

# СИНТЕТИЧНІ ПОЛІМЕРИ. КОНФОРМАЦІЯ\*

Володимир КОВТУНЕНКО, доктор хімічних наук, професор Київського національного університету імені Тараса Шевченка; Людмила ВЕЛИЧКО, доктор педагогічних наук, професор, завідувач відділу біологічної, хімічної та фізичної освіти Інституту педагогіки НАПН України

## 3. Конформації полімерів

### 3.1. Конформації насичених вуглеводнів

Конформація полімеру – це форма, що її набуває той чи інший полімерний ланцюг у масі полімеру або в розчиненому стані. Для опису конформацій полімерів прототипом слугують конформації гомологічного ряду алканів. Конформаційні ізомери алканів виникають від ротації навколо сигма-зв'язку між  $sp^3$ -гібридизованими атомами Карбону. Найменший з алканів з таким типу зв'язку – етан – існує в нескінченному числі конформацій, що виникають унаслідок обертання навколо C–C-зв'язку (мал. 1 на с. 3 обкладинки).

Зміна енергії системи залежно від торсійного кута, поява при цьому енергетичних мінімумів та максимумів на прикладі бутану може стати основою для розгляду конформацій більших макромолекул (ММ), для яких стабільні конформації можуть бути передбачені як мінімуми енергії форм. Отже, такий підхід може бути застосований до вищих алканів. Можна передбачити, що кінцеві групи простих C–C-зв'язків алканів (поліетилену) набудуть скошених *sc*-конформацій щоразу, коли можливо уникнути їх затінення. Серед скошених конформацій *ap*-конформації переважають, оскільки вони мають нижчі торсійні енергії. Через те можливо, що вищі алкани нагадуватимуть *n*-бутан в його перевазі саме для *ap*- над *sc*-конформаціями щодо C–C-зв'язків. Ці висновки справджуються під час аналізу вищих аліфатичних вуглеводнів та їх монозаміщених похідних. Якщо це справді так, то, наприклад, найнижчу конформаційну енергію для будь-якого прямого ланцюга алкану потрібно зв'язувати з формою, коли всі внутрішні C–C-зв'язки перебувають у *ap*-конформаціях. А сукупність таких *ap*-конформацій нададуть ланцюгу «тік-так» (*zig-zag*)-форми. Справді, за низьких температур та в кристалічному стані карбоновий ланцюг *n*-алканів переважно має форму «тік-так». Конформери, що мають один або більше зв'язків у синклінальній конформації, є менш вигідними, проте за звичайних температур також існують. Тобто за кімнатної температури навколо численних зв'язків все ж можливе обертання, і частина молекули набуває *sc*-конформації на окремих ділянках, що спри-

чиняє утворення петель у «тік-так»-структурі. Проте в першому наближенні доволі часто така можливість ігнорується, і карбоновий ланцюг алканів зображують саме у «тік-так»-формі, щоб показати його найстійкіше (і тому найімовірніше) розташування. З цих міркувань у підручниках алкани звичайно зображують на діаграмах і моделях у «тік-так»-проекції на кшталт проекції Джуліо Натта (мал. 2 на с. 3 обкладинки).

Свого часу в літературі описували конформації *n*-алканів аж до 50 атомів Карбону як зигзагоподібні структури з плоскими ланцюгами з метиленових одиниць, термінованих метильними групами ( $CH_2$ ), в яких орієнтація між кінцевими метильними групами і планарним ланцюгом є перпендикулярною або скошеною. Насправді ж реальна структура завжди відрізняється від цих ідеалізованих форм, оскільки різниця в енергіях між конформаціями буде малою порівняно з тепловою енергією молекул: молекули *n*-алканів мають нефіксовані структурні форми, яку з моделей не пропонували б. Оскільки валентний кут C–C–C в алканах є не точно тетраедричним, а трохи вищим (близько  $111,5^\circ$ ), то ланцюг алкана є більш видовженим, ніж це можна бачити на моделях. При цьому слід звернути увагу на те, що у вищих алканах (поліетилені) не всі комбінації антиперіпланарних і синклінальних конформацій на одинарних зв'язках ланцюжка приводять до мінімуму енергії. Відхилення від «тік-так» конформації уже можна помітити у разі переходу від *n*-бутану до *n*-пентану. У *n*-пентану термінальні метильні групи відчувають додаткову, т. зв. пентанову, інтерференцію. Пентанова інтерференція, або син-пентанова взаємодія, є стеричною напругою, що її дві термінальні метильні групи відчувають в одній з конформацій *n*-пентану. При цьому можливі кілька конформацій *n*-пентану як комбінації *ap*- та *sc*-конформацій. Це *ap-ap*, *ap-sc+*, *sc+-sc+* і *sc+-sc-*, з яких остання є особливо енергетично не вигідною. У конформації пентану-1 на моделях можна показати, що при (+)-синклінальній конформації на одному зв'язку C–C та (-)-синклінальній конформації на сусідньому зв'язку C–C кінцеві метильні групи просторово зближуються (мал. 3 на с. 3 обкладинки).

