

7-дәріс

Аты. Заттың полимерлік күйінің ерекшеліктері. Полимерлердің конфигурациясы және конформациясы.

Мақсаты: келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:

- үлкен мөлшерде және тізбекті құрылымға байланысты қасиеттердің көрінісі кезінде заттарды жоғары молекулалық қосылыстармен байланыстыру;
- қайталанатын байланыстардың әртүрлі кеңістіктік орналасуымен бірдей құрамдағы полимерлерді ажыратыңыз;

Дәрістің мазмұны: Макромолекуланың конформациялық изомериясы және конформациясы. Макромолекулалардың үлкен көлемдері мен тізбекті құрылымдарына негізделген басты қасиеттері. Макромолекулалардың айналуы және иілгіштігі. Макромолекулалардың инерция радиусы және тізбектің контурлы ұзындығы. Макромолекулалардың конфигурациялық және конформациялық изомериясы. Термодинамикалық және кинетикалық иілгіштік. Статистикалық сегмент түсінігі. Шумақтағы буындардың тығыздығы.

Сынақ сұрақтары:

Макромолекулалардың мүмкін құрылымдық формаларын тізімдеңіз.

Полибутадиең (полихлоропрен) диадына (триадасына) барлық мүмкін конфигурациялық изомерлерді жазыңыз.

Сізге белгілі макромолекулаларға тән конформацияларды атаңыз.

Конформациялық ауысулардың көрінісі үшін қандай жағдайлар бар.

Дәріс мазмұны бойынша әдебиеттер:

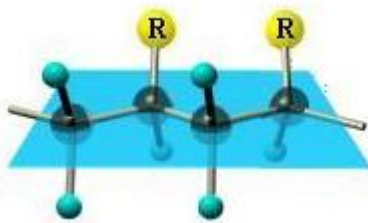
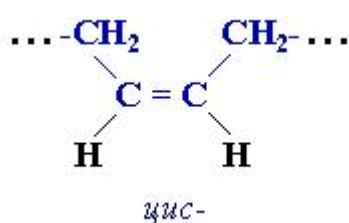
1. Ерғожин Е.Е. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Альманах, 2019. - 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Полимерлердің химиясы мен физикасы. – Алматы: ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы, 2012. - 391б.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Print-S, 2008. – 407 б.
4. Абдықалыкова Р.А. Полимерлерді хим. түрлендіру ж/е модиф. // Оқу құр. – Алматы: Қазақ унив, 2003. – 44 б.
5. Абдықалыкова Р.А., Рахметуллаева Р.К., Үркімбаева П.И. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 253 б.
6. Қаржаубаева Р.Ғ. Полимерлеу процестерінің химиясы // Оқу құр. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
8. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Учебник. – М.: Юрайт, 2020. – Т1, 365 с, Т2, 243 с.
9. Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения. Учебник и практикум. – М.: Юрайт, 2017. – 340 с.
10. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2014. – 367 с.

1.1. Полимерлік молекула деген өзара химиялық байланыспен біріккен, көптеген атомдар тобынан тұратын (қайталанып келетін буындар) тізбекті құрылым. Байланыс бойымен ішкі айналмалы қозғалыс кезінде өзгермейтін, тізбекті молекулаланың бөлшектерінің кеңістікте орналасуы **конфигурация** деп аталады. Конфигурация тек қана химиялық байланыс үзілген кезде ғана өзгереді.

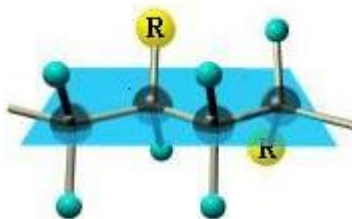
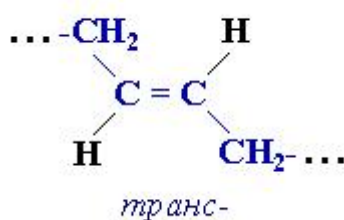
Сонымен қатар ішкі жылулық қозғалыс кезінде және көрші атомдардың әрекеттесуінен тізбекті макромолекула немесе оның бөліктері байланыс ұзындығы мен валенттік бұрышын өзгертпей, әртүрлі жағдайда орналасуы мүмкін. Тізбекті молекула бөліктерінің (атомдарының) кеңістікте әртүрлі болып орналасуы конформация деп аталады. Конформацияның бір түрінен екінші түрге өткенде химиялық байланыс үзілмейді.

