

§ 3.3. Конформационная теория макромолекул

В цепи полиэтилена (с. 59), состоящей из единичных связей С—С, внутренние повороты происходят в каждом звене цепи. Именно внутренним вращением, т. е. конформационными переходами, и определяется гибкость цепи, ответственная за высокоэластичность полимера.

Построим максимально упрощенную модель макромолекулы в виде шарнирно соединенных стержней одинаковой длины b (рис. 3.5). Каждый стержень свободно поворачивается по отношению к соседним. Тем самым набор конформаций, возникающих при поворотах вокруг данного атома цепи — шарнира, непрерывен в интервале углов от 0 до 4π и энергия при поворотах не меняется. Цепь можно охарактеризовать вектором \mathbf{h} , проведенным от первого атома цепи к последнему (рис. 3.5). Очевидно, что среднее по всем конформациям значение вектора \mathbf{h} равно нулю: $\bar{\mathbf{h}} = 0$, так как при тепловом движении все его направления равновероятны. Нужно установить, как при этом распределены вероятности реализации тех или иных численных значений $h \equiv |\mathbf{h}|$, которые могут меняться от нуля до максимальной длины вытянутой цепи Zb (Z — число звеньев, b — длина звена). Решение этой задачи аналогично решению задачи теории броуновского движения — нахождению вероятности перемещения частицы на расстояние h в результате Z шагов, каждый из которых имеет длину b и произвольное направление. Распределение вероятностей оказывается гауссовым — вероятность того, что расстояние между концами цепи лежит в интервале от h до $h + dh$, равна

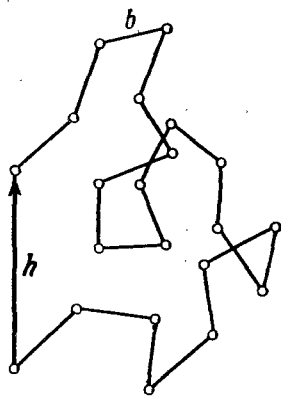


Рис. 3.5. Схема свободно сочлененной цепи

$$W(h) dh = \left(\frac{3}{2\pi Zb^2}\right)^{3/2} 4\pi h^2 \exp\left(-\frac{3h^2}{2Zb^2}\right) dh. \quad (3.13)$$

Если закрепить один конец цепи в точке 0, а другой расположить в элементе объема на расстоянии h от точки 0, то число конфигураций цепи будет пропорционально элементу объема и плотности вероятности $w(h)$ этого элемента. Имеем

$$w(h) = \left(\frac{3}{2\pi Zb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3h^2}{2Zb^2}\right). \quad (3.14)$$

Средний квадрат длины цепи равен

$$\bar{h}^2 \approx \int_0^\infty h^2 w(h) dh = Zb^2. \quad (3.15)$$

т. е. цепь сильно скручена. Формула (3.15) справедлива при $Z \gg 1$, когда верхний предел Zb может быть заменен на бесконечность.

Таким образом, тепловое движение свертывает макромолекулу в клубок. Вероятность такого состояния много больше, чем вытянутого, так как вытянутая конформация цепи может осуществляться одним способом, а свернутая — множеством способов. Клубкообразная форма макромолекул в растворе доказана прямыми опытами (§ 3.6).

Энтропийная природа высокоэластичности каучука непосредственно следует из сказанного. В нерастянутом состоянии цепи свернуты в клубки, чему соответствует максимальная энтропия. При растяжении клубка энтропия уменьшается. Энтропия растянутой цепи согласно (3.14) равна (κ — постоянная Больцмана)

$$S = \kappa \ln w(h) = C - \frac{3\kappa h^2}{2Zb^2} \quad (3.16)$$

и, согласно (3.8), упругая сила, возникающая при растяжении цепи, равна

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T = \frac{3\kappa T}{Zb^2} h. \quad (3.17)$$

Закон Гука справедлив, модуль упругости пропорционален абсолютной температуре. Мы изложили кинетическую теорию упругости каучука, предложенную Куном.

