

ОБОБЩЕННАЯ ОЛИГОМЕРНАЯ СИСТЕМА

В.М. Комаров, профессор, А.В. Рим, аспирант, *Б.В. Пятериков, ассистент

кафедра Информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*МАТИ им. К.Э. Циолковского

Целью предложенной работы является проведение системного анализа олигомеров, как сложного научного объекта, и выбора оптимальных управляющих факторов, влияющих на свойства и структуру олигомерных систем.

Ключевые слова: олигомер, модель, макромолекула, структура, свойства.

На сегодняшний день не решена проблема обобщения и системного анализа теорий и моделей макромолекул, применяемых для оптимального управления свойствами жестких и коротких цепных молекул (ЦМ) - олигомеров, а также управления составом олигомерных систем. Это необходимо для прогнозирования оптимального строения ЦМ; для управления их поведением в макромолекулярных реакциях в объеме и на поверхности раздела фаз; для целенаправленного синтеза макромолекул с заданным комплексом

свойств, необходимых в практике.

Целью предложенной работы является проведение теоретического системного анализа олигомеров как сложного научного объекта и выбора оптимальных управляющих факторов, влияющих на свойства и структуру олигомерных систем.

Полимерная система является сложной иерархической системой, что позволяет при ее изучении использовать методы системного анализа. Обобщенная олигомерная система (рис. 1), состоит из следующих подсистем:

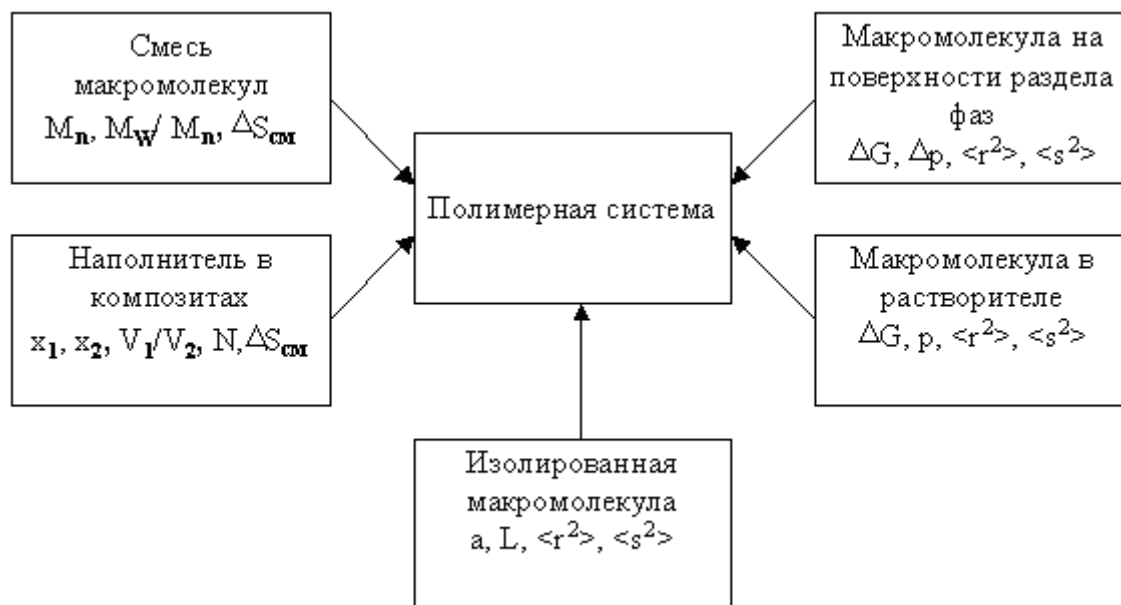


Рис.1. Обобщенная полимерная система и управляющие параметры.

- 1) изолированная макромолекула;
- 2) макромолекула в растворителе;
- 3) макромолекула на поверхности раздела фаз.

Эти три подсистемы имеют следующие управляющие параметры:

Локальная жесткость a [1], контурная длина цепи L , плотность сил взаимодействия макромолекулы с растворителем p и поверхностью раздела фаз Δp [2].

4) Смеси макромолекул. Реальные полимеры представляют собой смесь ЦМ разной молекулярной массы, поэтому

становится актуальной задача управления свойствами смесей макромолекул со стороны молекулярно-массового распределения (ММР), характеризующегося средней молекулярной массой и дисперсией. В этом случае управляющим фактором является ММР (M_n ; M_w/M_n ; ΔS_{cm} – комбинаторная энтропия смешения с учетом вклада в неё распределения частиц по их размерам) [2].

