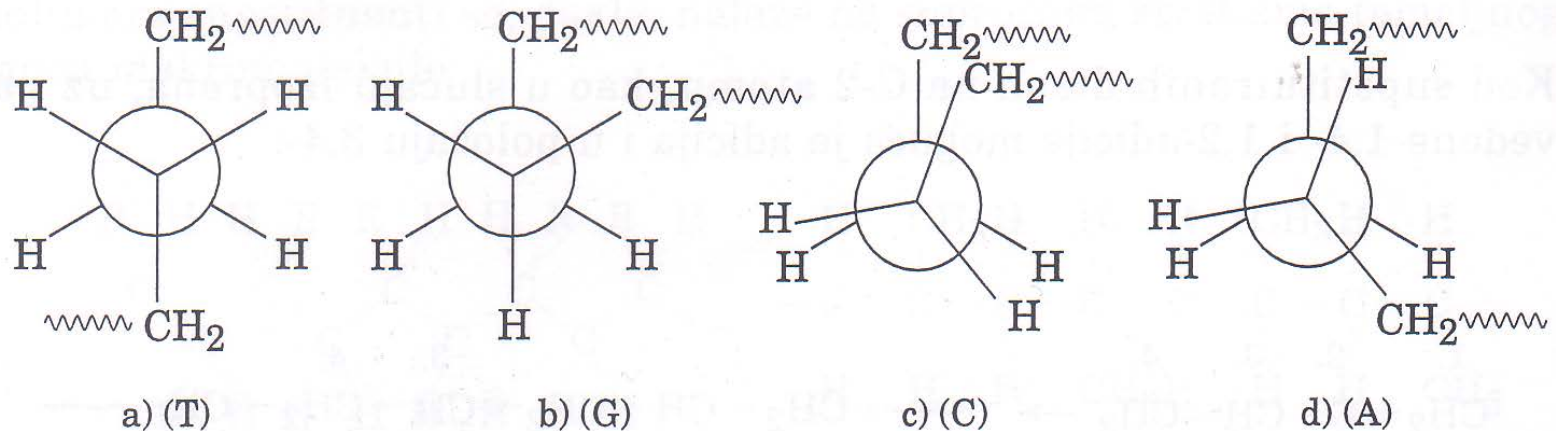


KONFORMACIJE POLIMERNIH MOLEKULA

Većina polimera sastavljena je od **ugljkovih atoma** povezanih u **lančane** makromolekule .

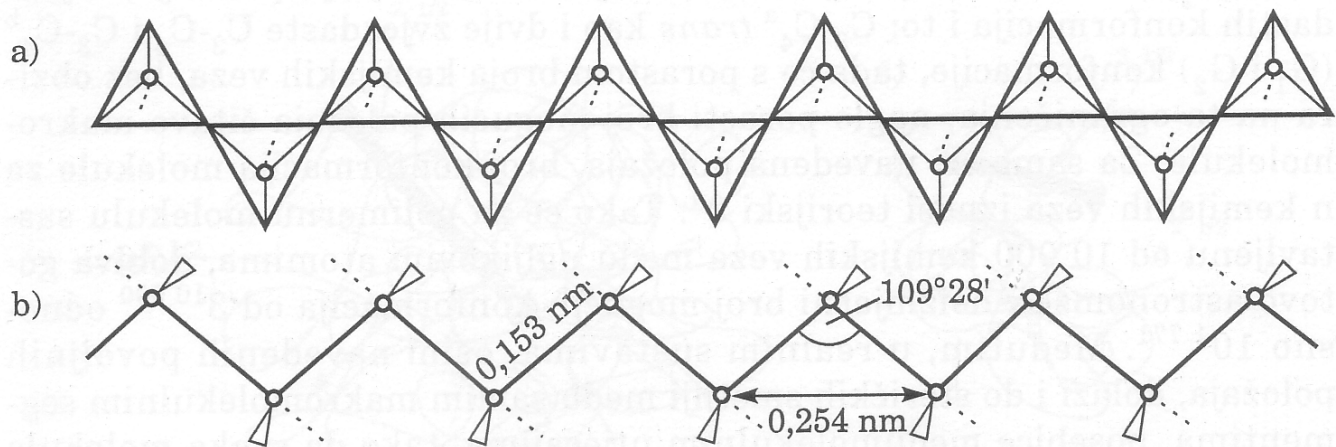
Linearne makromolekule imaju vrlo veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza, ograničenu najviše **tetraedarskom strukturom ugljikova atoma**, koja uvjetuje određene, energijski povoljnije pravce gibanja.