В реальных макромолекулах валентные углы между связями фиксированы и повороты не свободны. Зададим положение двух соседних звеньев цепи полиэтилена (рис. 3.6). Третье звено может занимать различные положения на поверхности конуса с раствором 2θ ($\pi - \theta$ — валентный угол между связями С—С, близкий к тетраэдрическому $109^\circ 28'$). Этим различным положениям, характеризуемым углом поворота φ вокруг второй связи С—С, отвечают разные энергии $U(\varphi)$. Положение четвертой связи по отношению к первым двум менее определено, так как она лежит на конусе, описанном вокруг каждого из положений третьей связи, и т. д. Достаточно удаленная связь располагается по отношению к первой связи практически произвольным образом. Поэтому длинная цепь свертывается в клубок. Макромолекулу можно мысленно разбить

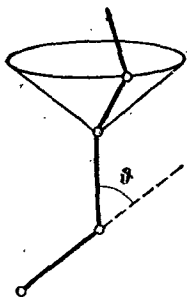


Рис. 3.6 Цепь с фиксированными валентными углами

на сегменты, положения которых уже не коррелированы друг с другом. Формулы (3.13) — (3.17) сохраняются, но Z и b означают число и длину свободно сочлененных сегментов, а не реальных звеньев.

Можно, однако, построить молекулярную теорию цепи, выразив длину цепи через число реальных звеньев N , длину звена l

и угол θ . Вектор \mathbf{h} есть сумма векторов звеньев

$$\mathbf{h} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i. \quad (3.18)$$

Следовательно,

$$\overline{h^2} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\mathbf{l}_i \mathbf{l}_j} = \sum_{i=1}^N l_i^2 + 2 \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} \overline{\mathbf{l}_i \mathbf{l}_j}. \quad (3.19)$$

В реальной цепи средние значения скалярных произведений $\mathbf{l}_i \mathbf{l}_j$ зависят от углов θ и φ . Для цепи с симметричными привесками типа полиэтилена строгий расчет дает формулу Ока (при $N \gg 1$)

$$\overline{h^2} = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \quad (3.20)$$

где η — средний косинус угла φ внутреннего вращения

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \cdot \exp(-U(\varphi)/kT) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp(-U(\varphi)/kT) d\varphi}. \quad (3.21)$$

Величина $\overline{h^2}$, вычисленная по (3.20), больше, чем для свободно-сочлененной цепи (Nl^2), так как корреляция, определяемая отсутствием свободы вращения и валентными углами, удлиняет цепь. Величина $\overline{h^2}$ есть мера *термодинамической гибкости* — чем меньше $\overline{h^2}$ при заданных N и l , тем больше скручена цепь, тем больше ее гибкость. Вычисление $\overline{h^2}$ сводится к вычислению η , что требует знания потенциальной энергии $U(\varphi)$. Эту трудность, однако, можно обойти.

Теория размеров, формы, электрических и оптических свойств макромолекул в растворе должна исходить из физического

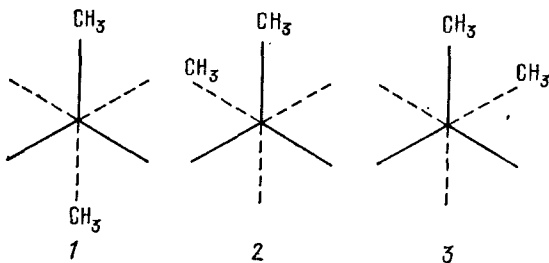


Рис. 3.7. Ротамеры n -бутана

механизма их гибкости. Этот механизм раскрывается *поворотной-изомерной*, или *конформационной*, теорией (Волькенштейн, 1951—1958). Как мы видели, лишенные аксиальной симметрии малые молекулы образуют вследствие поворотов вокруг единичных связей различные поворотные изомеры (ротамеры). На рис. 3.7 пока-

