эти макромолекулы совсем потеряли гибкость.

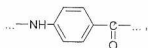
Таким образом, повышение жесткости цепей полимеров, достигаемое путем введения в макромолекулы ароматических колец как карбо-, так и гетероциклического строения, так же как и блоков из таких колец, приводит к повышению теплостойкости. Аналогичный эффект наблюдается при введении в макромолекулярную цепь двойных и тройных связей, сопряженных с одинарными связями.

Гибкоцепными являются простые и сложные алифатические полиэферы, что обусловлено низким потенциалом торможения при вращении вокруг связей  $C - C$  и  $C - O - C$ . В отсутствие межцепного взаимодействия, т.е. в очень разбавленных растворах, большой равновесной гибкостью обладают и ароматические полиэфиры – полиарилаты. Их сегмент Куна равен 2-3 нм. Следовательно, наличие ароматических ядер в соединениях в этом случае не приводит к заметному уменьшению свободного вращения.

Полиамиды могут обладать высокой равновесной гибкостью, если цепи удалены друг от друга на сравнительно большие расстояния; в противном случае сегмент Куна возрастает до 50 – 100 нм.

Большой жесткостью обладают полимеры, содержащие полярные группы, расположенные на расстояниях, достаточных для реализации сил взаимодействия, например, полиалкилизотиоцианаты. За счет сильных взаимодействий (водородные связи) в этих полимерах реализуются лишь вытянутые конформации (типа “упругая струна”), не проявляющие гибкости. Если же эти группы разделены достаточным числом метиленовых групп, то их взаимодействие ослабевает (т.е. их действие можно рассматривать уже как дальное действие), и тогда гибкость таких полимеров становится достаточно высокой.

Еще большей равновесной жесткостью обладают полимеры, в цепи которых ароматические ядра соединены в *пара*-положении, например поли-*п*-бензамид



поли-*p*-фенилентерефталамид и др. Подобные макромолекулы имеют конформацию “коленчатого вала”, т.е. очень жесткого стержня, длина которого пропорциональна степени полимеризации.

Циклические полиацетали (целлюлоза и ее эфиры) относят к полужестким полимерам. В них негативное влияние взаимодействия полярных групп уравнивается низким барьером вращения вокруг связей С – О.

Самой высокой скелетной жесткостью цепи (низкой равновесной гибкостью) обладают макромолекулы биополимеров, имеющие устойчивую конформацию спирали, иммобилизованную водородными связями высокой энергии.

Таким образом условно, по параметру сегмента Куна  $A$  все полимеры можно разделить на 3 группы:

- |                 |           |
|-----------------|-----------|
| 1. Гибкоцепные  | до 100 Å  |
| 2. Полужесткие  | 100-300 Å |
| 3. Жесткоцепные | >350 Å    |

### *Параметры для оценки равновесной гибкости*

Равновесная гибкость связана с размерами макромолекул, поэтому для ее оценки удобнее использовать следующие параметры: среднеквадратичное расстояние между концами цепи  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  или средний радиус инерции  $(\bar{R}_g^2)^{1/2}$ ; величину термодинамического сегмента Куна  $A$ ; параметр жесткости  $\sigma_{ж}$ ; персистентную длину цепи  $a$ ; параметр гибкости Флори  $f_0$ .

*Параметр жесткости  $\sigma_{ж}$*  определяется соотношением

$$\sigma_{ж} = \frac{(\bar{h}_0^2)^{1/2}}{(\bar{h}_{ссл}^2)^{1/2}}, \quad (43)$$

где  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  – среднеквадратичное расстояние между концами реальной цепи,

$(\bar{h}_{ссл}^2)^{1/2}$  – среднеквадратичное расстояние между концами свободносочлененной цепи.

Последнюю величину рассчитывают теоретически, а  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  определяют экспериментально, например, по вязкости разбавленных растворов в



$\Theta$ -растворителе при  $\Theta$ -температуре. Этот параметр используется только для характеристики полимеров, у которых вращение происходит вокруг валентных связей без их деформации и при условии неизменности надмолекулярной структуры. Для многих полимеров (лестничных, циклических и др.) это невозможно.

*Персистентная длина* макромолекулы  $a$  характеризует гибкость макромолекулы и рассчитывается по формуле  $a=A/2$ . Если макромолекулу представить в виде непрерывной червеобразной цепи с непрерывной кривизной, то  $a$  – проекция вектора расстояния между концами клубка на направление касательной к началу клубка (рис. 31,б).

*Параметр гибкости Флори*  $f_0$  характеризует содержание гибких связей в макромолекуле. Переход от макромолекул, неспособных изменять свою конформацию, к макромолекулам, содержащим гибкие связи, вокруг которых возможно вращение, происходит при  $f_0 \approx 0,63$ . Этот параметр может служить количественным критерием гибкости, с помощью которого все полимеры можно разделить на *гибкоцепные* ( $f_0 > 0,63$ ) и *жесткоцепные* ( $f_0 < 0,63$ ). При  $f_0 > 0,63$  макромолекулы ни при каких условиях не могут существовать в конформациях, для которых характерны вытянутые формы (например, упругая струна, спираль и др.).

### 5.3. Кинетическая гибкость и факторы, ее определяющие

Как уже было отмечено, кинетическая гибкость (КГ) отражает скорость перехода макромолекулы в силовом поле из одной конформации с энергией  $U_1$  в другую с энергией  $U_2$ , при котором необходимо преодолеть активационный барьер вращения  $U_0$  (рис. 34).

В отличие от равновесной гибкости, кинетическая гибкость зависит от величины потенциального барьера вращения  $U_0$ , молекулярной массы  $M$ , температуры  $T$ , степени сшитости  $\beta_c$  и скорости деформирования.

Рассмотрим кинетическую гибкость *изолированной цепи полимера*. Несмотря на определенные отличия в поведении макромолекулы от низкомолекулярных веществ, можно качественно оценить КГ по величине  $U_0$  низкомолекулярных аналогов в газовой фазе. Экспериментально установлено (табл. 2), что к полимерам, состоящим из звеньев, характеризующихся малыми значениями потенциального барьера вращения  $U_0$ , а значит, высокой кинетической гибкостью, можно отнести:

- полимерные углеводороды (ПЭ, ПП, ПИБ, ПБ, ПИ и др.);
- карбоцепные полимеры, у которых полярные заместители *редко* расположены по цепи и не оказывают влияния на вращение вокруг связи С–С (полихлоропрен; нитрильные каучуки СКН-18, СКН-26, СКН-40);

• карбоцепные полимеры и сополимеры с редким расположением громоздких заместителей (сополимеры бутадиена со стиролом или нитрилом акриловой кислоты при содержании последних до 30–40 % );

• гетероцепные полимеры, в цепи которых имеются полярные группы  $C-O-C$ ,  $C-O-CO$ ,  $Si-O$ ,  $O-CO-NH$ ,  $NH-CO-NH$ , разделенные большим числом неполярных (например, метиленовых) групп, например простые и сложные алифатические полиэфиры, полиуретаны, полимочевины, элементо-органические полимеры.