Slično niskomolekulnim spojevima, I
**MAKROMOLEKULE IMAJU ODGOVARAJUĆE
POVOLJNIJE KONFORMACIJE**



SLIKA 1.3. Konformacije makromolekula: a) antiperiplanarna (T-konformacija), b) sinklinalna (G-konformacija), c) sinperiplanarna (C-konformacija), d) antiklinalna (A-konformacija)

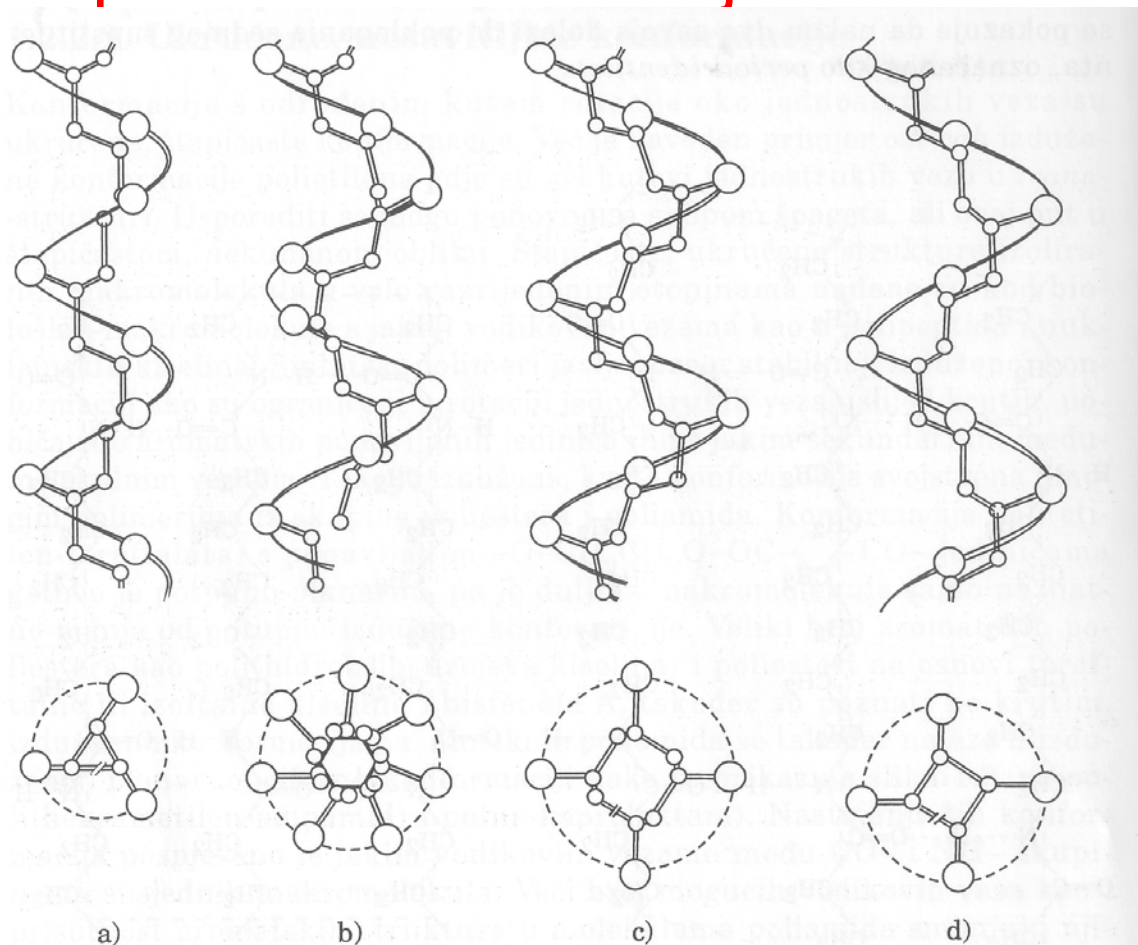
Najjednostavnija konformacija linearnih makromolekula je **planarna**, izdužena **cik-cak konformacija**



SLIKA 1.4. Tetraedarski prikaz izdužene konformacije molekule polietilena: a) tetraedarski prikaz, b) planarni prikaz

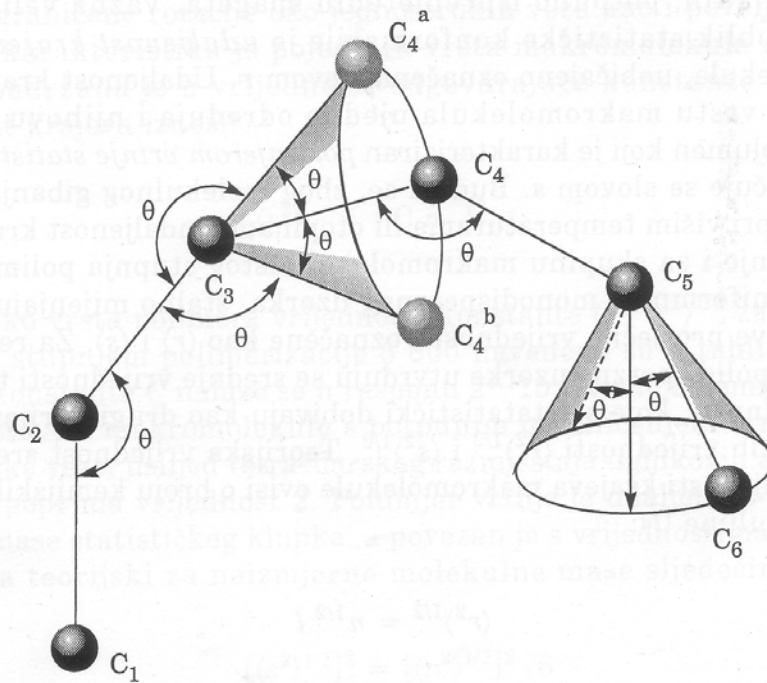
Preferirana konfiguracija **sindiotaktnih** polimera je **T-T** poredak ponavljanih jedinica jer dovodi također do povoljne **cik-cak** konformacije