5). Полидисперсность наполнителя в полимерном композите. Реальный наполнитель является смесью фракций твердых частиц, волокон и т.д. разного размера. Значит, управляющим фактором является комбинаторная энтропия смешения ΔS_{cm} , зависящая от распределения по типу частиц, а также по их размеру (V_1 , V_2). В классическом выражении для комбинаторной энтропии смешения влияние по размеру частиц не учитывалось [3]. В обобщенной полимерной системе под N понималось общее количество частиц, а под V_1 и V_2 – мольное содержание компонентов для двухкомпонентной системы.

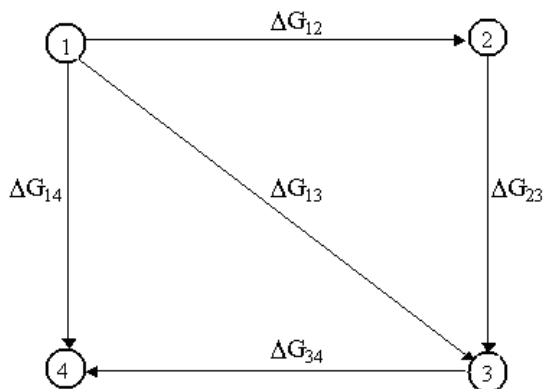


Рис. 2. Термодинамический цикл при адсорбции ЦМ в растворителе.

Термодинамический цикл (рис. 2) построен в соответствии с общепринятым принципом аддитивности свободной энергии и независимости ее от пути протекания процесса при одинаковом исходном и конечном состояниях.

Знаками в виде кружков с цифрами внутри на рис. 2 обозначены состояния системы (исходное, конечное и промежуточные). Стрелками обозначены пути и направления протекания реакций.

- 1 заморозенные цепные молекулы в изолированном состоянии (исходное состояние);
- 2 заморозенные цепные молекулы в растворе;
- 3 адсорбированные цепные молекулы на гладкой твердой поверхности в отсутствие растворителя;

4

адсорбированные цепные молекулы на гладкой твердой поверхности в присутствии растворителя (конечное состояние).

Цикл подбирался так, чтобы в каждом состоянии можно было определить свободную энергию образования системы (ΔG_{12} ; ΔG_{13} ; ΔG_{14} ; ΔG_{23} ; ΔG_{34}), а затем получить и общее изменение свободной энергии при адсорбции (ΔG). В соответствии с этим на каждом этапе было промоделировано поведение ЦМ. В частности, одним из этапов было изучение поведения цепных молекул конечной длины (ЦМКД) в растворителе.

Анализ теоретических моделей цепных молекул.

Макромолекулы, имеющие цепочечное строение, представляют собой линейные кооперативные системы, которые обладают комплексом свойств, существенно отличающих их от низкомолекулярных соединений. Изучение индивидуальных макромолекул на основе теоретических моделей является одним из важнейших разделов физико-химии полимеров, так как установление связи между химическим строением ЦМ и физико-химическими свойствами позволит целенаправленно регулировать поведение макромолекул в макромолекулярных реакциях в объеме и на поверхности раздела фаз, должно открывать путь к синтезу полимеров с заданным комплексом свойств, необходимых на практике. Наибольшие трудности возникают при изучении олигомеров, то есть относительно коротких цепей, хотя именно исследование свойств ЦМКД является особенно актуальной задачей. Олигомеры широко применяются в промышленности благодаря лучшей растворимости, меньшей температуре плавления, лучшей совместимости в смесях и, следовательно, большей технологичности, чем полимеры. Изучение свойств олигомерных систем интересно с точки зрения биологии и медицины, так как макромолекулы биологической природы являются, как правило, олигомерами. Однако развитие работ по исследованию свойств олигомеров существенно сдерживается недостаточной разработкой теорий, описывающих поведение ЦМКД. Основным отличием олигомеров от полимеров является неравноценность мест в цепи, что приводит к неравной реакционной способности звеньев, расположенных на разных участках ЦМ. Поэтому использование для описания поведения относительно

коротких ЦМ теорий, разработанных для бесконечно больших цепей, в основе которого лежит принцип равной реакционной способности (например, поворотной-изомерной, скейлинговой, а также моделирование поведения макромолекул на ЭВМ с использованием решеточных моделей) не всегда корректно, а иногда и ошибочно. Кроме того, все эти теории не учитывают поведения макромолекул в явном виде, а только введением поправочных коэффициентов, что вносит некоторый элемент произвола в получаемые результаты. Поэтому актуальной является задача разработки такой теоретической модели, которая позволяла бы описывать конформационные характеристики ЦМКД с учетом взаимодействия с окружающей средой.

Не менее актуальной проблемой является разработка теоретической модели, позволяющей описать поведение ЦМКД на границах раздела фаз, а также на линейных объектах, что объясняется многочисленными практическими приложениями в таких процессах как адсорбция и катализ, комплексообразование и ассоциация. Однако теоретическому анализу таких явлений посвящено еще меньше работ, чем изучению свойств макромолекул в объеме.