валы ротамеры *n*-бутана (ср. рис. 3.4), на рис. 3.8 — подобные им ротамеры полиэтилена, получающиеся в результате поворота вокруг любой связи С—С в цепи. Различие состоит лишь в том, что в полиэтилене вместо CH_3 -групп фигурируют группы CH_2 , присоединенные к продолжающейся цепи, что изображено знаком \sim . Отсюда следует, что можно рассматривать макромолекулу как

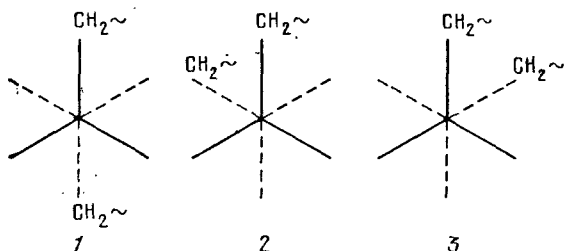


Рис. 3.8. Ротамеры полиэтилена

равновесную смесь поворотных изомеров, а внутреннее вращение в цепи — как поворотную изомеризацию, т. е. как переходы из одной конформации в другую. Это значит, что вместо непрерывной кривой $U(\varphi)$ достаточно рассматривать состояния цепи, отвечающие ротамерам с дискретными, фиксированными значениями φ . Интегрирование в (3.21) заменяется суммированием по ротамерам. Так, для полиэтилена, имеющего три ротамера 1, 2, 3 (рис. 3.8),

$$\eta = \frac{\cos \varphi_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{\kappa T}\right) + \cos \varphi_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{\kappa T}\right) + \cos \varphi_3 \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{\kappa T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{\kappa T}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{\kappa T}\right) + \exp\left(-\frac{E_3}{\kappa T}\right)}. \quad (3.22)$$

Для полиэтилена $E_2 - E_1 = E_3 - E_1 = \Delta E$, $\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 120^\circ$, $\varphi_3 = -120^\circ$ (ср. рис. 3.4) и

$$\eta = \frac{1 - \exp(-\Delta E/\kappa T)}{1 + 2 \exp(-\Delta E/\kappa T)}. \quad (3.23)$$

При $\Delta E = 2500$ Дж/моль (с. 66) и $T = 273$ К величина $\eta = 0,37$. Находим по формуле Ока (3.20) при $\cos \vartheta = \cos(\pi - 109^\circ 28') = -1/3$, величину $\bar{h}^2 = 1,1Nl^2$. Термодинамическая гибкость тем больше, чем меньше η , т. е. чем меньше ΔE .

Конечно, в действительности происходят флуктуации — крутильные колебания около значений φ , отвечающих поворотным изомерам. Однако их можно не учитывать, так как эти колебания, будучи случайными, в среднем компенсируют друг друга и не влияют на усредненные свойства цепей.

Поворотной-изомерная теория хорошо обоснована для тех случаев, когда минимумы энергии $U(\varphi)$ разделены барьерами, существенно превышающими κT . Если барьеры малы, поворотной-

изомерная теория сохраняет значение приближенного математического метода, заменяющего интегрирование суммированием.

Реальное существование ротамеров у макромолекул установлено рядом методов, прежде всего методом инфракрасной спектроскопии, при изучении термомеханических свойств и растяжения полимеров. Поворотной-изомерная теория лежит в основе статистической физики макромолекул. Она позволяет вычислять не только размеры макромолекулярных клубков, но и их дипольные моменты и поляризуемости, ответственные за электрические и оптические свойства.