Конфигурацияның полимерлер үшін буынның конфигурациясы, буындар байланысының конфигурациясы, блоктор байланысының конфигурациясы сияқты бірнеше түрі болады.

Буындар конфигурациясы. Бұл конфигурацияның түсініктері органикалық химиядағы түсініктер сияқты. Мысалы, полибутадиен

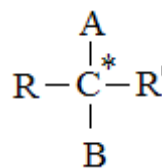


цис-1,4-полибутадиен



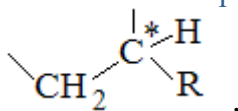
транс-1,4-полибутадиен

Бұл буында қанықпаған байланыс стереоизомерлік орталық, L, D изомерлік буындар құрылысы деп аталады. Мысалы,

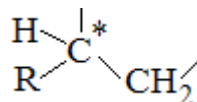


R, R' – көміртегі атомының асимметриялығын қамтамасыз ететін орынбасарлар көміртегі атомы стереоизомерлік орталық болып есептеледі.

Осы молекула үшін L – солға айналатын изомер



D – оңға айналатын изомер



Буындар қосылысының конфигурациясы құрылыс изомериясы және кеңістіктік изомериясы болады.

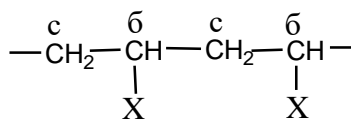
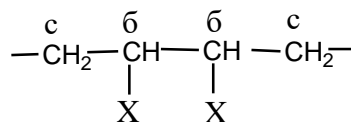
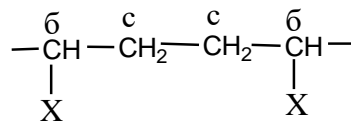
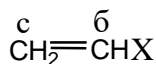
Құрылыс изомериясы:

мысалы, мономер

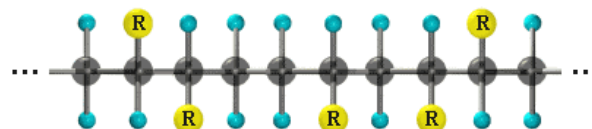
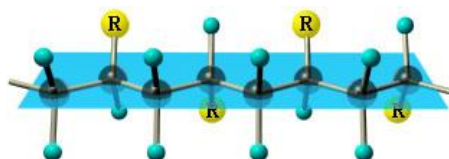
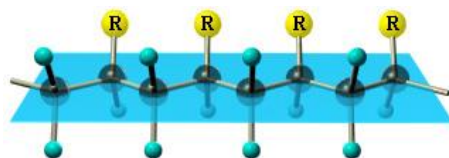
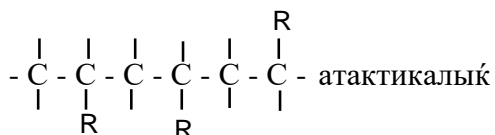
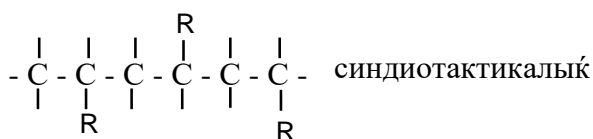
с – соңы; б – басы
сонда, с-с

б-б

с-б деген
құрылымдар болады.

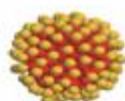


Кеңістік изомериясы, мысалы,



Полимерлік тізбектердің конфигурациясын өзгертпей, яғни химиялық байланысты үзбей жылу қозғалысының әсерінен әртүрлі *конформацияға* ие болуы мүмкін.

