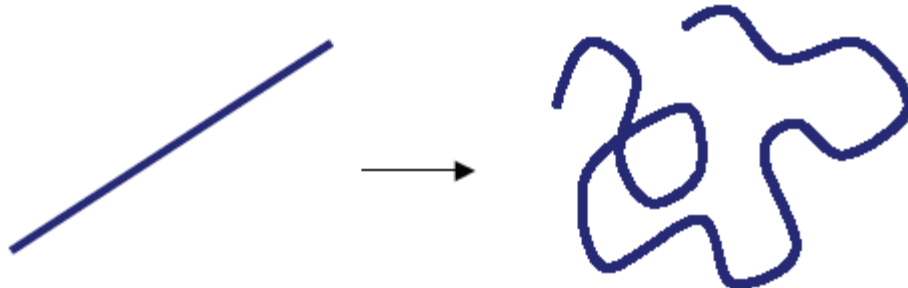
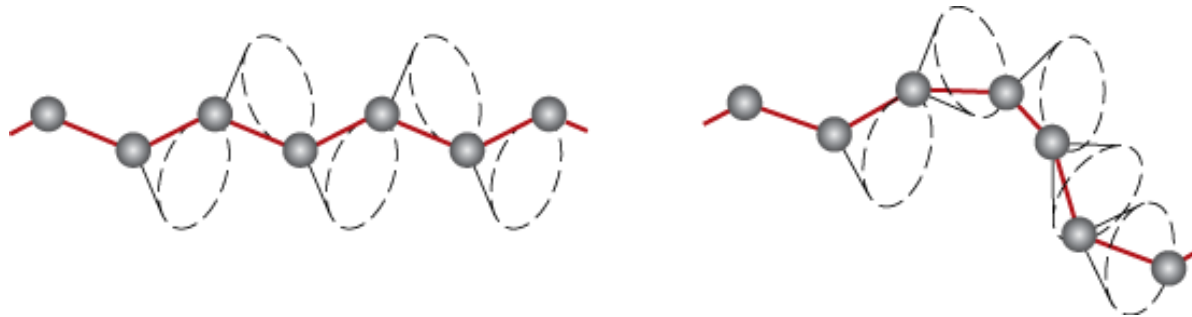


Fleksibilnost polimernog lanca

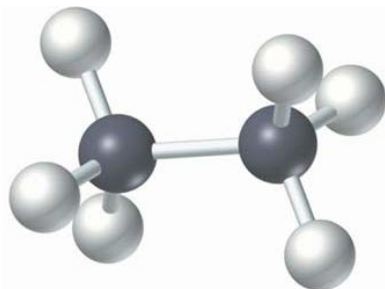
Do 1934. makromolekule su zamišljane kao dugački **kruti štapići**. Međutim, brojna svojstva polimernih materijala nisu se mogla objasniti ovakvim «modelom» (npr. sposobnost **prirodnog kaučuka** da nakon velikih deformacija poprimi početni oblik) Pretpostavljalo se i da makromolekule imaju **spiralan oblik** (da se uslijed opterećenja «odmotavaju» i ponovno savijaju u oblik spirale kad se opterećenje ukloni).



Današnje poimanje oblika makromolekula vezano je za otkriće specifične vrste termičkog gibanja, **unutarnje rotacije** dijelova molekule jednih s obzirom na druge.