Расчет гибкости основывается на химическом строении макромолекул. Мы все время говорили о полиэтилене. Однако многие макромолекулы содержат в своих звеньях массивные привески, например, полистирол $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, где R есть C_6H_5 . В этих случаях конформации определяются преимущественно взаимодействиями привесков. Сведения о конформациях цепи можно получить методом рентгеноструктурного анализа — если полимер кристаллизуется. При кристаллизации фиксируются определенные ротамеры для всех звеньев цепи и возникает дальний порядок: зная положение атомов в данном мономерном звене, мы знаем их для сколь угодно удаленных звеньев, так как расположение атомов строго периодически. Вместе с тем, в кристалле имеется, конечно, и ближний порядок — определенное расположение соседних звеньев. Кристаллический ближний порядок сохраняется при плавлении и растворении полимера, так как кристаллическая структура полимера отвечает минимуму потенциальной энергии. Можно предположить, что ближний одномерный порядок в свободной макромолекуле, образующей статистический клубок, аналогичен дальнему одномерному порядку в кристалле. Эта идея получила подтверждение в расчетах конформаций и в результатах экспериментальных исследований.

Повороты в соседних звеньях не независимы друг от друга — имеется корреляция, удлиняющая цепь. У полиэтилена устойчивы конформации соседних звеньев $(0^\circ, 0^\circ)$, т. е. (t, t) ; $(0^\circ, 120^\circ)$ и $(0^\circ, -120^\circ)$ (t, s) ; $(120^\circ, 0^\circ)$, $(-120^\circ, 0^\circ)$ (s, t) ; $(120^\circ, 120^\circ)$ и $(-120^\circ, -120^\circ)$ (s, s) . Конформации $(120^\circ, -120^\circ)$ и $(-120^\circ, 120^\circ)$, т. е. (s^+, s^-) и (s^-, s^+) , энергетически невыгодны. Средняя квадратичная длина цепи, вычисленная с учетом корреляции, оказывается равной не $1,1 Nl^2$, а $1,6 Nl^2$.

Для несимметричной цепи $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ повороты по часовой стрелке и против нее не эквивалентны и формула (3.20) несправедлива. В этом случае в выражение для \bar{h}^2 наряду с $\cos \varphi$ будет входить и $\sin \varphi$; в симметричном случае $\sin \varphi = 0$.

Поворотной-изомерная теория дает количественное истолкование физических свойств макромолекул в растворе в хорошем согласии с опытом. Она раскрывает физический механизм растяжения каучука, состоящий в поворотной изомеризации, в конформационных превращениях. Сказанное можно пояснить одномерной моделью макромолекулы. Представим каждое звено стрелкой дли-

ны l , которая направлена вправо или влево. Одному ротамеру (обозначаемому t), отвечают две соседние стрелки, смотрящие в одну сторону, другому (s) — смотрящие в разные стороны. Общая длина цепи выражается векторной суммой длин всех стрелок. На рис. 3.9, *a* изображена цепь, состоящая из 10 звеньев. Из них 5 смотрят вправо, 5 — влево, следовательно, общая длина цепи $h = 0$. В цепи пять t - и пять s -ротамеров (чтобы общее число