Если рядом с одинарной связью находится двойная, то  $U_0$  снижается. Поэтому непредельные полимеры диенового ряда имеют более высокую кинетическую гибкость по сравнению с полимерами винилового ряда. Так, например, полибутадиен и полихлоропрен относятся к гибким полимерам, способным проявлять гибкость уже при комнатной и более низкой температуре, в отличие от полиэтилена и поливинилхлорида, кинетическая гибкость которых проявляется только при повышенных температурах.

Кинетически жесткими проявляют себя такие полимеры, как целлюлоза, ароматические полнамиды и другие полимеры, характеризующиеся высоким уровнем взаимодействия. Таким образом, с увеличением числа заместителей, их объема, полярности, а также асимметричности их расположения повышается величина  $U_0$ , и, следовательно, кинетическая гибкость цепи снижается.

*Молекулярная масса* не оказывает прямого влияния на величину  $U_0$ , так как потенциальный барьер вращения определяется только взаимодействием ближнего порядка. Поэтому все полимеры одного и того же полимергомологического ряда имеют одинаковый  $U_0$ . Однако степень свернутости  $j$  будет тем выше, чем больше величина молекулярной массы, так как в первом приближении

$$j = \sqrt{n}.$$

Именно поэтому полимергомологи с большей молекулярной массой обладают большей кинетической гибкостью и характеризуются более широким спектром конформаций. Это можно продемонстрировать на следующем примере. Небольшой отрезок тонкой металлической ленты является жестким, а длинная лента всегда сворачивается. Такая же картина наблюдается и в случае цепей полимеров. Поэтому по мере увеличения молекулярной массы число конформаций, которые может принять одна макромолекула, возрастает.

*Температура* также не оказывает прямого воздействия на кинетическую гибкость цепи, так как температура не изменяет энергии взаимодействия и, следовательно, величины  $U_0$ , но она влияет на величину кинетической энергии молекулы. Если энергия теплового движения оказывается меньше  $U_0$  ( $kT < U_0$ ), то даже термодинамически гибкие полимеры неспо-

способны изменить свою конформацию, т.е. проявить кинетическую гибкость. Рост температуры, увеличивая кинетическую энергию макромолекулы ( $kT > U_0$ ), повышает вероятность преодоления активационного барьера  $U_0$  и приводит к увеличению кинетической гибкости.

*Скорость внешнего воздействия* оказывает существенное влияние на кинетическую гибкость, поскольку процесс перехода из одной равновесной конформации в другую носит релаксационный характер. Время релаксации (время перехода)  $\tau_{\Pi}$  зависит от структуры макромолекулы: чем выше уровень взаимодействия, тем большее время требуется для изменения конформации.

Рассмотрим влияние скорости деформирования при температурах, обеспечивающих достаточно высокую кинетическую гибкость ( $kT > U_0$ ). В условиях, когда время действия силы  $\tau_d$  больше, чем время перехода из одной конформации в другую  $\tau_{\Pi}$  ( $\tau_d / \tau_{\Pi} > 1$  или  $\omega \tau_{\Pi} < 1$ , где  $\omega$  — частота деформации), кинетическая гибкость довольно высока и кинетический сегмент по величине приближается к термодинамическому. При очень быстрой деформации ( $\omega \tau_{\Pi} \gg 1$ ,  $\tau_d / \tau_{\Pi} \ll 1$ ) величина кинетического сегмента становится соизмеримой с контурной (гидродинамической) длиной макромолекулы, и в этих условиях даже термодинамически гибкая цепь ведет себя как жесткая.

Подобно тому, как равновесная гибкость определяется величиной термодинамического сегмента, для оценки кинетической гибкости *изолированной макромолекулы* используется величина *кинетического сегмента*, т.е. той части макромолекулы, которая отзывается на внешнее воздействие как единое целое. В отличие от термодинамического сегмента, кинетический сегмент изменяется в зависимости от температуры и скорости (или частоты  $\omega$ ) внешнего воздействия.

Для оценки *кинетической гибкости* цепи определяют вязкоупругие характеристики разбавленных растворов полимеров при низких концентрациях ( $c$ ) с последующей экстраполяцией их к  $c \rightarrow 0$ . В качестве таких характеристик используют величину характеристической вязкости раствора  $[\eta]$ :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta_{\text{вс}} / c]. \quad (44)$$

Установлено, что с повышением температуры показатели вязкоупругих свойств растворов полимеров в  $\Theta$ -растворителе понижаются, а с увеличением частоты деформирования  $\omega$ , наоборот, наблюдается их рост. Эти данные подтверждают приведенные выше рассуждения об увеличении кинетической гибкости с повышением температуры и ее снижении с ростом частоты деформации.

И наконец, кинетическая гибкость связана с таким важным показателем, как температура стеклования  $T_c$ : чем больше кинетическая гибкость полимера, тем ниже его температура стеклования.

Так, например, все каучукоподобные материалы имеют температуру стеклования в области отрицательных температур ( $-20 \div -90$  °С), полимеры средней кинетической гибкости (ПВХ, ПС, ПММА и др.) имеют температуру стеклования в пределах  $80 - 100$  °С, жесткоцепные полимеры (целлюлоза и др.) характеризуются очень высокими температурами стеклования - выше  $200$  °С. С этой точки зрения *температура стеклования ( $T_c$ )* - это нижняя температурная граница проявления кинетической гибкости цепи; при  $T < T_c$  полимер ни при каких условиях не способен изменить свою конформацию, даже будучи потенциально гибким (высокая термодинамическая гибкость). Поэтому температура стеклования может служить качественной характеристикой кинетической гибкости полимера.

Положения о кинетической гибкости макромолекулы, находящейся в изолированном состоянии, будут справедливы и для полимеров в *конденсированном состоянии*, но возникает ряд особенностей, обусловленных межмолекулярным взаимодействием, которое вызывает дополнительные ограничения скорости конформационных переходов.

Мерой оценки кинетической гибкости полимеров в *конденсированном состоянии* является величина *механического сегмента*, которую определяют как минимальную длину макромолекулярной цепи полимера, начиная с которой проявляется его кинетическая гибкость.

Размер механического сегмента  $M_{cr}$  приближенно можно оценить по формуле Каргина и Слоимского:

$$N_{cr} = \exp \left[ \frac{C(T_T - T_c)}{D + (T_T - T_c)} \right]; N_{cr} = \frac{n}{n_{cr}} = \frac{M}{M_{cr}}, \quad (45)$$

где  $N_{cr}$  - число механических сегментов в цепи;

$C$  и  $D$  - константы для данного полимера, зависящие от режима деформирования;

$T_T$  и  $T_c$  - температуры текучести и стеклования полимера;

$n$  и  $n_{cr}$  - степени полимеризации макромолекулы и сегмента;

$M$  и  $M_{cr}$  - молекулярные массы макромолекулы и сегмента.

Как видно из уравнения, при постоянной молекулярной массе  $M_{cr}$  (или  $n_{cr}$ ) зависит от температуры стеклования и температуры текучести.

*Температура текучести  $T_T$*  - верхняя температурная граница изменения конформаций в результате заторможенного вращения вокруг одинарных связей без изменения центра тяжести макромолекулы. При  $T > T_T$  наблюдается уже перемещение отдельных сегментов, которое обуславливает смещение центра тяжести всей макромолекулы, т. е. ее течение. При  $T_c \rightarrow T_T$  молекулярная масса механического сегмента приближается к молекуляр-

ной массе макромолекулы, и полимер ведет себя как кинетически жесткий. Чем больше разность температур течения и стеклования  $\Delta T = T_T - T_C$ , тем меньше величина  $M_{cr}$  и, следовательно, выше кинетическая гибкость полимера в конденсированном состоянии. Поэтому можно считать, что в конденсированном состоянии мерой кинетической гибкости цепи является также и разность температур  $\Delta T$ .