Незв'язана взаємодія між метильними групами в комбінаціях (*sc+-sc-* і *sc-sc+*) не дає енергетичного мінімуму. У довших ланцюгах

\*Закінчення. Початок див.: «Біологія і хімія в рідній шк.». – 2020. – № 2, 3. © Ковтуненко В. О., Величко Л. П., 2020

також трапляється, що деякі групи або частини ланцюга перебувають занадто близько одна до одної. Незв'язані взаємодії між метильними групами яскравіше виявляються у розгалужених ланцюгах.

На моделі 2,2,4-триметилпентану можна бачити, що серед можливих форм у нього є загальмована на всіх зв'язках конформація 2, але при цьому метильні групи зближені. Наявність додаткової метильної групи в 2,2,4,4-тетраметилпентану та в подібних сполуках унеможливує уявлення жодної конформації (одна з них 3) без «зближення» метильних груп. Відштовхування метильних груп у структурах типу 3 призводить до значної деформації валентного кута C-C-C. Звісно, випадок вищих алканів (поліетилену) є складнішим за похідні пентану, хоча ґрунтується на подібних принципах, коли *ap*-конформації стають вигіднішими навколо кожного C-C-зв'язку. У макромолекул пентанова інтерференція відбувається між кожним п'ятим атомом Карбону (мал. 4 на с. 3 обкладинки). А це призводить до того, що форма ланцюга реально відповідає конформації «тік-так», який змінює свій напрям через кожні чотири атоми Карбону. Кристалічні ґратчасті структури відповідають нижчим енергетичним конфігураціям горизонтальних або вертикальних розташувань цих зигзагоподібних молекул. Проте недавні дослідження із застосуванням молекулярної механіки показали, що навіть одиничні кристалічні структури великих *n*-алканів не є планарними зигзагоподібними структурами і виявляють значне згортання на кінцях молекули (мал. 5 на с. 3 обкладинки).

### 3.2. Спіралі

В ізотактичних полімерах  $(-CH_2-CHR-)_n$  плоска зиг-заг-конформація ланцюга неможлива через стеричні відштовхування сусідніх груп R. Унаслідок цього відбувається послідовна *ap-sc*-орієнтація зв'язків, і ланцюг набуває спіральної конформації, закрученої ліворуч або праворуч. Ізотактичні макромолекули можуть утворювати спіралі різних видів, а синдіотактичні – можуть існувати не лише у вигляді спіралі, а й у формі плоского зиг-загу. Поліетилен спіралі не утворює, але заміна атомів Гідрогену на атоми Флуору в політетрафлуоретилені змінює стереохімію із «зиг-заг»-геометрії на спіраль, що є наслідком електростатичного відштовхування атомів Флуору в положеннях 1–3. Очевидність спіральної структури в кристалічному стані доводять за допомогою рентгеноструктурного аналізу, а в розчині – ЯМР-спектроскопії та циркулярного дихроїзму.