Izotaktni polimeri zauzimaju T-G poredak jer su tada najmanja sterička međudjelovanja uz nastajanje **spiralnih konformacija**



SLIKA 1.9. Spiralne konformacije izotaktnih polimera: jedinične uzvojnice (a) 3_1 , (b) 7_2 , (c) 4_1 i (d) 4_1

Broj konformacija linearnih polimernih molekula može se predočiti promatranjem **segmenata od pet uzastopnih veza** (od velikog broja koji tvore lančanu makromolekulu)



SLIKA 1.5. Prostorni prikaz segmenta linearne makromolekule

Uz pretpostavku da su veze C_1-C_2 i C_2-C_3 planarne, pod kutem $109^\circ 28'$ (θ) tada C_3-C_4 veza može slobodno rotirati po zamišljenom stošcu, zauzimajući gotovo neizmjeran broj položaja

Ako se pretpostave **tri povoljnija položaja** (jedna T i dvije G konformacije) tada će s **porastom broja kemijskih veza**, bez obzira na ta ograničenja, naglo **porasti broj mogućih položaja** čitave makromolekule.

Za samo **tri** navedena **položaja**, broj konformacija molekula za **n** kemijskih veza iznosi teorijski **3^n** .

Za polimernu molekulu sastavljenu od **10000 C-C** kemijskih veza dobiva se astronomski broj mogućih konformacija od **3^{10000}** ili **10^{4771}**

U realnim sustavima-osim navedenih povoljnih položaja, dolazi i do **steričkih smetnji** među segmentima makromolekula-svaka molekula zauzima takav konformacijski oblik u kojem se postiže **maksimalna entropija**.

Statistički najvjerojatniji, neodređen oblik naziva se **STATISTIČKA KONFORMACIJA**
(**STATISTIČKO KLUPKO**)

Werner Kuhn (1934.)

Hermann Mark (1935.)-klupčasti oblik makromolekula opisali kao put kuglaste molekule u Brownovu gibanju.

<http://www.sciencephoto.com/media/611608/view>

Arthur Tobolsky- zorno zamišlja skup makromolekula u statističkoj, klupčastoj konformaciji kao zdjelu kuhanih, potpuno isprepletenih špageta



Veličine koje opisuju oblik statističke konformacije:

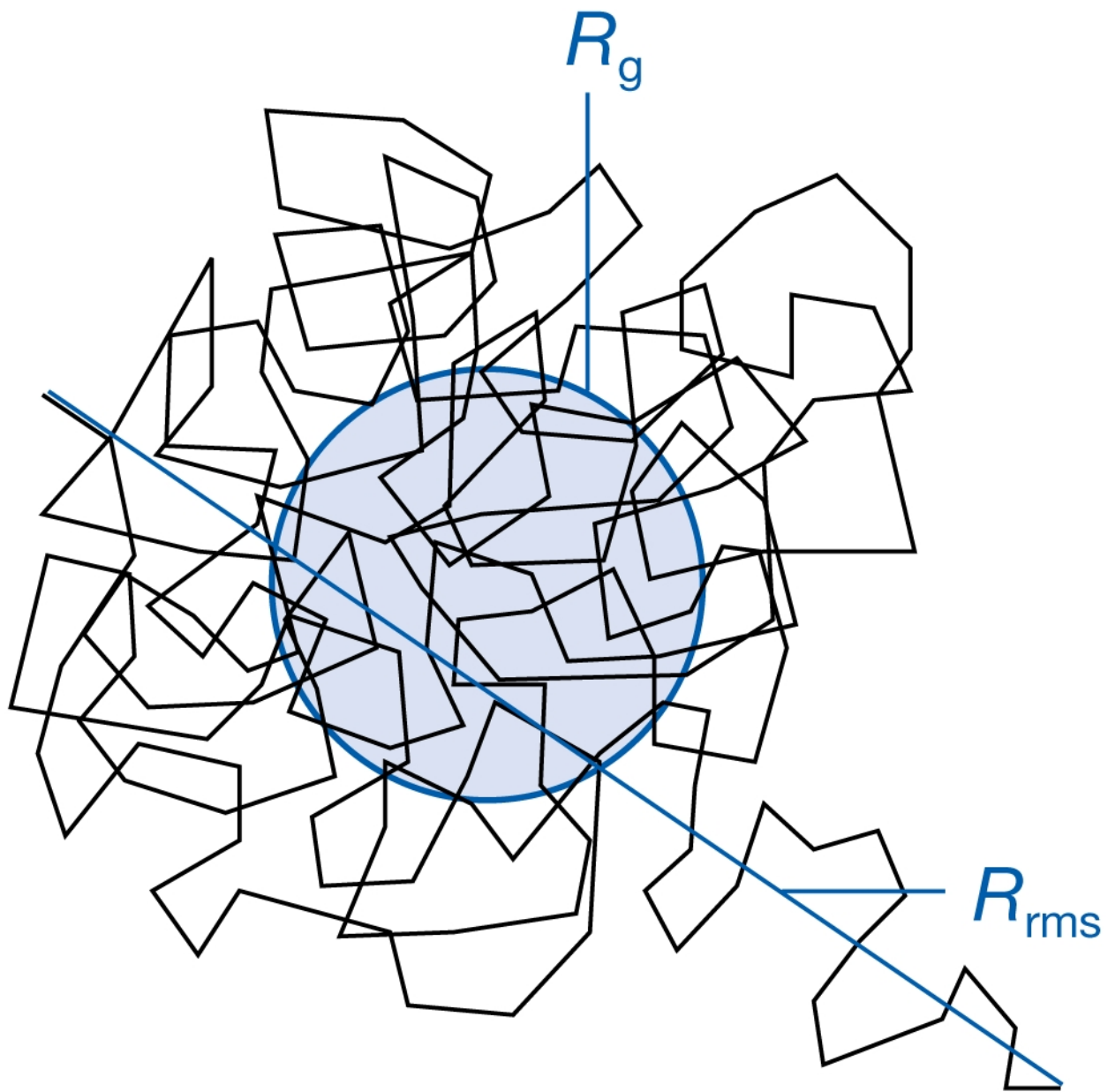
Prosječna udaljenost krajeva lanaca makromolekula