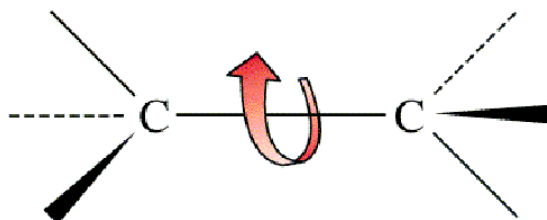


Razmotrimo fenomen unutarnje rotacije za jednostavni organski spoj –**etan** i njegove derivate

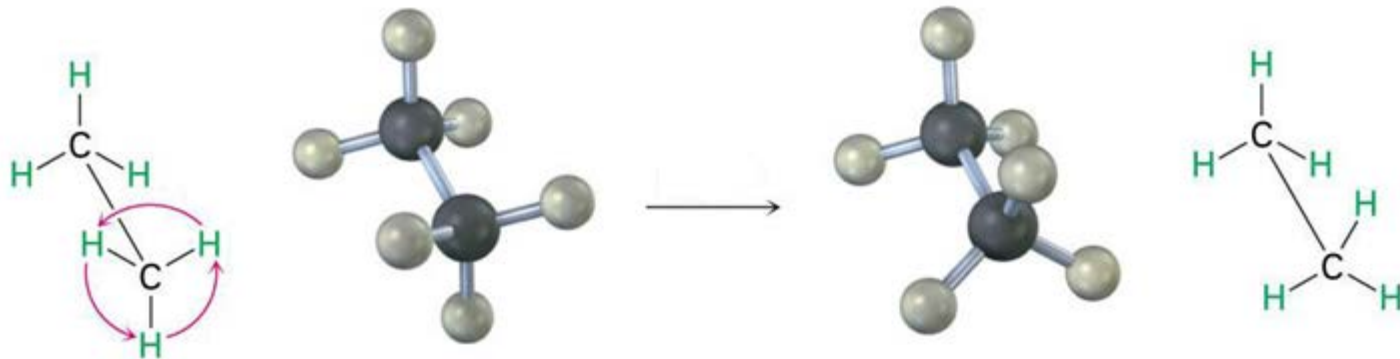


U molekuli etana ugljikovi atomi su povezani s atomima vodika kovalentnom vezom (**σ vezom**) što odgovara **tetraedarskom** rasporedu supstituenata s valentnim kutom $109^{\circ}28'$.

Mogu li CH_3 skupine bez ograničenja (slobodno) rotirati oko kemijske veze koja ih povezuje?



Slobodna rotacija je rotacija koja ne uzrokuje energijske promjene u molekuli.



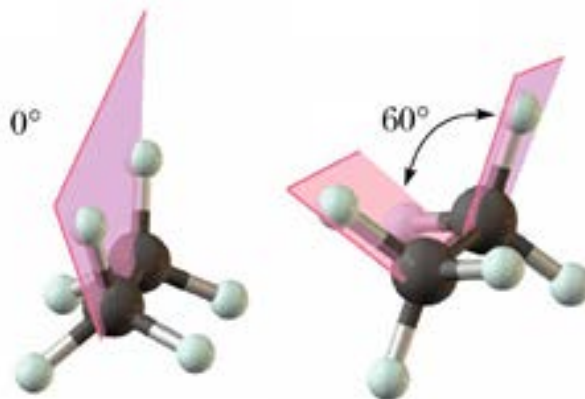
U molekuli etana **svi vodikovi atomi su ekvivalentni** i moglo bi se pretpostaviti da je bez obzira na njihov prostorni raspored potencijalna energija molekule ista tj. da je rotacija slobodna.

Međutim, unutarnja rotacija u molekuli etana nije slobodna zbog **međudjelovanja između susjednih , kemijski nevezanih, atoma .**

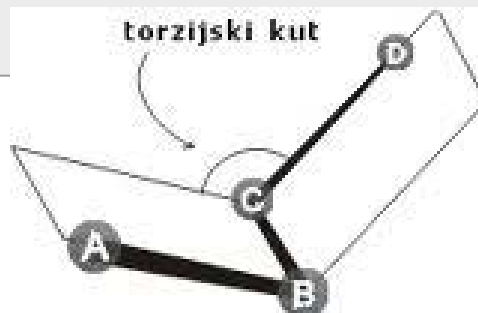
Zahvaljujući termičkom gibanju prostorni raspored atoma se kontinuirano mijenja.