Найпростішим полімером, у якому було визначено форму спіралі, є поліпропілен (мал. 6 на с. 3 обкладинки). Дослідження К. В. Банна

(теоретично, 1942) та Дж. Натта й А. Коррадіні (експериментально, 1953) саме це і довели (див. мал. 6 на с. 3 обкладинки). У кристалічному стані ізотактичний поліпропілен має метильні групи на 1-му, 3-му, 5-му і т. д. атомах Карбону основного ланцюга. Діаметр метильної групи становить близько 0,48 нм. Відстань між 1-м і 3-м, 3-м і 5-м і т. д. атомами Карбону основного ланцюга дорівнює лише 0,254 нм, тобто значно менше, ніж мінімально припустима відстань між метильними групами. Метильні групи не можуть розміститись у просторі без інтерференції, якщо всі ланки ланцюга перебуватимуть в *ap-ap-ap-ap*- (антиперіпланарних) конформаціях. Ця конформація є енергетично не вигідною, тому реальною формою ланцюга, що дає змогу вільно розміститися метильним групам, буде *-ap-sc-ap-sc*-послідовність конформацій. У ній антиперіпланарна та синклінальна форми регулярно чергуються вздовж ланцюга (зрозуміло, що синклінальні конформації можуть бути зі знаком «+» або «-»). Метильні групи в подібних  $(ap-sc)_n$ -конформаціях розміщені так, що утворюють своєрідну форму. Четверта, сьома, десята ... метильні групи розміщені у просторі, як і перша. Для того щоб зробити повний оберт, потрібні три пропіленові ланки, і така набута форма називається латинським словом *helix*, співзвучним назві слимака *Helix pomatia*. Проте на відміну від спірально закрученої мушлі слимака, що має конічну форму, молекула ізотактичного поліпропілену характеризується циліндричною симетрією (мал. 7, 8 на с. 3 обкладинки).

Показана на мал. 8 спіраль є лівою. Вона повертається проти годинникової стрілки відносно спостерігача, який дивиться вздовж циліндричної осі. Але за відсутності хіральної індукції спіраль може бути або лівою, або правою. Через те зразки спірального поліпропілену є сумішшю лівих і правих макромолекул. У тих полімерах, у яких радикали є не занадто об'ємними, спіраль містить три мономерні ланки на оберт, як, наприклад, у ізотактичного поліпропілену. У випадку полімерів, що містять об'ємні бічні групи, утворюються більш розгорнуті спіралі. Так, спіраль у макромолекулі полівінілнафтале-ну містить чотири ланки у витку. Слід зазначити, що причиною згортання ізотактичного поліпропілену в спіраль є наявність в основному ланцюзі полімеру стереорегулярно розміщених метильних груп і вандерваальсові сили. Полімери зі спіральними ланцюгами є менш жорсткішими, ніж зигзагоподібні.

### 3.3. Гнучкість макромолекули як функція конформаційних переходів

За сталих умов (температура, зовнішній вплив) кожен полімер характеризується пев-

ним співвідношенням кристалічних та аморфних ділянок ММ. Здатність змінювати форму, тобто гнучкість ММ-ланцюга, визначається часткою саме аморфних ділянок і пов'язана з конформаційними переходами в них. Аморфні ділянки можуть по-різному впливати на здатність полімерів до кристалізації зі зниженням температури. Гнучкість ланцюгового нерозгалуженого полімеру характеризується його сталою довжиною. Малогнучкі ММ не здатні до кристалізації. Через те погано кристалізуються полімери із жорсткими циклічними фрагментами в основному полімерному ланцюзі, наприклад целюлоза та поліетилентерефталат. Поліетилентерефталат (ПЕТ) – термопластик, найпоширеніший представник класу полієстерів, відомий під різними назвами (мал. 9 на с. 3 обкладинки).

Продукт поліконденсації етиленгліколю з терефталевою кислотою (або її естером) – тверда, безбарвна, прозора речовина в аморфному стані і біла, непрозора – в кристалічному стані. Переходить у прозорий стан під час нагрівання до температури склоутворення і залишається в цьому стані в разі різкого охолодження й швидкого проходження т. зв. зони кристалізації. Одним з важливих параметрів ПЕТ є характеристична в'язкість, що визначається довжиною молекули полімеру. Але й занадто гнучкі ланцюги, як у полісілоксанів та природного каучуку, також не здатні до щільного пакування, оскільки через високу гнучкість ланцюги не фіксуються в саме потрібні для пакування конформації (мал. 10 на с. 3 обкладинки). Але це не завжди й погано, бо практично повністю аморфні полімери мають таку цінну властивість, як еластичність. Кількість диметилсілоксанових одиниць у структурі може сягати 15 тисяч. Залежно від довжини ланцюга полімеру добувають речовини з різними фізичними властивостями. В'язкість таких сполук збільшується по мірі зростання довжини, чому відповідає перехід від дуже рухливих, подібних до бензину, рідин до в'язкіших олій, масел і, нарешті, до смолоподібних речовин. Як же кількісно описати гнучкість?