Еще одной из малоизученных проблем в физике и химии полимерных систем является влияние флуктуаций размеров как макромолекул, так и наполнителя на весь комплекс свойств полимерных материалов,

хотя и очевидно, что различие в размерах компонент должно существенно влиять на совместимость полимеров в смеси, на устойчивость полимерных материалов и т.д. И здесь наименее изученными являются поверхностные свойства.

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных анализу поведения макромолекул на границах раздела фаз, многие проблемы недостаточно изучены, например, практически не исследовано влияние молекулярно-массового распределения (ММР) на одну из важнейших термодинамических характеристик границы раздела – межфазное и поверхностное натяжение. Особенно важным является изучение поверхностных свойств, в том числе и термодинамических, олигомеров. Однако развитие работ в области поверхностных явлений в олигомерах сдерживается отсутствием надежных теорий, разработанных для полимеров, то есть бесконечно-больших цепей.

Проведен анализ теорий и моделей ЦМ в зависимости от молекулярной массы (ММ). Для классических полимеров, подчиняющихся гауссовой статистике, применяются модели, приведенные в левом блоке (рис. 3). Для олигомеров применяются конформационные модели приведенные в правом блоке. Значения конформационных характеристик ЦМ для различных ММ и различных видов полимеров приведены в следующих базах данных (БД): Синтетических полимеров, полипептидов, полисахаридов.

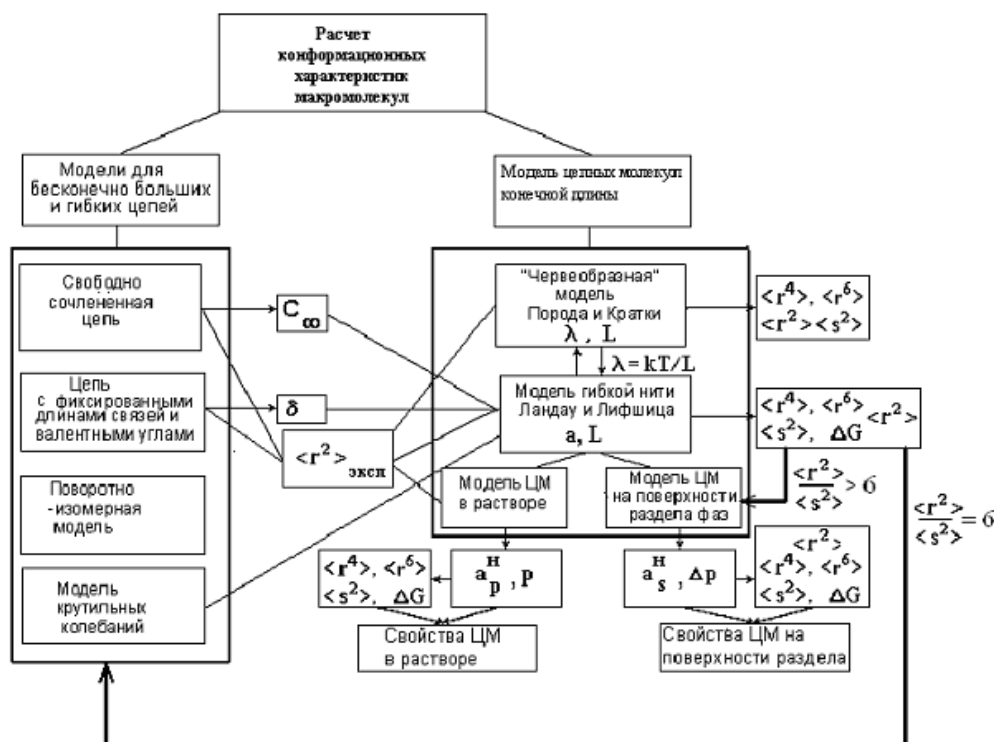


Рис. 3. Схема существующих моделей и теорий ЦМ в зависимости от ММ.

Таблица 1. Зависимость отношения $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$ и длины эквивалентного сегмента для некоторых полимергомологов от степени полимеризации.