Но температуры стеклования и течения зависят от режима деформирования, в частности от его скорости. С повышением скорости (частоты  $\omega$ ) механического воздействия возрастает как  $T_C$ , так и  $T_T$ , а зависимость  $\Delta T$  от частоты описывается соотношением

$$\Delta \lg \omega \approx (E_T / 2,3RT_C^2) \Delta T, \quad (46)$$

где  $E_T$  - энергия активации вязкого течения.

Отсюда следует, что с ростом  $\omega$  величина механического сегмента уменьшается, однако при этом температурная область проявления кинетической гибкости смещается в сторону более высоких температур.

Как и в изолированном состоянии, при одинаковых условиях внешнего воздействия кинетическая гибкость полимеров в конденсированном состоянии не зависит от молекулярной массы полимера, так как молекулярная масса не оказывает влияния на величину активационного барьера вращения (он определяется только взаимодействием ближнего порядка). При увеличении молекулярной массы полимера температура стеклования сначала растет, а при определенном значении  $M_{cr}$  не зависит от степени полимеризации, т.е.  $dT_C/dM \rightarrow 0$ . Величина  $M_{cr}$  определяется структурой полимера и соответствует молекулярной массе механического сегмента. Поэтому иногда механическим сегментом считают такую длину макромолекулы (молекулярную массу), начиная с которой  $T_C$  практически не зависит от степени полимеризации, т.е.  $dT_C/dM \rightarrow 0$ . Для термодинамически гибких полимеров  $M_{cr}$  составляет несколько тысяч (для ПБ - 1000, ПВХ - 12000, ПС - 40000). Поэтому для полимеров с  $M \approx 10^5 - 10^6$   $T_C$  практически не зависит от молекулярной массы, т.е. кинетическая гибкость макромолекул одинаковой природы достаточно высокой молекулярной массы практически одинакова.

Поскольку уровень межмолекулярного взаимодействия определяется не только химическим строением макромолекулы, но и надмолекулярной структурой, то и кинетическая гибкость зависит от структуры полимера на молекулярном и надмолекулярном уровне.

Макромолекулы в аморфном состоянии проявляют большую кинетическую гибкость, чем в кристаллическом, когда вследствие плотной упаковки макромолекул и дальнего порядка в их расположении реализуется высокий уровень межмолекулярного взаимодействия. Вот почему макромолекулы гибких полимеров (например, полибутадиен, полихлоропрен, полиэтилен и др.) в кристаллическом состоянии ведут себя как жесткие

структуры, не способные изменять конформацию. Гибкость полимеров в *ориентированном состоянии* также снижается, поскольку при ориентации происходит сближение цепей и увеличение плотности упаковки, что повышает вероятность образования дополнительных узлов между цепями. Особенно это характерно для полимеров с функциональными группами. В качестве примера можно привести целлюлозу и ее производные, которые характеризуются средней термодинамической гибкостью, а в ориентированном состоянии не способны изменить конформацию ни при каких условиях ( $T_c$  выше температуры разложения).

Образование *поперечных химических связей* между макромолекулами, т.е. степень сшитости их ( $\beta_c$ ), всегда ограничивает подвижность макромолекул. Если на каждые две цепи приходится даже одна поперечная связь, то цепи, как единое целое, перемещаться уже не смогут. Однако на движении звеньев и даже сегментов цепи это почти не отразится. Поскольку сетки нерастворимы и не способны к течению, следует говорить не о гибкости макромолекулы в целом, а о гибкости участка макромолекулы, заключенного между узлами сетки с молекулярной массой  $M_c$ .

Для характеристики сеток пространственных полимеров используют следующие параметры:

- функциональность узлов  $f_v$ , определяемую как число цепей, сходящихся в узле;
- молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между узлами,  $M_c$ ;
- число цепей между узлами в единице объема,  $N_c$ ;
- число молей цепей, заключенных между узлами,  $n_c$ ;
- показатель сшивания  $\gamma_c$  – число поперечных связей на одну макромолекулу;
- число узлов в единице объема,  $v_c$ ;
- степень сшивания  $\beta_c$  – доля сшитых звеньев, приходящихся на одну макромолекулу.

При наличии редкой сетки, когда  $M_c \gg M_{cr}$ , некоторое увеличение числа поперечных связей не приводит к заметному ограничению подвижности звеньев, и кинетическая гибкость практически не снижается. По мере роста числа сшивков, т.е. снижения  $M_c$ , гибкость понижается, и при  $M_c \approx M_{cr}$  полимер теряет способность к изменению конформаций, а при  $M_c \ll M_{cr}$  кинетическая гибкость реализовываться не может уже ни при каких условиях, и полимер ведет себя как абсолютно жесткий.

*Структура макромолекулы* на молекулярном уровне оказывает на кинетическую гибкость такое же влияние, как и в случае изолированных макромолекул; все выведенные выше закономерности сохраняются и для конденсированного состояния:

1) полимеры, содержащие группы, для которых характерны низкие значения  $U_0$ , сохраняют высокую кинетическую гибкость в конденсированном состоянии и характеризуются низкими значениями  $T_c$ :

		$T_g, K$
Полидиметилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \dots - \text{Si} - \text{O} - \dots \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	143
Полиэтилен	$\dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dots$	153
<i>цис</i> -1,4-Полиизопрен	$\dots - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$	168

2) наличие боковых заместителей, увеличение их числа, объема и полярности повышает  $U_0$ , снижает кинетическую гибкость и приводит к росту температуры стеклования. Влияние числа заместителей отчетливо видно на примере сополимеров бутадиена со стиролом: с ростом содержания последнего температура стеклования повышается. Эффект снижения гибкости можно проиллюстрировать на примере виниловых полимеров:

		$T_g, K$
Полиэтилен	$\dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dots$	153
Полипропилен	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	263
Полистирол	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	373
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	358
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\   \\ \text{CN} \end{array}$	374
Поли-2,6-дихлорстирол	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\   \\ \text{Cl} \quad \text{C}_6\text{H}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	440

3) симметричность в расположении заместителей снижает  $U_0$ , повышает кинетическую гибкость и существенно снижает  $T_g$ :

		$T_c, K$
Поливинилхлорид	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \dots$	358
Поливинилиденхлорид	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} - \dots$	292
Полипропилен	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \dots$	263
Полиизобутилен	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \dots$	199

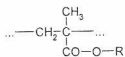
Однако для конденсированного состояния наблюдаются и некоторые особенности, обусловленные межцепным взаимодействием. Рассмотрим ряд непредельных полимеров: полибутадиен, полиизопрен, полихлоропрен. Термодинамическая к кинетическая гибкость изолированных макромолекул этих полимеров практически одинакова, но в конденсированном состоянии кинетическая гибкость снижается при переходе от полибутадиена к полихлоропрену, так как полярный атом хлора повышает уровень межмолекулярного взаимодействия и создает дополнительные препятствия для изменения конформации, что и является причиной повышения температуры стеклования:

		$T_c, K$
Полибутадиен	$\dots - \text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$	168
Полиизопрен	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$	203
Полихлоропрен	$\dots - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH} - \text{CH}_2 - \dots$	233

Полярный атом хлора повышает уровень межмолекулярного взаимодействия и создает дополнительные препятствия для изменения конформаций, что и является причиной повышения  $T_c$ .