Svakom položaju atoma odgovara određena **definirana vrijednost potencijalne energije** molekule a određena je svim vrstama interakcija (između atoma, elektrona, jezgre..)

Kada CH_3 skupina molekule etana rotira oko linije koja povezuje ugljikove atome mijenja se potencijalna energija U tj. $U=f(\varphi)$, gdje je φ kut rotacije (**torzijski kut, diedarski kut**).

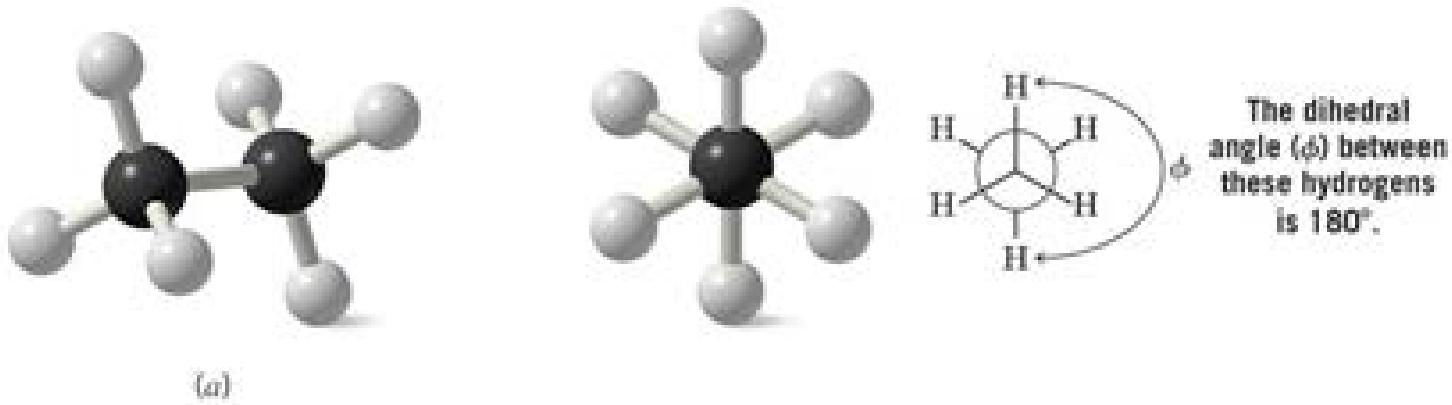


TORZIJSKI ili DIEDARSKI KUT -kut koji u lancu atoma A–B–C–D čine dvije ravnine od kojih jednu čine atomi A, B i C, a drugu atomi B, C i D



Torzijski kut između atoma A i D je pozitivan ako se veza A–B okreće u smjeru kazaljke na satu za manje od 180° prema vezi D–C. Torzijski kut između atoma A i D je negativan ako se veza A–B rotira u smjeru suprotnome kretanju kazaljki na satu za manje od 180° prema vezi D–C. Postoje četiri područja torzijskih kuteva i to sinperiplanarno (između 0° i $\pm 30^\circ$), sinklinalno (između 30° i 90° i između -30° i -90°), antiklinalno (između 90° i 150° i između -90° i -150°) i antiperiplanarno (između $\pm 150^\circ$ i 180°).

Pretpostavimo da su atomi u molekuli etana poredani kako prikazuje slika (a) i da je potencijalna energija molekule U_1 .



Nezasjenjena (antiperiplanarna) konformacija
(engl. staggered)

Pretpostavimo novi raspored koji se maksimalno razlikuje od prethodnog: CH_3 skupine moraju rotirati relativno jedna s obzirom na drugu za 60° . Potencijalna energija koja odgovara tom novom rasporedu jednaka je U_2 .