$$R_{rms} = \left\langle r^2 \right\rangle^{1/2}$$

Polumjer vrtnje statističkog klupka,

Prosječna udaljenost segmenata lanca od težišta makromolekule

$$R_g = \left\langle s^2 \right\rangle^{1/2}$$



$$R_{rms} = \left\langle r^{-2} \right\rangle^{1/2}$$

$$R_g = \left\langle s^{-2} \right\rangle^{1/2}$$

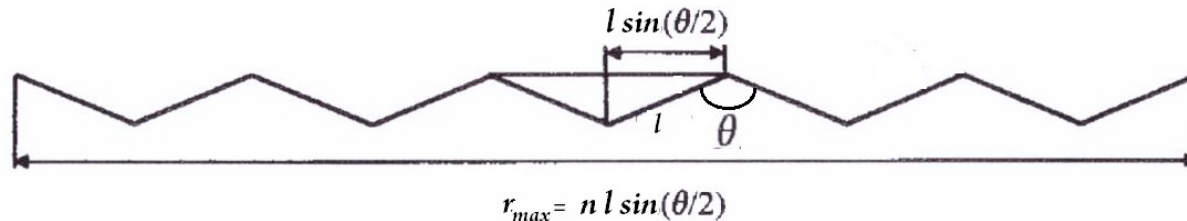
Polidisperznost

Neuniformnost
molekulskih masa

Različite konformacije
makromolekula iste molekulne
mase

Maksimalna *udaljenost* krajeva promatranog lanca naziva se *duljinom konture*, r_{max} .

Polimerni lanac u kojem sve veze zauzimaju planarno *trans* rotacijsko izomerno stanje ima najveću udaljenost krajeva lanca, r_{max} .



n -broj kosturnih veza

$l \sin(\theta/2)$: projekcija duljine veze na konturu lanca

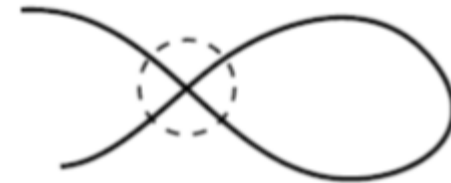
$$r_{max} = n l \sin \frac{\theta}{2}$$

Polimerni lanac koji sadrži 10000 ugljikovih atoma, uz tetraedarski kut θ od cca. 109° i duljinu C-C veze od 0,154nm u izduženoj cik-cak konformaciji bio bi dugačak oko 1260 nm.

Idealni lanci

Lanci kod kojih **ne postoje unutar molekulska međudjelovanja dugog doseg** tj. međudjelovanja između udaljenih monomernih jedinica u lancu, čak i kad su prostorno vrlo blizu.

Dva ili više segmenata mogu istodobno zauzimati isti volumen tj. lancu je dozvoljeno **samopresijecanje**.

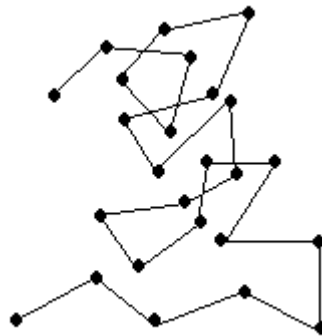


Konformacija idealnog lanca polazište je **većine modela polimernih lanaca**.

