

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
С УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

**МОДЕЛИ
ИДЕАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ**

Учебно-методическое пособие

Составитель
О.Е. Сидоренко

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2009

Содержание

Введение	4
1. Модели идеальных полимерных цепей	8
1.1. Свободносочлененная модель цепи	9
1.2. Модели полимерной цепи с фиксированным валентным углом и заторможенным внутренним вращением	14
1.3. Сегмент Куна	17
1.4. Персистентная и решеточная модели полимерной цепи	19
1.5. Универсальное и неуниверсальное поведение полимерной цепи ...	24
1.6. Модель Изинга и решеточная модель фантомной полимерной цепи	25
1.7. Функция распределения для расстояния между концами идеальной полимерной цепи	30
1.8. Энтропия и свободная энергия идеальной полимерной цепи	35
2. Как работают идеальные модели полимерных цепей	38
2.1. Упругость полимерных сеток	39
2.2. Микрофазовое разделение в расплавах диблоксополимеров	42
Литература	51
Задания и вопросы	52

маций, которые практически не различаются по энергии и непрерывно переходят друг в друга, то принято говорить, что «макромолекула сворачивается в статистический клубок».

Итак, молекула полимера обладает рядом принципиальных качеств, отличающих ее от молекул низкомолекулярного вещества.

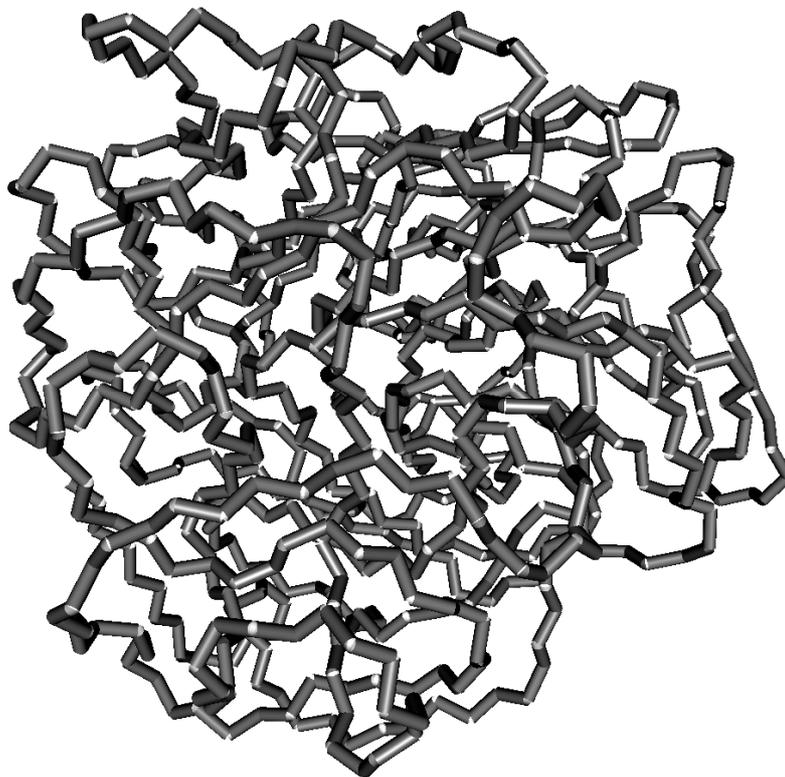


Рис. 2. Молекула полиэтилена 600 мономерных звеньев: метод молекулярной динамики, поле Amber, пакет HyperChem, «мгновенный снимок» для равновесного участка молекулярно-динамической траектории

Для того чтобы понять, почему макромолекула полиэтилена образует статистический клубок, рассмотрим углеродную цепочку в цепи полиэтилена (рис. 3). Угол θ между последовательными С–С-связями фиксирован, но когда мы добавляем следующий атом углерода (n) к последовательности зафиксированных атомов ($n - 3, n - 2, n - 1$), то угол φ_n можно изменять без значительных энергетических затрат. Зависимость энергии взаимодействия соседних групп от угла φ_n показана на рисунке 4.