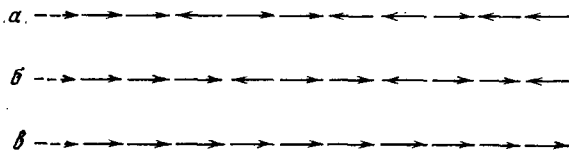


Рис. 3.9. Одномерная модель, иллюстрирующая растяжение цепи

ротамеров равнялось числу звеньев, т. е. 10, добавлено еще «нулевое» звено, смотрящее вправо, — оно показано пунктиром). Будем растягивать цепь силой, поворачивающей стрелки вправо. На рис. 3.9, *b* показано одно из вытянутых состояний цепи с длиной $h = (7 - 3)l = 4l$. При этом числа ротамеров остались прежними — по пяти. Цепь удлинилась до $4l$ в результате перераспределения ротамеров без изменения их относительного содержания. Произошел переход $ttsststst \rightarrow tttststst$, не сопровождаемый изменением энергии. Однако путем перераспределения ротамеров без изменения их количества нельзя достичь полного растяжения цепи. Полностью растянутая цепь (рис. 3.9, *c*) состоит из 10 t -ротамеров. В этом случае превращение сопровождается изменением и энтропии, и энергии: $10E_t \neq 5E_t + 5E_s$. Действительно, независимость внутренней энергии каучука от растяжения (формула (3.6)) выполняется не вполне строго. Наряду с энтропийным имеется некоторый энергетический вклад в высокоэластичность, поскольку разность энергий ротамеров ΔE отлична от нуля. Тем самым $(\partial E / \partial h)_T \neq 0$. Это подтверждается опытом. Исследования термомеханических свойств каучуков не только подтвердили наличие небольшой энергетической упругости, но позволили найти из опыта значения ΔE в хорошем согласии с теоретическими. Прямое исследование растяжения полимеров методом инфракрасной спектроскопии показало, что при растяжении действительно изменяется относительное содержание ротамеров.

Если гибкость макромолекулы мала (т. е. велики значения ΔE), то может реализоваться механизм скручивания цепи в клубок, отличный от поворотного-изомерного. Происходит не ротамеризация, но крутильные колебания около единственного значения ϕ . Возникает весьма рыхлый клубок. К таким жестким макромолекулам относятся двойные спирали ДНК. Жесткую цепь, в которой происходят крутильные колебания, можно рассматривать как упругий стержень (см. § 3.5).

Мы все время говорим о термодинамической, равновесной гибкости макромолекул, определяемой величиной ΔE . *Кинетическая гибкость*, характеризующая поведение макромолекулы во времени, т. е. скорость конформационного превращения, зависит главным образом не от ΔE , а от высоты энергетического барьера, разделяющего различающиеся конформации. И термодинамическая, и кинетическая гибкости варьируют в широких пределах. Макромолекулы, построенные из сопряженных π -связей или из сопряженных ароматических колец, являются жесткими — они лишены конформационной подвижности. В отличие от макромолекул с σ -связями (полиэтилен, каучук), сопряженные цепи являются своего рода π -электронными полупроводниками. С этим связано поглощение света в длинноволновой области — соответствующие полимеры практически черны. Гибкость и полупроводниковые свойства макромолекул не совместимы.

§ 3.4. Макромолекула как кооперативная система

Как уже сказано и как это видно из рис. 3.9, состояние (конформация) данного звена макромолекулы зависит от состояний соседних звеньев. Система, состояния элементов которой зависят друг от друга, называется кооперативной. Впервые понятие о кооперативности было введено Фаулером при изучении фазовых переходов. Эти важнейшие явления нельзя понять без учета взаимодействия элементов системы. Так, переход газ — жидкость есть кооперативный переход. Уравнение, связывающее газообразное и жидкое состояния, — уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (3.24)$$

где a , b , R — константы.

Сожмем газ при температуре ниже критической. Уменьшение объема V увеличивает взаимное притяжение молекул a/V^2 , что в свою очередь вызывает уменьшение объема, и т. д. Кооперация большого числа частиц приводит к резкому переходу, идущему по принципу «все или ничего».

В статистической механике развиты методы для расчета свойств кооперативных систем — вычисления статистической суммы, с помощью которой находятся все термодинамические характеристики системы. Учет взаимосвязи конформаций в одномерной кооперативной системе, в макромолекуле, приводит к тому, что выражение потенциальной энергии содержит члены, зависящие от конформаций по крайней мере двух соседних звеньев:

$$U(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) = \sum_{i=1}^N U(\Omega_{i-1}, \Omega_i), \quad (3.25)$$

где Ω_i — конформация i -го звена, представленная соответствующими углами поворота, N — число звеньев.

Приводим расчет, основанный на *одномерной модели Изинга* и выполняемый с помощью матричного метода, предложенного Крамерсом и Ванье.