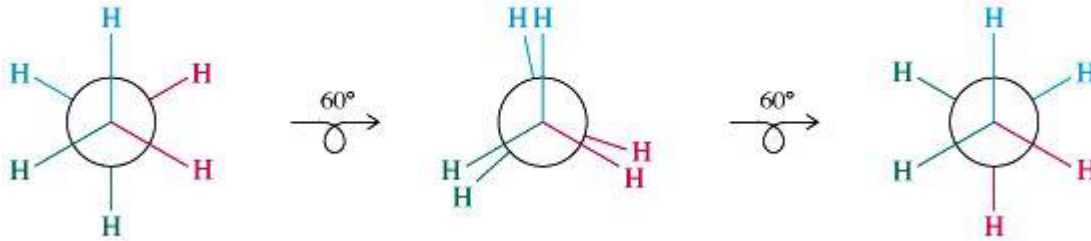


The dihedral angle (ϕ) between these hydrogens is 0° .

(b)

Zasjenjena (sinperiplanarna) konformacija
(engl. eclipsed)

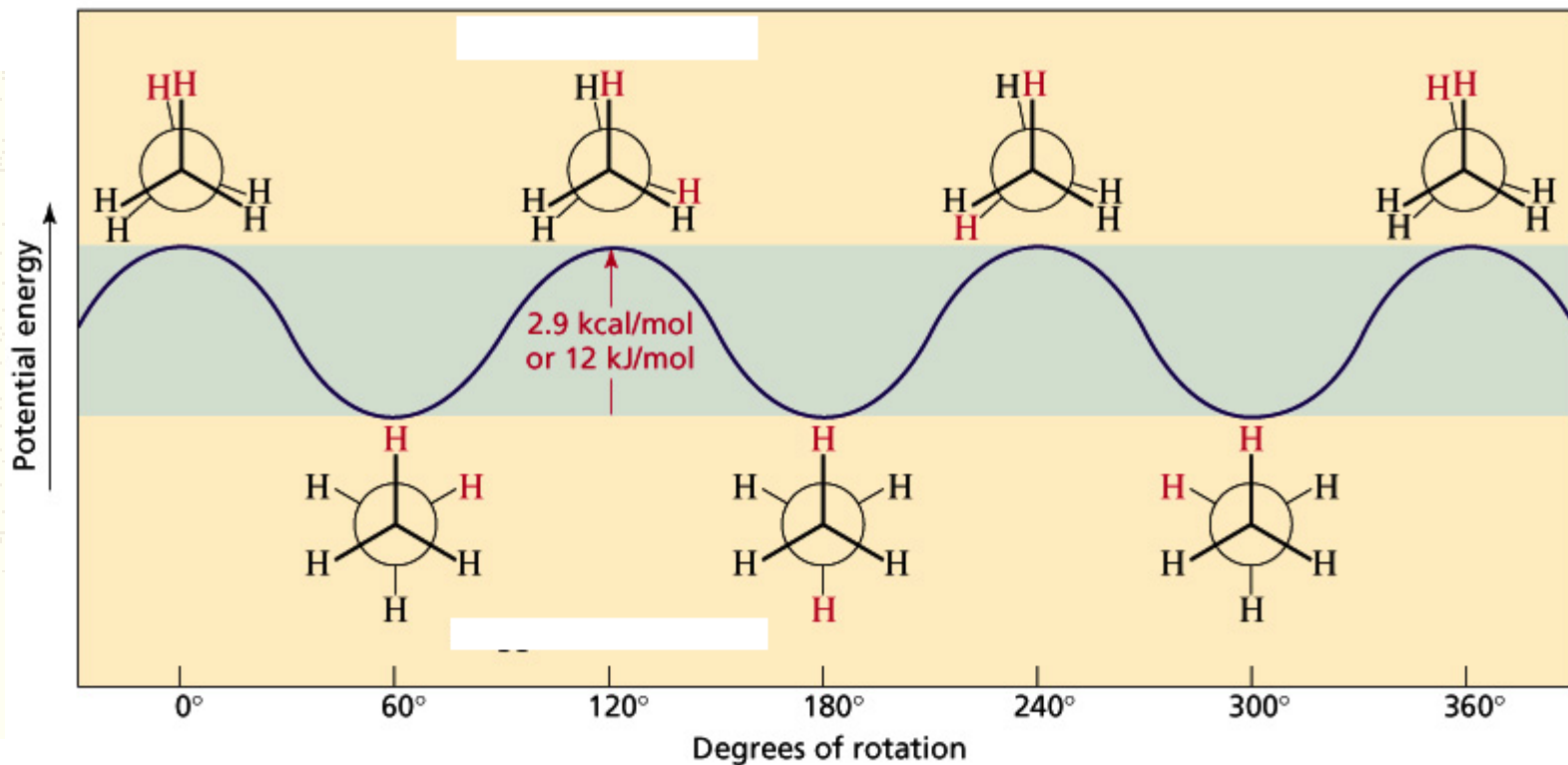
Ako CH_3 skupine ponovno rotiraju za 60° prostorni raspored jednak je onom prikazanom na slici (a).