Макромолекулаларда:



глобула



сызықты



спираль

конформациялар болады.

Полимер молекуласы (макромолекула) тізбекте тігілген қайталанып келетін буындардан тұрады. Макромолекуланың мұндай құрылысы оған төменгі молекулалық қосылыстарда кездеспейтін жаңа бір қасиет береді. Бұл қасиет – *иілгіштік қасиет*. Иілгіштік қасиет полимерлерге тән барлық қасиеттерді белгілейді. Иілгіштік деп әртүрлі буындардың химиялық байланыстардың бойымен айналу қозғалысын айтады және бұл айналу қозғалысына өте аз энергия жұмсалады. Еркін орналасқан тізбектің буындары

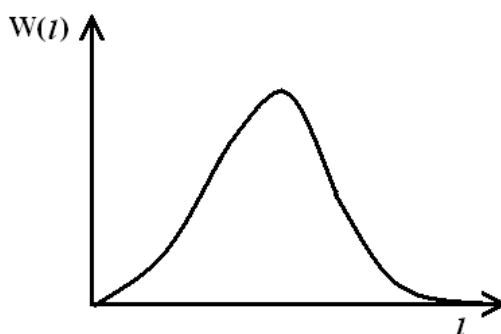
кеңістікте көрші буындардың орналасуына тәуелсіз орыналуы мүмкін. Изомерлердің кеңістікте химиялық байланысты үзбей бір-біріне ауысуын конформация деп атайды.



1-сурет. Еркін орналасқан тізбектің конформациясы

Ал конформациялық алмасу деп жылу қозғалысының немесе сыртқы күштің әсерінен химиялық байланысты үзбей молекула формасының өзгеруіне айналады. Егер тізбектің басы мен соңының арасындағы шаманы l деп белгілесек, онда l әртүрлі конформацияға бірдей шама болуы мүмкін. Бірдей l -ге сәйкес келетін конформацияның санын $W(l)$ статистикалық физика заңына байланысты Гаусс теңдеуімен есептеуге болады.

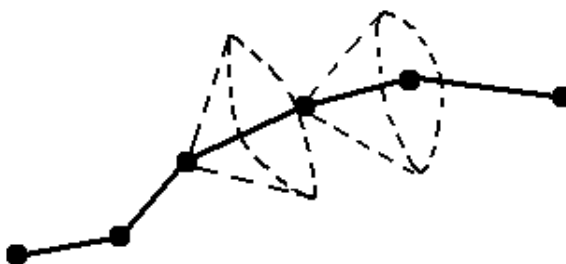
$$W(l)dl = \frac{3}{2\pi N b^2} \frac{3}{2} 4\pi l^2 \ell - \frac{3l^2}{2N b^2} dl \quad (1)$$



2-сурет. Тізбектің басы мен соңының арасының шамасы бойынша конформацияның таралуы

мұндағы l —тізбектің басы мен соңының арақашықтығы; N – тізбектегі буындар саны; b – буынның ұзындығы.

(1) теңдеуді талдағанда түйілген конформацияның саны созылған конформацияның санына қарағанда әлде қалай көп екені белгіленеді. Сонымен, буындардың жылу қозғалысының нәтижесінде макромолекула буылыптүйіледі. Түйілу дәрежесі макромолекуланың басы менсоңының арақашықтығының шамасымен анықталады $(h^2)^{1/2}$. Еркін орналасқан тізбек үшін $h^2=Nb^2$ (N – тізбектегі буындар саны, b – буынның ұзындығы). Идеалды полимер молекуласы мен идеалды газдың қасиеттерін салыстырсақ, идеалды газдың серпімділігі мен полимер молекуласының эластикалық қасиеттері ұқсас. Осы қасиеттердің пайда болу себептері энтропияның өзгеруімен белгіленеді. Еркін орналасқан тізбек ең иілгіш тізбек болады. Реалды тізбекті полимер молекулаларында валентті бұрыштарының белгілі бір шамасы болады.