Все факторы, снижающие межцепное взаимодействие, способствуют повышению кинетической гибкости. В качестве примера можно рассмотреть ряд полиалкилметакрилатов общей формулы





	R	T <sub>с</sub> , К		R	T <sub>с</sub> , К
Полиметилметакрилат	CH <sub>3</sub>	378	Поли- <i>n</i> -гексил- метакрилат	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	268
Полиэтилметакрилат	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	338	Поли- <i>n</i> -октил- метакрилат	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	253
Поли- <i>n</i> -пропил- метакрилат	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	308	Поли- <i>n</i> -додецил- метакрилат	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	208
Поли- <i>n</i> -бутил- метакрилат	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	294			

Высокая температура стеклования (низкая кинетическая гибкость) полиметилметакрилата обусловлена сильным межмолекулярным взаимодействием полярных заместителей



Длинные боковые алифатические заместители экранируют полярные группы, что снижает эффект их взаимодействия и повышает кинетическую гибкость.

И, наконец, в конденсированном состоянии для осуществления конформационных переходов необходимо преодолеть не только потенциальный барьер вращения звеньев макромолекулы  $U_0$ , но и межмолекулярное взаимодействие, которое в конденсированном состоянии довольно существенно и может быть оценено *энергией когезии*, т.е. энергией сцепления между молекулами, атомами, звеньями или сегментами макромолекулы под действием сил притяжения. Силы когезии определяют весь комплекс физических и физико-химических свойств вещества, его агрегатное состояние, летучесть, растворимость, механические характеристики, поверхностные свойства и т.д.

Энергия когезии различных групп, встречающихся в полимерах, колеблется в довольно широких пределах: от 1,6 до 37 кДж/моль и зависит, прежде всего, от следующих факторов:

- 1) типа и числа атомных групп, входящих в состав полимерных цепей;
- 2) геометрии и длины макромолекулы.

Именно поэтому в молекулах тех полимеров, которые не содержат полярных групп, когезионные силы сравнительно невелики, и полимеры — весьма гибкие вещества, которые при обычных температурах находятся в высокоэластичном состоянии. Энергия когезии выше у тех полимеров, которые содержат полярные заместители (ПВХ, ПА, ЦЛЗ и др.). Большие си-

лы когезии и низкая кинетическая гибкость наблюдаются также у макромолекул с большими заместителями (ПС). Высокая молекулярная масса, как и степень сшитости, понижают гибкость цепи — энергия когезии при этом существенно возрастает.

Когезионные силы можно рассчитать термодинамическими методами — по величине сил сублимации или испарения; по среднеквадратичной величине дипольного момента (величина межмолекулярных сил стяжения); по величине электрической анизотропности полимеров. Чаще всего для оценки интенсивности межмолекулярного физического взаимодействия применяют величину *плотности энергии когезии* (ПЭК). Она эквивалентна работе, которую необходимо затратить, чтобы “удалить” взаимодействующие макромолекулы в бесконечность, и выражается в “кДж” на определенный объем полимера или на определенную длину участка цепи полимера.

Кроме того, для оценки энергии когезии часто используют показатель, называемый параметром растворимости  $\delta_p \left[ \left( \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3} \right)^{1/2} \right]$ :

$$\delta_p = \sqrt{\frac{E}{V}} \quad (47)$$

Для низкомолекулярных веществ его обычно определяют по величине теплоты испарения вещества или поверхностного натяжения. Для полимеров эти методы неприменимы, поскольку полимеры нелетучи и имеют высокую вязкость. Поэтому плотность энергии когезии (ПЭК), которая является мерой интенсивности межмолекулярного физического взаимодействия, для полимеров определяют косвенными методами, в частности, по свойствам системы полимер-растворитель. Обычно за параметр растворимости полимера  $\delta_p$  принимают параметр растворимости  $\delta_r$  жидкости, которая является наилучшим растворителем этого полимера, а лучшим считается тот растворитель, в котором степень набухания полимера максимальна при условии отсутствия теплового эффекта смешения и изменения объема системы.

Малые значения  $\delta_p$  характерны для неполярных веществ, большие — для веществ, обладающих очень большими дипольными моментами или способных к образованию водородных связей. В таблице 6 приведены значения  $\delta_p$  некоторых жидкостей, используемых в качестве растворителей, и ряда полимеров.

На основании этих данных можно отметить, что полимеры с  $\delta_{п} = 14 - 18$  не будут растворяться в жидкостях с  $\delta_r = 28$ , а полимеры с  $\delta_{п} = 20$  не будут растворяться в жидкостях с  $\delta_r = 14$ . Для них растворители следует искать среди жидкостей с промежуточными значениями  $\delta_r$ . Однако не следует утверждать, что данный полимер растворится во всех жидкостях, ПЭК которых близка к ПЭК полимера. Это отчетливо видно из таблицы. Так, этилацетат и бензол обладают одинаковыми значениями  $\delta_r$ ,

равными  $\delta_D$  полистирола. Бензол является очень хорошим растворителем полистирола, а в этилацетате он не растворяется.

Таблица 6

Параметры растворимости некоторых низкомолекулярных жидкостей и полимеров

Название растворителя	$\delta \cdot 10^{-3}$ Дж/м <sup>3</sup>	Название полимера	$\delta \cdot 10^{-3}$ Дж/м <sup>3</sup>
n - Гексан	14,6	Силиконовый каучук	14,6
Четыреххлористый углерод	17,2	Полиизобутилен	15,8
Этилацетат	18,2	Полиэтилен	15,9
Бензол	18,3	Полипропилен	16,2
Хлороформ	18,6	Поли - n - бутил- метакрилат	17,6
1,2 - Дихлорэтан	19,6	Полистирол	18,2
Тетрагидрофуран	19,8	Полиметилметакрилат	18,6
Ацетон	20,0	Поливинилхлорид	19,1
n - Гексанол	20,0	Полиэтилентерефталат	20,2
Диметилацетамид	22,2	Полиарилат фенол- фталеина и терефта- левой кислоты	21,4
Диметилформамид	24,2	Эпоксидная смола	21,8
Этанол	25,4	Полиоксиметилен	22,0
Метанол	29,0	Полигексаметилен адипамид	27,2
Вода	46,4	Полиакрилонитрил	30,8

Параметр растворимости полимера  $\delta_D$  определяют и расчетным путем, исходя из условий аддитивности сил взаимодействия отдельных атомных групп и радикалов и предполагая, что силы взаимодействия в повторяющемся звене полимера аналогичны силам, действующим в низкомолекулярных веществах. Значение  $\delta_D$  может быть вычислено по формуле Смолла:

$$\delta_D = (\sum G_i) / V = (\rho_D \cdot \sum G_i) / M_{зв}, \quad (48)$$

где  $\sum G_i$  - сумма констант притяжения отдельных групп;

$\rho_{\text{п}}$  - плотность полимера;

$M_{\text{зв}}$  - молекулярная масса повторяющегося составного звена.