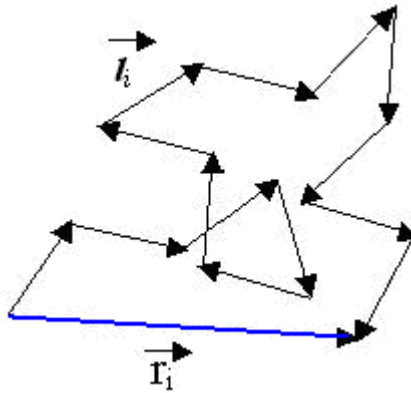
Model slobodno povezanog lanca

- Najjednostavniji model polimernog lanca
- ugljkovi atomi su povezani samo σ vezama
- lanac sastoji od N segmenata duljine l
- valentni kutovi lanca nisu fiksni
- svi segmenti slobodno rotiraju oko σ veza (mogu se orijentirati po volji, neovisno od orijentacije susjednih segmenata)

Lanac se može naći u bilo kojoj konformaciji, potpuno je fleksibilan.



Individualni segmenti u bilo kojoj konformaciji imaju i smjer pa se mogu prikazati kao **vektori**



Vektor krajeva, može se prikazati sumom individualnih (segmentnih) vektora,

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i$$

Da bi dobili prosječnu vrijednost udaljenosti krajeva lanca vektor množimo sa samim sobom (skalarni produkt)

$$r^2 = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \sum_{j=1}^N \vec{l}_j$$

Konačni rezultat za **srednji kvadrat udaljenosti krajeva slobodno povezanog lanca**

$$\langle r^2 \rangle = Nl^2$$

Korijen srednjeg kvadrata udaljenost krajeva, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l$$

Udvostručenjem stupnja polimerizacije veličina idealnog klupka povećava za faktor $\sqrt{2}$!!!

Prosječnu udaljenost krajeva slobodno povezanog lanca i njegov prosječni polumjer vrtnje povezuje sljedeća relacija:

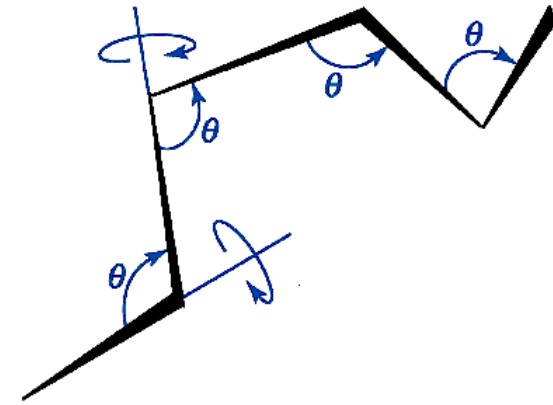
$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{6} \cdot R_g$$

$$\langle s^2 \rangle^{1/2} = l \sqrt{\frac{N}{6}}$$

Modifikacije modela slobodno povezanog lanca

Slobodno rotirajući lanac

- fiksni valentni kutevi
- slobodna rotacija oko σ veze



Srednji kvadrat udaljenosti krajeva slobodno rotirajućeg lanca, $\langle r_{o,f}^2 \rangle$:

$$\langle r_{o,f}^2 \rangle = Nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

Primjer: polietilen

$$\theta = 109^\circ 28' \quad \cos \theta = -\frac{1}{3}$$

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = (2N)^{1/2} l$$

Ograničenje valentnog kuta rezultira povećanjem udaljenosti krajeva lanca za faktor $\sqrt{2}$ u usporedbi sa slobodno povezanim lancem !!

Polietilenski lanac

$$M=56 \text{ kg mol}^{-1} \longrightarrow N=4000 \quad (\text{CH}_2)$$

$$l=154 \text{ pm} = 154 \cdot 10^{-12} \text{ m za C-C vezu}$$

$$R_{rms} = \left\langle r^{-2} \right\rangle^{1/2} = (2N)^{1/2} l = \sqrt{2 \cdot 4000} \cdot 154 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 14 \text{ nm}$$

Zadatak:

Izračunajte prosječnu udaljenost krajeva lanca linearne molekule PE molekulske mase $1,4 \cdot 10^5$ prema modelu slobodno povezanog lanca i modelu lanca s konstantnim valentnim kutom (slobodno rotirajući lanac).