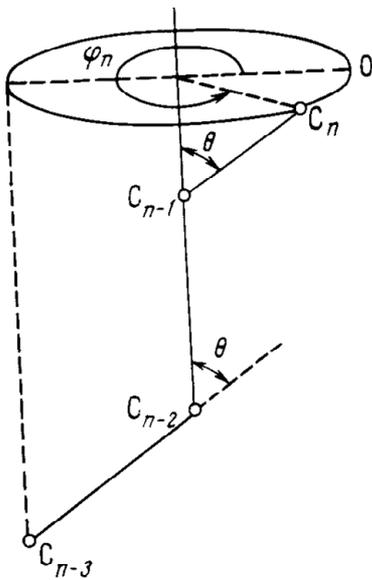


Рис. 3. Возможность свободного вращения между С-С связями в цепи карбоцепного полимера

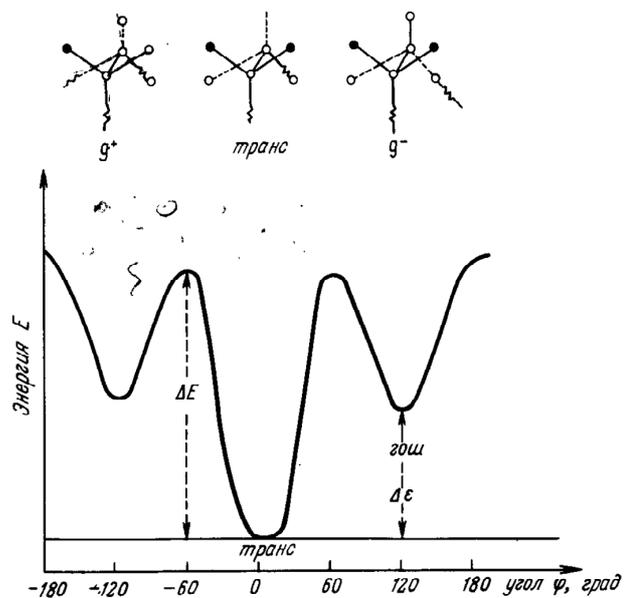


Рис. 4. Зависимость энергии системы от величины торсионного угла поворота для системы из трех последовательных атомов углерода $n - 3, n - 2, n - 1$

Как видно из представленных рисунков, существуют три минимума, которые соответствуют трем основным конформациям мономерного звена: одной *транс*- и двум *гош*-конформациям. Зависимость энергии от угла поворота вокруг химической связи в полимерной цепи характеризуется двумя основными параметрами:

- 1) разностью $\Delta\epsilon$ между значениями энергии в разных минимумах;
- 2) высотой энергетического барьера ΔE .

Абсолютному энергетическому минимуму соответствует вытянутая линейная конформация полиэтилена. В этой конформации все мономерные звенья находятся в *транс*-положении, что соответствует равновесной конформации при $T = 0$, как это и было получено в результате компьютерного моделирования (см. рис.1).

Из-за теплового движения при $T > 0$ возможны отклонения от конформации с минимальной энергией. Согласно закону Больцмана, вероятность существования конформации с избытком энергии $\Delta\epsilon$ по сравнению с кон-

формацией с минимальной энергией $P(\Delta\varepsilon)$ (статистический вес конформации элементарного звена) определяется соотношением

$$P(\Delta\varepsilon) \sim \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right). \quad (1)$$

Здесь $\Delta\varepsilon$ – потенциальный барьер, разделяющий различные конформации мономерного звена; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Если $\Delta\varepsilon$ больше тепловой энергии kT , то цепь имеет вытянутую форму из-за преобладания *транс*-конформаций элементарных звеньев. Наличие *гаус*-изомеров приводит к резким изломам цепи. Поэтому, если $\Delta\varepsilon$ меньше тепловой энергии kT , то цепь статистически гибкая и так как отношение статистических весов *транс*- и *гаус*-конформаций порядка единицы, цепь не является полностью вытянутой, а выглядит как *статистический клубок*.

Таким образом, макромолекула может существовать в различных (допустимых) конформациях, и число таких конформаций макроскопически велико. Если энергетические барьеры, разделяющие большинство конформаций макромолекулы, меньше kT , то такой тип макромолекул принято называть гибкими. Они сворачиваются в статистический клубок. В противном случае макромолекулы называются жесткими и имеют вытянутую форму.

Явления, наблюдаемые в полимерных системах, достаточно сложны и не поддаются прямому исследованию «из первых принципов». Поэтому важно сформулировать удачные модельные представления относительно структуры рассматриваемых макромолекул. При этом модель полимерной цепи должна, с одной стороны, «улавливать» как можно большее число явлений, происходящих в реальных макромолекулах, а с другой – допускать простое и математически удобное описание.

1. Модели идеальных полимерных цепей

Модель идеальной макромолекулы играет в науке о полимерах такую же роль, как представление об идеальном газе в молекулярной физике. Эта