Этой формулой можно пользоваться для оценки  $\delta_{\text{п}}$  с большой точностью в основном для *неполярных и малополярных полимеров*, так как из-за образования водородных связей у полярных полимеров получается большая погрешность.

Однако  $\delta_{\text{п}}$  отражает только *физическую* составляющую межмолекулярных взаимодействий (ван-дер-ваальсовы), т.е. дисперсионные, деформационные, диполь-дирольные и др., но не учитывает специфических *химических* взаимодействий функциональных групп полимера и растворителя, т.е. возможности образования водородных и донорно-акцепторных (координационных) связей. Поэтому, видимо, неполярный тетрагидрофуран, но обладающий высокой сольватирующей способностью, хорошо растворяет многие полярные полимеры (ПВХ, ПУ и др.). Вот почему  $\delta_{\text{р}}$  и  $\delta_{\text{п}}$  не всегда имеют предсказательную силу в отношении их взаимной растворимости.

Для оценки гибкости цепи часто прибегают к *методу угловой асимметрии* Дебая, который позволяет *косвенно* оценить кинетическую гибкость макромолекулы. Разбавленный раствор полимера освещается в специальном приборе с разных точек, т.е. под разными углами. В зависимости от гибкости макромолекулы, а следовательно, ее формы (клубок, спираль, стержень и т.д.) расстояние между ее концами отвечает ее гибкости. Луч света, проходящий через раствор, будет рассеиваться в различной степени, что и будет фиксироваться.

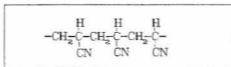
## Типовые задачи

К тестам *первого уровня* ( $\alpha = 1$ ) относят тесты, выявляющие репродуктивную деятельность с помощью внешней опоры, в качестве которой выступают сами объекты, по которым задают вопросы. Это могут быть задания на *опознание, различие, классификацию*.

### Примеры тестов первого уровня

#### \*\*\* Вопрос по теме «Конфигурация полимеров» \*\*\*

Приведена структурная формула фрагмента цепи полиакрилонитрила:



Какое заключение о конфигурационной изомерии этого фрагмента является верным?

1. Изотактический изомер;
2. Синдиотактический изомер;
3. *цис* – изомер;
4. *транс* – изомер;
5. Изомер типа “голова - голова”;
6. Изомер типа “голова - хвост”.

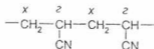
#### Комментарий к вопросу

Полиакрилонитрил относится к органическим карбоцепным полимерам алифатического ряда. Элементарное звено ПАН имеет вид:

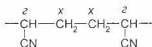
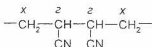


На уровне ближнего конфигурационного порядка изомерию полимера можно рассматривать с двух позиций.

С точки зрения *структурной изомерии* в процессе синтеза звенья могут присоединяться друг к другу по типу “голова - хвост” с образованием полимера преимущественно регулярного строения



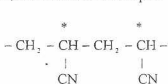
или по типу “голова - голова”, “хвост - хвост” с образованием полимера в основном нерегулярного строения



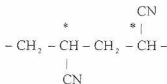
С точки зрения *пространственной изомерии* у полимеров может реализоваться геометрическая и оптическая изомерия.

Стереоизомерным центром звена в геометрической изомерии является двойная связь. Однако двойная связь у данных структур отсутствует, поэтому геометрическая изомерия для ПАН не характерна.

Стереоизомерным центром звена в оптической изомерии является асимметрический атом углерода  $C^*$ . В зависимости от пространственного расположения заместителей могут образоваться изотактические (заместители ориентированы по одну сторону цепи) и синдиотактические (заместители монотонно чередуются по разные стороны цепи) изомеры. Например, у ПАН, построенного по типу “голова - хвост”, могут существовать следующие оптические изомеры:



изотактический



синдиотактический

Таким образом, приведенный фрагмент цепи ПАН является изотактическим изомером, построенным по типу “голова - хвост”

Правильный ответ: № 1.

**\*\*\* Вопрос по теме «Конформация полимеров» \*\*\***

Какую цепь можно считать свободно-сочлененной цепью (СЦЦ)?

1. Идеализированную модель Гауссова клубка с расстоянием между концами цепи, равным нулю;
2. Гипотетическую модель цепи, в которой элементарные звенья шарнирно связаны друг с другом;
3. Предельно гибкую макромолекулярную цепь с полной свободой

внутреннего вращения;

4. Идеализированную макромолекулярную цепь с разрешенным углом поворота относительно соседней связи  $\varphi = 360^\circ$ ;

5. Гипотетическую полимерную цепь, параметр торможения которой  $\eta \rightarrow 0$ ;

6. Полимерную цепь, которая может принимать бесконечное число конфигураций.

#### Комментарий к вопросу

Если представить макромолекулярную цепь, состоящую из  $n$  отрезков длиной  $l$  каждый, и принять, что при этом валентные углы не фиксированы и могут принимать любые значения, то звенья такой макромолекулы способны беспрепятственно вращаться вокруг связей, принимая любые конформации: от плотно скрученных до предельно вытянутых. Такие предельно гибкие макромолекулярные цепи с полной свободой внутреннего вращения называют *свободно-сочлененными цепями* (ССЦ).

Квадрат расстояния между концами такой цепи равен

$$h^2 = n \cdot l^2$$

Правильный ответ: № 3.

#### \*\*\* Вопрос по теме «Гибкость полимеров» \*\*\*

Чем определяется физический смысл термодинамической гибкости полимерной цепи?

1. Разностью энергий поворотных изомеров (конформеров) –  $\Delta U$ ;
2. Потенциальным (активационным) барьером вращения –  $U_0$ ;
3. Изменением потенциальной энергии системы;
4. Изменением энергии когезии.

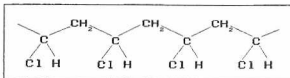
#### Комментарий к вопросу

Термодинамическая гибкость характеризует способность цепи изменять свою конформацию под действием теплового движения и внешних сил. Она зависит от величины  $\Delta U$ , то есть от разности энергий поворотных изомеров. Чем меньше эта величина, тем выше вероятность перехода макромолекулы из одной конформации в другую.

Правильный ответ: № 1.

\*\*\* Вопрос по теме «Конфигурация полимеров» \*\*\*

Какому конфигурационному изомеру поливинилхлорида соответствует приведенный фрагмент цепи?



1. Изотактическому;
2. Синдиотактическому;
3. *транс*-изомеру;
4. *цис*-изомеру;
5. Изомеру типа "голова – голова";
6. Изомеру типа "голова – хвост".

\*\*\* Вопрос по теме «Конформация полимеров» \*\*\*

Чему равен квадрат среднеквадратичного расстояния  $\bar{h}^2$  между концами цепи, состоящей из  $n$  звеньев ( $n \gg 1$ ), с тетраэдрическим углом  $\alpha_0 = 109,5^\circ$  и свободным внутренним вращением? Длина звена  $l = 1$ .

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| 1. $\bar{h}^2 = 2 \cdot n$                 | 4. $\bar{h}^2 = n^2 / 2$ |
| 2. $\bar{h}^2 = 2,3 \cdot n \cdot \log(n)$ | 5. $\bar{h}^2 = n$       |
| 3. $\bar{h}^2 = 4 \cdot n$                 | 6. $\bar{h}^2 = n^2$     |

\*\*\* Вопрос по теме «Гибкость полимеров» \*\*\*

Что понимают под термином "гибкость полимерной цепи"?