Простір, «окупований» полімерною молекулою, загалом описують у термінах радіуса кругового обертання, який є середньою відстанню від центра маси ланцюга до конкретної точки ланцюга. Слід зазначити, що за відсутності великих зовнішніх деформувальних зусиль гнучкість полімерного ланцюга пов'язана не зі зміною валентних кутів або міжатомних відстаней, а з наявністю внутрішнього обертання, зі здатністю атомів ланцюга обертатись навколо простих зв'язків. Гнучкість ланцюгових макромолекул, зумовлена внутрішнім обертанням і обертальними

коливаннями їх ланок, разом із великою молекулярною масою є тією характерною відмінністю високомолекулярних сполук, що визначає весь комплекс характерних для цих сполук властивостей. А здатність полімерів змінювати форму й лінійні розміри внаслідок теплового руху, обмеженого обертання навколо валентних зв'язків пов'язана зі змінами конформацій ММ за сталих конституції та конфігурації. Альтернативно, це може бути описане в термінах заповнення простору, що є об'ємом розчину, необхідного для охоплення полімерного ланцюга, і шкалою з кутом радіуса кругового обертання.

### 3.3.1. Сегменти

Для пояснення форми реальних ММ і властивості гнучкості класичний підхід до аналізу конформацій потребує вдосконалення. У вільно з'єднаного ланцюга положення кожної ланки не залежить від положення решти ланок, оскільки в такому ланцюзі немає кореляції у їх розташуванні. У реальному ланцюзі з фіксованими валентними кутами положення ланок є взаємозумовленим. Виявляється, що міжмолекулярну взаємодію ММ можна розглядати:

1) як взаємодію близького порядку з участю найближчих сусідів (що відповідає за гальмування внутрішнього обертання);

2) далекого порядку, що сприяє виникненню спіралей та складніших просторових форм у білків.

Переміщення ж цілих макромолекул є неможливим, бо сумарна енергія міжмолекулярного зв'язування перевищує енергію будь-якого хімічного зв'язку, і якщо надати макромолекулі енергію, достатню для повного відриву її від сусідніх макромолекул, насамперед розірвуться валентні зв'язки, розкладеться полімер. Незважаючи на те, що цілі макромолекули не можуть пересуватись водночас (причина та сама: внутрішньомолекулярне зв'язування), все-таки окремі ділянки ланцюга здатні до переміщення без зміни положень більш віддалених її частин. Це потребує значно менше енергії і є цілком реальним завдяки гнучкості макромолекули (мал. 11, 12 на с. 3 обкладинки).

У реальних макромолекулах не існує вільного обертання, і кожен атом ланцюга відносно сусіда робить лише обертальні коливання. За достатньої віддаленості цих атомів один від одного цілком можливий повний оберт одного з них. Справді, якщо поворот 1-го атома Карбону відносно s-зв'язку становить, наприклад,  $36^\circ$ , то 3-й уже повернеться відносно першого на  $72^\circ$ , 4-й – на  $108^\circ$  і т. д.; а в 11-го атома щодо 1-го кут повороту становитиме  $360^\circ$ . Таким чином, унаслідок складання обертальних коливань ланцюга досягається «вільне» обертання 11-го атома відносно 1-го, тобто фрагменти ланцюга з

11 атомів поводяться як жорсткі вільносполучені елементи ММ. Довжину відрізка ланцюга, за якого можливе таке «вільне» обертання, прийнято називати *сегментом*. Статистичні елементи, або відрізок ланцюга, положення якого в просторі не залежить від положення сусідніх ланок, називаються *сегментом ланцюга*. Що менша амплітуда кожного обертального коливання, тобто що менша гнучкість ланцюга, то довший сегмент. Сегменти гнучких молекул каучуків містять 5 – 10 ланок; у жорстких ланцюгів целюлози кількість ланок у сегменті досягає кількох сотень. Довжина сегмента є мірилом гнучкості полімерного ланцюга. Довжину сегмента варто розглядати як певне середнє значення. Наприклад, полівінілхлорид займає середнє положення (близько 20 ланок у сегменті).