Полимер-гомолог /n	Натуральный каучук	Полиэтилен-гликоль	Полиэтилен	Полистирол	Поли-L-аланин	Целлюлоза	Свободно сочлененная цепь
10	<u>8.725</u>	<u>8.414</u>	<u>9.254</u>	<u>9.69</u>	<u>9.732</u>	<u>11.536</u>	6.545
	23.38	18.51	29.98	35.93	51.34	614.45	
20	<u>7.602</u>	<u>7.426</u>	<u>8.057</u>	<u>8.495</u>	<u>8.541</u>	<u>11.119</u>	6.286
	20.47	17.15	26.4	31.46	45.83	598.48	
30	<u>7.108</u>	<u>6.978</u>	<u>7.461</u>	<u>7.83</u>	<u>7.869</u>	<u>10.744</u>	6.194
	19.09	16.07	24.43	29.1	42.35	583.56	
40	<u>6.842</u>	<u>6.741</u>	<u>7.121</u>	<u>7.426</u>	<u>7.46</u>	<u>10.406</u>	6.146
	18.35	15.5	23.28	27.56	40.13	569.41	
50	<u>6.677</u>	<u>6.596</u>	<u>6.908</u>	<u>7.162</u>	<u>7.191</u>	<u>10.102</u>	6.118
	17.87	15.16	22.56	26.54	38.64	556.51	
60	<u>6.566</u>	<u>6.498</u>	<u>6.761</u>	<u>6.978</u>	<u>7.003</u>	<u>9.827</u>	6.098
	17.56	14.93	22.05	25.82	37.57	544.2	
70	<u>6.486</u>	<u>6.427</u>	<u>6.654</u>	<u>6.844</u>	<u>6.865</u>	<u>9.579</u>	6.085
	17.34	14.75	21.67	25.32	36.79	532.93	
80	<u>6.426</u>	<u>6.374</u>	<u>6.574</u>	<u>6.741</u>	<u>6.76</u>	<u>9.354</u>	6.074
	17.18	14.62	21.41	24.91	36.2	522.24	
90	<u>6.379</u>	<u>6.333</u>	<u>6.511</u>	<u>6.66</u>	<u>6.677</u>	<u>9.151</u>	6.066
	17.05	14.54	21.2	24.58	35.71	512.63	
100	<u>6.341</u>	<u>6.3</u>	<u>6.46</u>	<u>6.596</u>	<u>6.611</u>	<u>8.966</u>	6.059
	16.93	14.47	21.01	24.37	35.37	503.46	

Таблица 2. Жесткость и параметр взаимодействия с растворителем некоторых полимергомологов, T=295 K

№ п.п	Полимергомолог	Жесткость 1 моля повторяющихся единиц, кДж/ккал	Растворитель	Параметр взаимодействия 1 моля повторяющихся единиц, кДж/ккал
1	Натуральный каучук	6.99/1.67	бензол	3.82/0.91
2	Полистирол	12.26/2.93	бензол	5.48/1.31
			бутанол	2.20/0.53
			дихлорэтан	4.13/0.99
			толуол	4.83/1.16
			хлороформ	5.12/1.22
			этилбензол	4.44/1.06
			декалин	4.08/0.98
3	Полиэтилен	9.44/2.26	ксилол	6.69/1.60
			тетралин	1.53/0.37
			хлорнафталин	6.46/1.54
4	Полиэтиленгликоль	6.13/1.47	бензол	2.09/0.50
			вода	3.46/0.83
			метанол	2.38/0.56
			толуол	4.21/1.01
5	R=CH ₃ (L-аланин)	12.59/3.01		

№ п.п	Полимергомолог	Жесткость 1 моля повторяющихся единиц, кДж/ккал	Растворитель	Параметр взаимодействия 1 моля повторяющихся единиц, кДж/ккал
6	Целлюлоза	80.18/19.18	ацетон	16.16/3.87
			диоксан	39.65/9.49
			медно- аммиачный	25.36/6.07
			раствор пиридин	21.14/5.06

Управляющим параметром для приведенной обобщенной схемы (рис. 3) является отношение среднего квадрата расстояния между концами макромолекулы к среднему квадрату момента инерции $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$. Согласно теории П. Флори [4] если $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle = 6$ то полимеры подчиняются гауссовой статистике и применяем модели

приведенные в левом блоке рис. 1. Если $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle > 6$ до 12 тогда применяем модели, приведенные в правом блоке рис. 1.

Расчет управляющего параметра $\langle r^2 \rangle / \langle s^2 \rangle$ был основан на обширной базе данных по конформационным характеристикам полимеров различной природы, часть которой приведена в статье.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ландау, Л. Д. Статистическая физика. Ч. 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука. 1976. – 516 с.
2. Комаров, В. М. Направленное регулирование свойств олигомеров и композиций на их основе с помощью системного анализа конформационных характеристик макромолекул и дисперсности наполнителя : дис . . . докт. физ.-мат. наук : 02.00.04 : защищена 01.01.04 / Комаров Владимир Михайлович. – М., 2004. – 210 с.
3. Ингерова, Т. В. Влияние фракционного состава минерального наполнителя на физикохимические свойства блок-сополимеров / Т. В. Ингерова, В. М. Комаров, В. С. Копытин, И.А. Тугорский // Коллоидный журнал. – 1991. – Т. 53, № 1. – С. 122–125.
4. Флори, П. Статистическая механика цепных молекул / П. Флори. – С–Пб. – М. : Мир, 1971. – 440 с.