1. Способность макромолекул к конформационным превращениям под действием внешних сил;
2. Способность макромолекул к конформационным превращениям под действием теплового движения и внешних сил;
3. Способность макромолекул к конфигурационным превращениям под действием теплового движения и внешних сил;
4. Число изгибов, проходящихся на полимерную цепь;
5. Способность макромолекул к конфигурационным превращениям под действием внешних сил.



Тесты *второго уровня* ( $\alpha = 2$ ) основаны на воспроизведении ранее усвоенных знаний по памяти от буквальных копий до решения типовых задач (репродуктивная деятельность без внешней опоры). Это *тесты подстановки, конструктивные тесты и типовые задачи*.

### Примеры тестов второго уровня

#### \*\*\* Вопрос по теме «Конфигурация полимеров» \*\*\*

Сколько вариантов конфигурационных изомеров может существовать у диады звеньев (двух соседних звеньев) политрифторхлорэтилена?

1. Три;
2. Два;
3. Шесть;
4. Четыре;
5. Пять;
6. Конфигурационная изомерия не характерна.

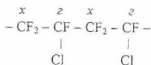
#### Комментарий к вопросу

Элементарное звено политрифторхлорэтилена имеет вид:



На уровне диады звеньев изомерия полимеров рассматривается с двух аспектов.

С точки зрения *структурной изомерии* звенья могут присоединяться друг к другу в процессе синтеза по типу “голова - хвост” с образованием полимера преимущественно регулярного строения



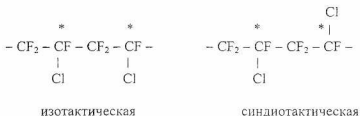
или по типу “голова - голова”, “хвост - хвост” с образованием полимера в основном нерегулярного строения



С точки зрения *пространственной изомерии* на уровне БКП может реализоваться геометрическая и оптическая изомерия.

Геометрическая изомерия для политрифторхлорэтилена не характерна, так как двойная связь, которая является стереоизомерным центром звена в геометрической изомерии, у данных структур отсутствует.

Стереоизомерным центром звена в оптической изомерии является асимметрический атом углерода C\*. В зависимости от пространственного расположения заместителей могут образоваться изотактические (заместители ориентированы по одну сторону цепи) и синдиотактические (монотонно чередуются по разные стороны цепи) изомеры. Например, у политрифторхлорэтилена, построенного по типу "голова – хвост", могут существовать следующие изомерные формы:



Таким образом, на уровне диады звеньев у политрифторхлорэтилена реализуется шесть конфигурационных изомеров: три структурных, каждый из которых может существовать в двух оптических формах – изотактической и синдиотактической.

Правильный ответ: № 3.

**\*\*\* Вопрос по теме «Конформация полимеров» \*\*\***

Какой из четырех параметров, входящих в формулу Тейлора, оказывает определяющее влияние на зависимость  $\bar{h}^2$  от температуры?

1. Угол внутреннего вращения  $\varphi$ ;
2. Угол  $\theta$ , дополнительный к валентному углу;
3. Длина звена  $l$ ;

4. Среднечисловая степень полимеризации  $\bar{P}_N$ ;
5. Нельзя ответить однозначно.

### Комментарий к вопросу

Формула Тейлора отражает влияние боковых заместителей на расстояние между концами цепи:

$$\bar{h}^2 = l^2 \cdot \bar{P}_N \cdot \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta}$$

Параметр торможения равен  $\eta = \overline{\cos \varphi}$ , где  $\overline{\cos \varphi}$  - усредненное значение косинуса угла внутреннего вращения (разрешенного угла поворота на конусе вращения).

Величина  $\overline{\cos \varphi} = f(T)$ , так как от нее зависит плотность вероятности ( $W$ ) положения связи на конусе вращения. При  $T \rightarrow \infty$  плотность вероятности  $W \rightarrow \text{const}$ , поэтому  $\overline{\cos \varphi} = 0$  и все положения на конусе вращения становятся равновероятными. При этом формула Тейлора превращается в формулу Эйринга:

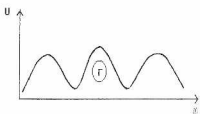
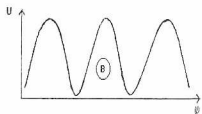
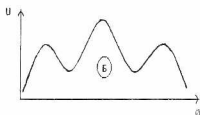
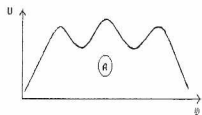
$$\bar{h}^2 = l^2 \cdot \bar{P}_N \cdot \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

Таким образом, при достаточно высоких температурах должно было бы наблюдаться практически свободное вращение вокруг С – С связей. На самом деле данная ситуация не достижима, так как задолго до полного преодоления потенциальных барьеров происходит химическое разложение полимера. При сильно заторможенном внутреннем вращении, когда  $T \rightarrow 0$ , плотность вероятности положений на конусе вращения  $W \rightarrow 0$ , кроме состояния, соответствующего положению потенциального минимума, в котором  $W \rightarrow \infty$ . Это наиболее выгодное энергетическое положение, поэтому связь в этом положении может находиться сколь угодно долго, совершая лишь незначительные крутильные колебания относительно центра равновесия. В таких системах свободное вращение отсутствует, но цепь нельзя считать абсолютно жесткой, так как даже незначительные колебания обеспечивают некоторую гибкость полимерной молекулы. Следовательно, определяющее влияние на зависимость квадрата расстояния между концами цепи ( $\bar{h}^2$ ) от температуры оказывает угол внутреннего вращения  $\varphi$ .

Правильный ответ: № 1.

\*\*\* Вопрос по теме «Конформация полимеров» \*\*\*

Даны зависимости потенциальной энергии ( $U$ ) от угла внутреннего вращения  $\varphi$  для четырех полимеров. Длины связей, валентные углы, степени полимеризации у всех одинаковы. У какого из этих полимеров наибольшее среднеквадратичное расстояние между концами цепи?



1. В
2. Г
3. А
4. Б
5. Нельзя ответить однозначно

Комментарий к вопросу

Одним из параметров, с помощью которого экспериментально оценивается термодинамическая гибкость цепи, является среднеквадратичное расстояние между концами цепи  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ . С уменьшением гибкости растет значение  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ . Термодинамическая гибкость цепи полимера зависит от величины  $\Delta U$ , то есть от разности энергий двух соседних поворотных изомеров, и характеризует способность макромолекулы к конформационным превращениям. Чем меньше величина  $\Delta U$ , тем выше вероятность перехода макромолекулы из одной равновесной конформации в другую и, следовательно, более гибкой будет полимерная цепь.

Анализируя представленные графические зависимости потенциальной энергии ( $U$ ) от разрешенного угла внутреннего вращения ( $\varphi$ ) для четырех полимеров, видно, что наибольшей величиной  $\Delta U$ , то есть наименьшей гибкостью и, следовательно, наибольшей величиной среднеквадратичного расстояния между концами цепи  $(\bar{h}^2)^{1/2}$ , обладает полимер (А).

Правильный ответ: №3.