Отже, на інтегральному рівні конформаційний аналіз полімерів доповнюється концепцією сегмента, зберігаючи на рівні елементарної ланки або кількох ланок положення класичного конформаційного аналізу. В деяких випадках сегменти поводяться як незалежні молекули, що надає полімерам своєрідного двоїстого характеру, що виявляється в багатьох їхніх властивостях (механічних, електричних, термодинамічних тощо). Оскільки полімери складаються з макромолекул, вони, з одного боку, виявляють характерні для довгих ланцюгових частинок властивості, а з іншого (якщо складаються з відносно невеликих сегментів), інколи поводяться як низькомолекулярні тіла. Через те, що система гнучких ланцюгових молекул не може мати всі властивості низькомолекулярних систем, розміри сегмента, що їх визначено під час вивчення різних незалежних фізичних властивостей, можуть не збігатися.

#### 3.4. Клубки

Форма молекули нагадує слабо й безсистемно намотану нитку; в таких випадках макромолекули називають *клубками*. Хаотично згорнуту макромолекулу називають *молекулярним статистичним клубком*. Відстань між кінцями макромолекули  $r$  може характеризувати її форму (конформацію), бути мірою її згорнутості. Вкрай витягнутому стану ланцюга відповідає найбільше значення  $r$ , вкрай згорнутому стану – найменше значення  $r$ . Причому одна й та сама відстань  $r$  між кінцями макромолекули може відповідати різним конформаціям. Молекулярні клубки утворюються, якщо сегменти ланцюга більш-менш вільно обертаються навколо валентних зв'язків. Внутрішньомолекулярна рухливість (гнучкість) низькомолекулярних сполук згідно з положеннями конформаційного аналізу зростає з підвищенням температури (мал. 13 на с. 3 обкладинки).

У полімерах така зміна супроводжується зростанням інтенсивності теплового руху окремих

ланок (сегментів), послабленням міжмолекулярних сил і як наслідок – збільшенням гнучкості: ММ згортаються, утворюючи клубки. У розплаві ланцюги поліетилену набувають переважно конформації клубка. Чому саме клубки? Сегменти ланцюга ММ більш-менш вільно обертаються, а орієнтація кожного наступного сегмента в просторі підлягає статистиці, що й спричиняє утворення молекулярного клубка. Оскільки максимально витягнута лінійна ММ може реалізуватись лише в один спосіб, а конформацій, яких може набувати ММ під час згортання, дуже багато, то, природно, що за достатньо високих температур усі гнучкі ММ набудуть форми клубка. Під полімерним клубком розуміють не те саме, що під змотаним клубком ниток (див. мал. 13 на с. 3 обкладинки).

Полімерний клубок (англ. *coil*) більшою мірою нагадує сплутану нитку, утворену випадковими рухами котушки, що розмотується в кімнаті, випавши з рук. Полімерний клубок безперервно змінює свою конформацію (просторову конфігурацію). Типова форма клубка зовні схожа на траєкторію броунівського руху (окремий випадок, що називається ідеальним клубком, описується тими самими рівняннями). Утворення клубків відбувається через те, що полімерний ланцюг на деякій відстані (т. зв. статистичний сегмент) «губить» інформацію про свій напрямок. Відповідно, про клубок можна говорити тоді, коли контурна довжина ланцюга значно перевищує довжину статистичного сегмента. Крім температурного впливу набуттю згорнутої форми сприяє й сольватація, що відбувається під час розчинення полімеру в розчиннику. Сили сольватації компенсують сили міжмолекулярної асоціації ланцюгів, і в розбавлених розчинах усі ланцюги згортаються в клубок. Окрім  $r$  мірилом згорнутості ланцюга може слугувати також і інший параметр – т. зв. *радіус інерції клубка*. На малюнку 14 (на с. 3 обкладинки) ліворуч пунктиром показано відстані між кінцями ланцюга; центральний атом ланцюгів позначено чорним кружальцем. Якщо сумістити центри тяжіння всіх шести молекул, то утвориться усереднена в часі й просторі форма молекули. На малюнку 14 праворуч показано всі 6 проєкцій ланцюгів, що їх накладено один на одного. Радіус круга відповідає радіусу інерції ланцюга.