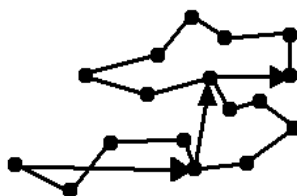
3-сурет. Белгілі бір валенттік бұрышы бар тізбектің конформациясы

Мұндай тізбектің конформациясының саны бір шама аз болады, бірақ ол да едәуір иілгіш болады. Осы көрсетілген жағдайлар, яғни толығымен еркін ішкі қозғалысы бар тізбекті макромолекулалар кездеспейді. Оның себебі полимер молекуласындағы атомдардың әрекеттесу энергиясы олардың өзара орналасуына тәуелді болады да, қозғалғанда өзгеріп отырады.

Шеттегі орналасқан топтар С-С бойынша айналу қозғалысын тежеп отырады.

Реалды тізбекте буындардың орналасуы бір-бірімен байланысты болады. Бірақ алыс орналасқан буындар қозғалысы тәуелсіз. Егер осы алыс орналасқан буындардың арасын бір-бірімен қоссақ, осы қисықтардың бағыттары өзара тәуелсіз болып келеді (4-сурет).

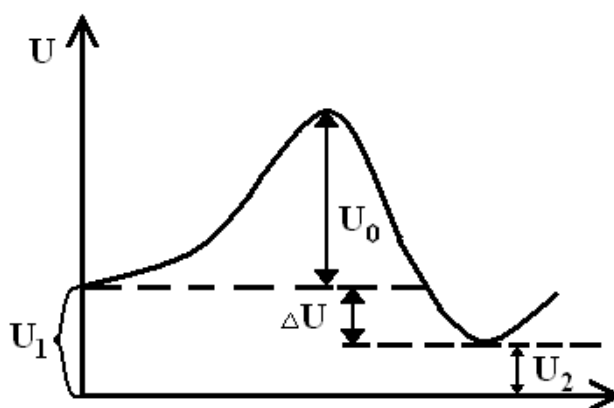
Сонымен, реалды N-буыны бар (әр буынның ұзындығы b-гетең) тізбектің ұзындығы l болатын Z бір-бірінен тәуелсіз статистік элементтерге бөлінеді. Сонда $Z < N$ және $b < l$. Осы статистік элементті (тізбектің бөлімін) *тізбектің сегменті* деп атайды. Макромолекула бір-бірімен иілгіш байланысы бар қатты бөлшектерден (сегменттерден) тұрады деп санасак, сегменттің мөлшері макромолекуланың иілгіштігінің өлшемі болып келеді. Осы сегменттің мөлшері көп болса, солғұрлым тізбектің иілгіштігі азаяды.



4-сурет. Реалды полимерлі тізбектің конформациясы. Тәуелсіз сегменттердің бөлінуі (вектор)

Жоғарыда қарастырғанымыз *термодинамикалық тепе-теңдіктегі иілгіштік*. Сонымен қатар *тізбектің кинетикалық иілгіштігі* болады және ол бір конформациядан екінші конформацияға ауысу үшін белгілі бір энергетикалық барьерден өтуі керек. Егер буынның бір жағдайында U_1 потенциалды энергиясы болса, келесі жағдайға өту үшін жылу қозғалысы пайда болуы керек, оның энергиясы U_2 , ал бір жағдайдан екінші жағдайға өту энергиясы $-\Delta U = U_2 - U_1$. Осы ΔU полимер тізбегінің термодинамикалық иілгіштігін анықтайды (5-сурет).

Конформациялық ауысудың жылдамдығы жылу энергиясы (кТ) мен ішкі айналу потенциалдық барьерінің шамасына (U_0) қатынасымен анықталады. Егер $kT \ll U_0$ болса, онда макромолекуланың иілгіштігі өте төмен болады.



5-сурет. Көмірсутекті тізбектің бұрылу активтік энергиясының буынның айналу бұрышына тәуелділігі