**\*\*\* Вопрос по теме «Гибкость полимеров» \*\*\***

Рассчитать величину статистического сегмента поливинилхлорида, если экспериментально определенный квадрат среднеквадратичного расстояния между концами цепи  $\bar{h}^2$  равен 250000 нм<sup>2</sup>, молекулярная масса 2500000, длина мономерного звена 2.5 нм.

- |             |             |
|-------------|-------------|
| 1. 30.5 нм; | 4. 20.0 нм; |
| 2. 38.6 нм; | 5. 40.2 нм; |
| 3. 24.3 нм; | 6. 45.7 нм. |

Комментарий к вопросу

Величину статистического сегмента Куна для модели с фиксированными валентными углами рассчитывают по формуле

$$A = \frac{\bar{h}^2_{\theta}}{n \cdot l \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}}$$

где  $\bar{h}^2_{\theta}$  – квадрат среднеквадратичного расстояния между концами цепи, определенный в  $\theta$ -условиях;  
 $\alpha$  – валентный угол.

Элементарное звено поливинилхлорида имеет вид



Молекулярная масса звена равна  $M_0 = 62.5$ , а молекулярная масса цепи полимера составляет  $M_r = 2500000$ . Тогда степень полимеризации  $n$  будет равна:

$$n = \frac{M_r}{M_0} = \frac{2500000}{62.5} = 40000 .$$

Учитывая, что валентный угол равен  $109.5^\circ$ , а  $\sin \frac{\alpha}{2} = 0.82$ , получаем

$$A = \frac{2500000}{40000 \cdot 2.5 \cdot 0.82} = 30.5 \text{ [нм]}.$$

Правильный ответ: № 1.

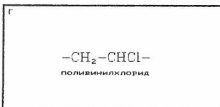
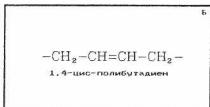
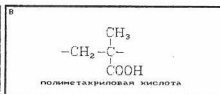
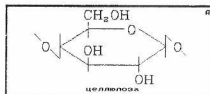
**\*\*\* Вопрос по теме «Гибкость полимеров» \*\*\***

Расположить следующие полимеры в порядке возрастания термодинамической гибкости цепи: поливинилхлорид (ПВХ); полиметакриловая кислота (ПМАК); 1,4-*цис*-полибутадиен (1,4-*цис*-ПБ); целлюлоза (ЦЛЗ).

1. ЦЛЗ < ПВХ < ПМАК < 1,4-*цис*-ПБ;
2. ЦЛЗ < ПМАК < 1,4-*цис*-ПБ < ПВХ;
3. ПМАК < ЦЛЗ < ПВХ < 1,4-*цис*-ПБ;
4. ПВХ < ПМАК < ЦЛЗ < 1,4-*цис*-ПБ;
5. 1,4-*цис*-ПБ < ЦЛЗ < ПВХ < ПМАК;
6. ПВХ < ЦЛЗ < ПМАК < 1,4-*цис*-ПБ;
7. ПМАК < 1,4-*цис*-ПБ < ЦЛЗ < ПВХ;
8. 1,4-*цис*-ПБ < ЦЛЗ < ПМАК < ПВХ.

Комментарий к вопросу

Указанные полимеры имеют следующие формулы:



Наиболее гибкоцепным из указанных полимеров является 1,4-*цис*-ПБ, который относится к полимерам диенового ряда, характеризующихся высокой термодинамической гибкостью по сравнению с полимерами винилового ряда, например ПВХ, в молекуле которого присутствует полярный

атом хлора. Это обусловлено тем, что разница энергий поворотных изомеров (*транс*- и *гош*-) в диеновых полимерах меньше примерно в 100 раз и составляет  $0.025 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  ( $\Delta U$  для виниловых полимеров -  $2+3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ). Это связано с уменьшением обменных взаимодействий между группами  $\text{CH}_2$  при введении между ними группы с двойной связью, имеющей более низкий потенциальный барьер  $U_0$ .

Меньшей гибкостью, чем 1,4-*цис*-ПБ, обладает и ПМАК, в молекулу которой также входит высокополярный заместитель (COOH – группа), что усиливает действие сил отталкивания и повышает  $\Delta U$ . Однако симметричность в расположении заместителей, по сравнению с ПВХ, снижает величину  $U_0$ .

Циклические полуацетали (ЦЛЗ и ее производные) относятся к жестким полимерам, так как негативное влияние взаимодействия полярных OH – групп уравнивается низким барьером вращения вокруг связей C – O.

Таким образом, указанные полимеры можно расположить в порядке возрастания равновесной гибкости следующим образом: ЦЛЗ < ПВХ < ПМАК < 1,4-*цис*-ПБ.

Правильный ответ: № 1.

**\*\*\* Вопрос по теме «Конформация полимеров» \*\*\***

Что определяет формы и размеры макромолекулярной цепи:

- А. Интенсивность теплового микроброуновского движения и соответствующих внешних сил;
- Б. Наличие полярных групп;
- В. Фазовые состояния полимеров;
- Г. Конфигурация цепи.

- 1. А, Б, Г;
- 2. только А;
- 3. А и Б;

- 4. А, Б и В;
- 5. А и В;
- 6. только Г.

Комментарий к вопросу

Размеры макромолекулы определяются ее длиной  $l$  и диаметром  $d$ . Если макромолекулу представить в форме вытянутой цепи, то рассчитать  $l$  и  $d$  не составит труда. Однако рассматривать макромолекулу в форме вытянутой цепи не всегда возможно, поскольку при этом не учитывается влияние сил притяжения – отталкивание между атомами и группами ато-

мов, в частности, боковых заместителей, а также тепловое микроброуновское движение.

Таким образом, форма и размеры макромолекулярной цепи определяются комбинацией сил ближнего и дальнего порядков, интенсивностью внутреннего теплового движения, химическим строением полимера и конфигурацией макромолекулы.

Правильный ответ № 1.

**\*\*\* Вопрос по теме «Конфигурация полимеров» \*\*\***

Какая конфигурационная изомерия характерна для каучукоподобных полимеров, полученных реакцией 1,4-присоединения диеновых углеводов с сопряженными двойными связями?

1. *цис-транс*-изомерия;
2. Структурная, оптическая изомерия;
3. Оптическая изомерия;
4. Структурная, геометрическая изомерия;
5. Нельзя ответить однозначно;
6. Оптическая, *цис-транс*-изомерия.

**\*\*\* Вопрос по теме «Конфигурация полимеров» \*\*\***

Как без разрыва C–C связей основной цепи полимера можно перевести синдиотактический полипропилен в атактический?

1. Невозможно;
2. Изменением температуры;
3. Изменением конформации;
4. Действием ионизирующего излучения;
5. Такой изомерии у ПП не существует;
6. Условиями эксплуатации.

**\*\*\* Вопрос по теме «Конформация полимеров» \*\*\***

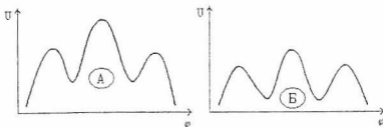
Во сколько раз можно растянуть молекулу полистирола молекулярной массы 4160000? Принять модель ССЦ.

1. В 200 раз;
2. В 300 раз;
3. В 400 раз;
4. В 500 раз;
5. В 100 раз.