Koja od dobivenih vrijednosti daje realniju procjenu dimenzija lanca?

valentni kut $\theta = 109,5^\circ$ $l = 0,154 \text{ nm}$,

$$N = 1,4 \cdot 10^5 / 14 = 10\,000$$

Za slobodno povezani lanac:

$$\sqrt{r^2} = l\sqrt{N} = 0,154 \text{ nm} \sqrt{10000} = 15,4 \text{ nm}$$

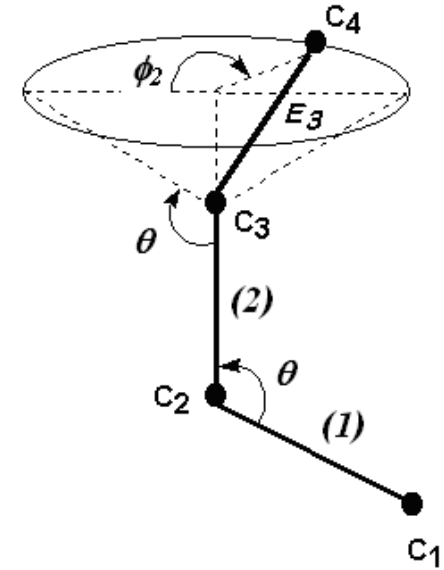
Za slobodno rotirajući lanac:

$$\sqrt{r^2} = lN^{1/2} \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right)^{1/2} = 0,154 \text{ nm} \cdot 10000^{1/2} \left(\frac{1 - \cos 109,5^\circ}{1 + \cos 109,5^\circ} \right)^{1/2} = 21,8 \text{ nm}$$

Modifikacije modela slobodno povezanog lanca

Ograničeno rotirajući lanac

- fiksni valentni kutevi
- ograničena rotacija
(trans, gauche)



Uz pretpostavku da je vjerojatnost pojedinih vrijednosti torzijskih kutova ϕ proporcionalna Boltzmanovom faktoru $\exp[-E(\phi_i) / kT]$ dobiva se:

$$\langle r_o^2 \rangle = N l^2 \frac{(1 - \cos \theta)(1 + \langle \cos \phi \rangle)}{(1 + \cos \theta)(1 - \langle \cos \phi \rangle)}$$

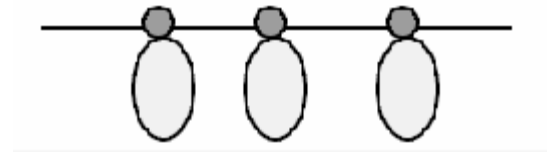
$\langle r_o^2 \rangle$ srednji kvadrat neometane udaljenosti krajeva lanca

Neometane dimenzije-dimenzije makromolekule hipotetski određene samo unutarmolekulskim međudjelovanjima kratkog dosega.

Neometano stanje podrazumijeva da osim fiksnog valentnog kuta i ograničene rotacije ne postoje druge privlačne ili odbojne sile koje djeluju na segmente polimernog lanca, a koje bi utjecale i mijenjale oblik lanca.

Ako u polimernom lancu postoje glomazne postrane skupine kao što je npr. fenilna skupina u polistirenu one će predstavljati **dodatno steričko ograničenje za rotaciju oko C-C veze**. Taj utjecaj je teško teorijski procijeniti pa se jednačba za **srednji kvadrat neometane udaljenosti krajeva lanca** obično piše u poluempirijskom obliku

$$\langle r_o^2 \rangle = \sigma^2 N l^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right)$$



σ -**sterički faktor** -odražava utjecaj steričkih smetnji na slobodnu rotaciju

$$\sigma = \left(\frac{\langle r_o^2 \rangle}{\langle r_{o,f}^2 \rangle} \right)^{1/2}$$

sterički faktor jednak je **kvadratnom korijenu omjera srednjeg kvadrata neometane udaljenosti krajeva promatranog lanca i srednjeg kvadrata udaljenosti krajeva slobodno rotirajućeg lanca iste strukture**

Sve prethodne jednadžbe za udaljenost krajeva lanca ukazuju na **proporcionalnost** $\langle r_o^2 \rangle$ s Nl^2

Da bi opisali **dimenzije realnog polimernog lanca** najjednostavnije je izraz dobiven za **slobodno povezani lanac** korigirati s nekim faktorom.

Flory (1969) -uvodi tzv. **karakteristični omjer polimera**, C_N , koji predstavlja omjer *srednjeg kvadrata neometane udaljenosti krajeva* linearnog lanca i srednjeg kvadrata udaljenosti krajeva lanaca slobodno povezanog lanca

$$C_N = \frac{\langle r_o^2 \rangle}{Nl^2}$$

Prema definiciji, **karakteristični omjer slobodno povezanog lanca** **jednak je jedinici**.

Za slobodno rotirajući lanac karakteristični omjer je

$$C_N = \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

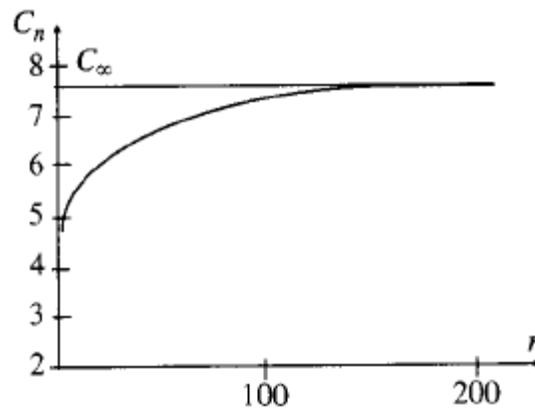
(Npr. za polietilen se dobiva da je $C_N = 2$)