#### 3.5. Глобула

Полімерні ланцюги внаслідок теплового руху їх ланок можуть набувати різноманітних конформацій, з яких крайніми є лінійна паличка і надзвичайно гнучкий ланцюг, що прагне згорнутися у клубок. Ланцюг згортається у клубок, оскільки це відповідає зменшенню поверхні і, як наслідок, вільної енергії. Обмежена гнучкість

реального ланцюга макромолекули заважає їй набувати завжди сферичної форми. Проте в деяких випадках можна спостерігати виникнення сферичних форм, або глобул, утворенню яких сприяє гнучкість ланцюга й умови, що забезпечують подолання енергії внутрішньомолекулярної взаємодії над міжмолекулярною. Тому залежно від умов жорсткі молекули полімеру внаслідок сильних внутрішньомолекулярних взаємодій можуть згорнутися в глобули (наприклад, полівінілхлорид, фенолоформальдегідні смоли). Гнучкі, але слабо взаємодіючі неполярні макромолекули зазвичай перебувають не в глобулярному, а в розгорнутому стані. Полімерним макромолекулам притаманна тенденція до компактизації, тобто зменшення розмірів макромолекули внаслідок набуття конформації клубка на цьому не припиняється.

Наступний етап компактизації – це утворення глобул. Глобула – компактний стан полімеру, що слабо піддається флуктуації. Як не складно була б згорнута глобула, вона утворена лінійним полімером. Як правило, в розчині полімеру зі зниженням температури в полімерному ланцюзі відбувається перехід клубок – глобула. Спочатку за трохи нижчої температури клубок переходить у пухку глобулу, близьку за розмірами до клуб-

ка; за подальших змін густина глобули зростає (мал. 15 на с. 3 обкладинки).

Як правило, поверхневий натяг глобули є позитивним, тобто в розчині глобули агрегуються й випадають в осад. Це легко пояснити: якщо взаємодія ланок між собою та молекулами розчинника змушує їх притягуватися й утворювати глобулу, то ланки різних ланцюгів також притягуватимуться. Глобула – стан (набір конформацій) полімерного ланцюга, в якому флуктуації концентрації ланок малі: їх радіус кореляції значно менший за розмір макромолекули. Концентрація ланок у глобулярному стані вища, ніж у полімерному клубку, причому ця концентрація є сталою по всьому об'єму глобули, окрім тонкого шару на поверхні (наприклад, міжфазного кордону полімер/розчинник), що його називають опушкою глобули. Глобулярна конформація полімерного ланцюга – це щільна конформація, за якої об'ємну частку полімеру можна порівняти з одиницею (якщо частка полімеру близька до одиниці, глобула називається щільною; якщо ж помітно менша за одиницю, то йдеться про пухку глобулу). Глобулярний стан реалізується, коли взаємодія ланцюгів полімеру один з одним і середовищем (наприклад, розчином) сприяє взаємному притягуванню ланцюгів.

### ПАМ'ЯТКА ДЛЯ АВТОРІВ ЖУРНАЛУ

1. Автор подає до редакції рукопис українською мовою обсягом до 20 сторінок формату А4.
2. Автор підписує рукопис, стверджуючи цим достовірність дат, цитат, фактів тощо.
3. Текст рукопису потрібно набрати на комп'ютері (друк з одного боку сторінки, півтора інтервала між рядками, розмір шрифту 14), до нього додати диск.
4. Поля сторінок рукопису: ліве і нижнє – 25 мм, верхнє – 20 мм, праве – 10 мм.
5. Ілюстрації подаються на окремих аркушах.
6. Бібліографія до рукопису має бути складена з дотриманням правил стандартів.
7. До рукопису додаються дані про автора (прізвище, ім'я та по батькові, місце роботи, посада, адреса, телефон).
8. Статті, які передбачається використати під час подання до захисту дисертаційних робіт, надсилати з рецензією. необхідно зазначити УДК, написати трьома мовами (українською, російською, англійською) ім'я і прізвище автора, назву статті, анотацію та ключові слова.
9. Просимо не надсилати одні й ті самі матеріали водночас до нашого журналу та інших видань.

**Бажаємо успіхів!**