\*\*\* Вопрос по теме «Гибкость полимеров» \*\*\*

Даны зависимости потенциальной энергии ( $U$ ) от угла внутреннего вращения ( $\varphi$ ) для двух полимеров; степени полимеризации, длины связей и валентные углы одинаковы. Какое заключение о соотношении их кинетических гибкостей ( $\Gamma$ ) является верным?



1.  $\Gamma(A) > \Gamma(B)$ ;
2.  $\Gamma(A) < \Gamma(B)$ ;
3.  $\Gamma(A) = \Gamma(B)$ ;
4. Нельзя ответить однозначно.

\*\*\* Вопрос по теме «Гибкость полимеров» \*\*\*

Расположить следующие полимеры в порядке возрастания равновесной гибкости цепи: полиэтилен (ПЭ); полиэтилентерефталат (ПЭТФ); полиэтиленоксид (ПЭО); полиамид-6,6 (ПА-6,6).

1. ПЭТФ < ПА-6,6 < ПЭ < ПЭО;
2. ПЭТФ < ПА-6,6 < ПЭО < ПЭ;
3. ПА-6,6 < ПЭТФ < ПЭ < ПЭО;
4. ПЭ < ПА-6,6 < ПЭТФ < ПЭО;
5. ПЭО < ПЭ < ПА-6,6 < ПЭТФ;
6. ПЭ < ПЭТФ < ПА-6,6 < ПЭО;
7. ПА-6,6 < ПЭО < ПЭТФ < ПЭ;
8. ПЭО < ПЭТФ < ПЭ < ПА-6,6.

Достигнув *третьего уровня* ( $\alpha = 3$ ) усвоения материала, обучаемый способен самостоятельно воспроизводить и преобразовывать полученную информацию. Результатом такой деятельности является продуцирование субъективно новой информации и применение ее в различных *нетиповых задачах* (продуктивная деятельность с внешней опорой).

Тесты третьего уровня в данный АУК не входят.

## Контрольные вопросы

### *Контрольные вопросы по теме "Изомерия полимеров"*

1. Что включает понятие "конфигурация полимеров"?
2. Какие конфигурационные уровни выделяют для полимеров?
3. Чем характеризуется конфигурация звена?
4. Что определяет ближний конфигурационный порядок цепи полимера?
5. Охарактеризуйте дальний конфигурационный порядок макромолекулярной цепи.
6. Какие типы сополимеров могут существовать на уровне дальнего конфигурационного порядка?
7. Чем характеризуется конфигурация цепи полимера?
8. Что понимают под структурной регулярностью и стереорегулярностью?
9. Какие полимеры могут образовываться с точки зрения структурной изомерии?
10. Какие полимеры могут образовываться с точки зрения пространственной изомерии?
11. С помощью каких параметров можно оценить разветвленность цепи полимера?
12. Какие параметры используют для характеристики сетчатых полимеров?
13. Что понимают под "конформацией полимеров"?
14. Какие конформационные уровни выделяют для полимеров, состоящих из повторяющихся звеньев?
15. Чем характеризуется конформация звена?
16. Что определяет ближний конформационный порядок цепи полимера?
17. Что определяет дальний конформационный порядок цепи полимера?
18. Чем характеризуется конформация цепи полимера?
19. Чем отличается конформационная изомерия от конфигурационной?
20. Какой первоначальный смысл вкладывал Вант-Гофф в понятие "внутреннее вращение в молекулах"?
21. Назовите параметры, с помощью которых можно оценить форму и размеры реальных макромолекул.
22. Как зависит величина среднего расстояния между концами цепи ( $\bar{h}_{cp}$ ) от конформации цепи полимера?
23. Что понимают под средним радиусом инерции ( $R_g$ )?
24. Какие факторы влияют на величину среднего радиуса инерции?
25. Какую цепь можно считать свободно-сочлененной цепью (ССЦ)?
26. Для описания модели какой цепи используют формулу Эйринга?
27. Назовите факторы, оказывающие негативное влияние на свободу внутреннего вращения в молекулах.

28. Цепи каких полимеров хорошо описываются формулой Тейлора?
29. В каком случае формула Тейлора принимает вид формулы Бреслера – Френкеля?
30. Какой параметр, входящий в формулу Тейлора, зависит от температуры и природы растворителя?
31. Как рассматриваются макромолекулы реальных полимеров с точки зрения количественной поворотной-изомерной теории Волькенштейна?
32. Что представляет собой внутреннее вращение в молекулах с позиции теории Волькенштейна?
33. Как влияет природа растворителя на форму и размеры макромолекулярных цепей?
34. Какое практическое значение имеют энергетические карты, составленные для полимеров?
35. Что представляет собой сегмент полимерной цепи?
36. Что характеризует величина термодинамического сегмента Куна?

### *Контрольные вопросы по теме “Гибкость полимеров”*

1. Что понимают под термином “гибкость полимерной цепи”?
2. Какие механизмы изгибания цепных макромолекул вы знаете?
3. Какую гибкость называют термодинамической или равновесной?
4. Какие факторы определяют равновесную гибкость цепи полимера?
5. С помощью каких параметров можно оценить равновесную гибкость цепи полимера?
6. Что характеризует кинетическая гибкость цепи полимера?
7. Какие факторы определяют кинетическую гибкость цепи полимера в изолированном состоянии?
8. Какие факторы определяют кинетическую гибкость цепи полимера в конденсированном состоянии?
9. Назовите основные параметры, с помощью которых оценивают кинетическую гибкость цепи полимера в изолированном состоянии.
10. Какие параметры оценивают кинетическую гибкость цепи полимера в конденсированном состоянии?
11. Может ли полимер быть термодинамически гибким, но кинетически жестким? Приведите примеры.
12. При нагревании линейный термореактивный полимер превращается в разветвленный, а затем в пространственный. Как будет изменяться при этом его гибкость?
13. Какие полимеры можно отнести к числу термодинамически и кинетически гибких? Поясните на примерах.
14. Назовите жесткоцепные полимеры. Объясните причину низкой гибкости цепи?

## Библиографический список

1. Энциклопедия полимеров: В 3 т. М.: Советская энциклопедия, 1974.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1992. 512с.
3. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1989. 432с.
4. Кулезнев В.М., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988. 312с.
5. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров: Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.
6. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. 656с.
7. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544с.
8. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312с.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т.1. 623с.
10. Ван Крвелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 414с.
11. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. 288с.
12. Трилор Л. Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973. 238с.
13. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 419с.
14. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1966. 314с.
15. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. М.:Л.: Наука, 1965. 509с.
16. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772с.
17. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.:Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 466с.
18. Киреев В.В. Методы определения размеров и формы макромолекул: Учебное пособие. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1992. 54с.
19. Гросберг А.Ю., Хоэлов А.Р. Физика в мире полимеров. М.: Наука, 1989. 208 с. (Б-ка "Квант"; вып.74).
20. Эскин В.Е. Мир невидимых великанов. М.: Наука, 1976. 192с.

---

Редактор Н.А.Вольнкина  
Компьютерная верстка, макет Д.Р.Исмагилов, П.В.Павлов

Лицензия ИД № 061786 от 01.11.2001. Подписано в печать 07.05.03. Формат 60x84/16.  
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 6,28, уч.-изд. л. 6,75. Тираж 200 экз. Заказ № 55  
Издательство «Самарский университет», 443011, Самара, ул.Акад. Павлова, 1.

Отпечатано ООО «Универс-групп»