Za ograničeno rotirajući lanac

$$C_N = \frac{(1 - \cos \theta)(1 + \langle \cos \phi \rangle)}{(1 + \cos \theta)(1 - \langle \cos \phi \rangle)}$$

C_N prema definiciji postaje konstanta pri beskonačno velikim vrijenostima N

$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle r_o^2 \rangle}{Nl^2}$$



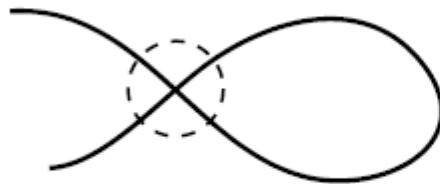
Općenito, za **realni polimerni lanac u neometanom stanju** možemo pisati:

$$\langle r_o^2 \rangle = C_\infty Nl^2$$

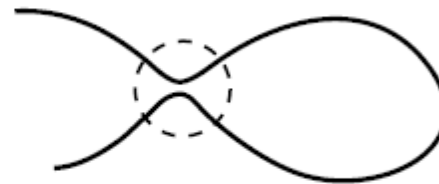
Polimer	Otapalo	Temperatura (°C)	σ	C_{∞}
polietilen	dekalin	140	1,84	6,8
Polipropilen				
Izotaktni	Tetralin	140	1,61	5,2
Sindiotaktni	Heptan	30	1,75	6,1
ataktni	dekalin	135	1,63	5,3
PMMA	benzen	21	2,12	9,0
Polistiren				
Izotaktni	Benzen	30	2,30	10,5
ataktni	cikloheksan	34	2,28	10,4

Dosad razmatrani modeli polimernog lanca ne sprečavaju da različiti dijelovi lanca zauzmu isti prostor tj. ne uzimaju u obzir efekt „isključenog volumena”

Svaki dio izolirane polimerne molekule (segment) isključuje ostale udaljenije dijelove iz „svog“ volumena, **segmenti se međusobno izbjegavaju** (klupko expandira)



a



b



Zbog „isključenog volumena” tj. „međudjelovanja dugog dosega“ **stvarna udaljenost krajeva lanca** $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ je veća od „neometane“ dimenzije $\langle r_o^2 \rangle^{1/2}$

Perturbacije u dimenzijama klupka događaju se i zbog međudjelovanja molekule polimera s okolišem npr. s molekulama otapala ili drugim polimernim molekulama.

U pojedinim otapalima međudjelovanja polimera i otapala mogu biti jača od privlačnih sila između segmenata polimera. U takvim tzv. dobrim otapalima polimerno klupko ekspandira, udaljenost krajeva lanca je veća od $\langle r_o^2 \rangle^{1/2}$

U slabim otapalima prevladava utjecaj unutarnjih kontakata između segmenata polimera, klupko se steže, udaljenost krajeva lanca je manja od $\langle r_o^2 \rangle^{1/2}$

U tzv. *theta uvjetima*, realni polimeri se ponašaju kao **idealni slobodno povezani lanci** usprkos prisutnosti efekta isključenog volumena.

Prosječna udaljenost krajeva lanaca jednaka je $\langle r_o^2 \rangle^{1/2}$

Pri određenoj temperaturi (**θ -temperatura**) i kvaliteti otapala (**θ -otapalo**) privlačna međudjelovanja između segmenata polimernih lanaca se poništavaju odbojnim međudjelovanjima isključenog volumena.

Takve polimerne otopine se nazivaju **pseudo-idealnim**, a za klupka se kaže da su **neometana**.

Theta otapalo je zapravo **najlošije otapalo za polimer** koje još uvijek ne izaziva precipitaciju.

Kvaliteta otapala i temperatura

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \sim N^\nu$$

U **dobrim otapalima** -klupko bubri, ekspandira



$$\nu > \frac{1}{2}$$

U **lošim otapalima** -klupko se smanjuje



$$\nu < \frac{1}{2}$$

U tzv. **“Theta” otapalu** (ili pri “theta” uvjetima)-bilanca između efekta isključenog volumena (ekspanzije) i kontrakcije klupka-klupko se ponaša kao **idealno** statističko klupko



$$\nu = \frac{1}{2}$$

Teorijskim razmatranjima **Flory** je predvidio da se i u talini polimerni lanci ponašaju kao „**fantomski lanci**“ tj. kao da nemaju volumen. Puno kasnije eksperimentalnim mjerenjima rasipanja neutrona to se pokazalo točnim.

U koncentriranim polimernim sustavima kao što je talina **lanci se preklapaju** i nema fluktuacija u gustoći segmenata. **Određeni segment polimernog lanca je u međudjelovanju sa segmentima istog lanca te sa segmentima koji pripadaju drugim lancima.** Takva međudjelovanja mogu se smatrati **idealnim** jer ne dolazi do promjene volumena uslijed miješanja lanaca ($\Delta V_{\text{mix}}=0$) niti promjene entalpije ($\Delta H_{\text{mix}}=0$).

Mjerenja rasipanja neutrona pokazala su da je konformacija polimernog lanca u amorfnom stanju (u talini npr.) slična onoj u theta otapalu.

Table 5.4 Molecular dimensions in bulk polymer samples (20)

Polymer	State of Bulk	$(R_g^2/M_w)^{1/2} \frac{\text{\AA} \cdot \text{mol}^{1/2}}{\text{g}^{1/2}}$				Reference
		SANS Bulk	Light-Scattering θ -Solvent	SAXS		
Polystyrene	Glass	0.275	0.275	0.27 (i)	(a)	
Polystyrene	Glass	0.28	0.275	—	(b)	
Polyethylene	Melt	0.46	0.45	—	(c)	
Polyethylene	Melt	0.45	0.45	—	(d)	
Poly(methyl methacrylate)	Glass	0.31	0.30	—	(e)	
Poly(ethylene oxide)	Melt	0.343	—	—	(f)	
Poly(vinyl chloride)	Glass	0.30	0.37	—	(g)	
Polycarbonate	Glass	0.457	—	—	(h)	

Small-angle neutron **scattering (SANS)**

Ekspanzijski faktor, α

Omjer karakteristične linearne dimenzije makromolekule u promatranom otapalu pri promatranoj temperaturi u odnosu na istu karakterističnu dimenziju u *theta-stanju* pri istoj temperaturi

Najčešće korišteni ekspanzijski faktor je: ekspanzijski faktor *srednjeg kvadrata udaljenosti krajeva*,

$$\alpha_r = (\langle r^2 \rangle / \langle r_o^2 \rangle)^{1/2}$$

ekspanzijski faktor *srednjeg kvadrata polumjera vrtnje*,

$$\alpha_s = (\langle s^2 \rangle / \langle s_o^2 \rangle)^{1/2}$$

U “ θ ” otapalu

$$\alpha = \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_o^2 \rangle} \right)^{1/2} = 1$$

Zadatak: Izračunajte korijen srednjeg kvadrata udaljenosti krajeva i korijen srednjeg kvadrata polumjera vrtnje za molekulu rastaljenog polipropilena molekulske mase 10^5 . Duljina C-C veze je 0,154 nm, valentni kut $\theta = 109,5^\circ$, a sterički faktor σ pri 140°C je 1,6.

Molekulska masa ponavljajuće jedinice je 42.

Broj ponavljajućih jedinica je $10^5/42$.

Broj kosturnih C-C veza $N = (10^5/42) \cdot 2 = 4762$.

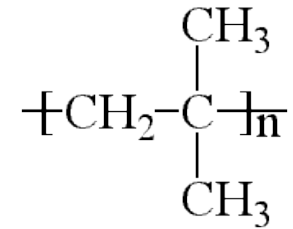
$$\langle r_o^2 \rangle = \sigma^2 N l^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) = 1,6^2 \cdot 4762 \cdot 0,154^2 \text{ nm}^2 \cdot \left(\frac{1 - \cos 109,5^\circ}{1 + \cos 109,5^\circ} \right) = 578 \text{ nm}^2$$

$$\langle r_o^2 \rangle^{1/2} = 24 \text{ nm}$$

$$\langle s_o^2 \rangle^{1/2} = \frac{\langle r_o^2 \rangle^{1/2}}{\sqrt{6}} = \frac{24}{2,45} = 9,80 \text{ nm}$$

Zadatak: Uz pretpostavku da je korijen srednjeg kvadrata udaljenosti krajeva odgovarajuća mjera promjera kuglastog polimernog klupka u razrijeđenoj otopini usporedite volumen koji okupira jedna molekula poliizobutilena molekulske mase 10^6

a) u čvrstom stanju pri 30°C ($\rho=0,92 \text{ gcm}^{-3}$)
 b) u theta otapalu.



Vrijednost steričkog faktora polimera je 2 a duljina C-C veze je $0,154 \text{ nm}$.

a) Masa jedne molekule: $M/N_A = 10^6 / 6,02 \cdot 10^{23} = 0,166 \cdot 10^{-17} \text{ g}$
 $V = m/\rho = 0,166 \cdot 10^{-17} \text{ g} / 0,92 \text{ gcm}^{-3} = 0,18 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 = 1,8 \cdot 10^3 \text{ nm}^3 = 1,8 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$

b)

$$\langle r_o^2 \rangle = \sigma^2 N l^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) = 2^2 \cdot \frac{10^6}{56} \cdot 2 \cdot 0,154^2 \text{ nm}^2 \cdot \left(\frac{1 - \cos 109,5^\circ}{1 + \cos 109,5^\circ} \right) = 6776 \text{ nm}^2$$

$$V = \frac{4}{3} \left(\frac{\sqrt{6776}}{2} \right)^3 \pi = 2,92 \cdot 10^5 \text{ nm}^3 = 2,92 \cdot 10^8 \text{ \AA}^3$$