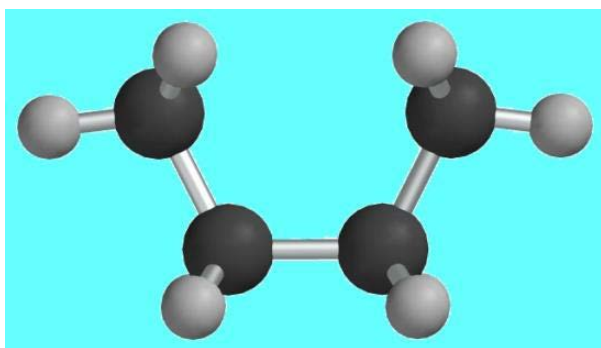
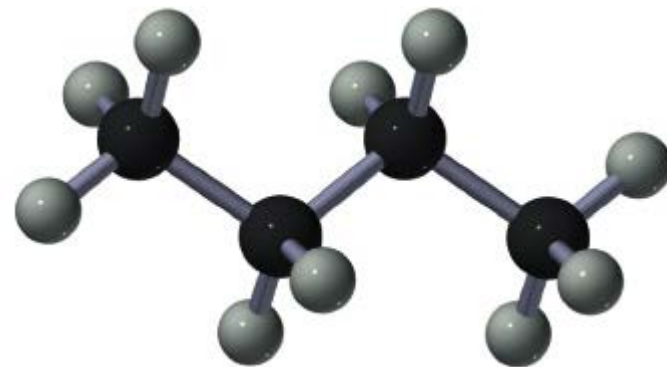
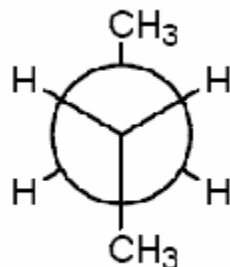
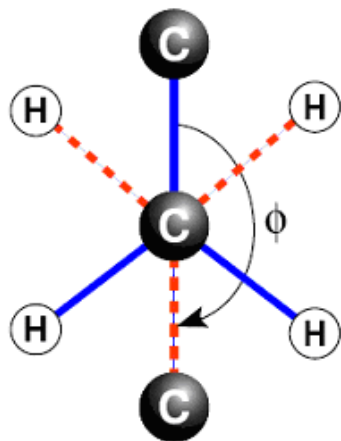
Različiti **položaji** jedne metilne skupine relativno prema drugoj **energijski nisu ekvivalentni** ($U_1 \neq U_2$) .

Najnepovoljniji položaj je upravo onaj prikazan na slici (b) kad su atomi vodika dviju metilnih skupina smješteni točno jedan ispod drugoga. U tom slučaju **odbojne sile** između njih nastoje vratiti atome u njihov **energijski najpovoljniji** , stabilni položaj prikazan na slici (a)

Uz pretpostavku da je potencijalna energija molekule s razmještajem atoma prikazanim na slici (a) jednaka nuli potencijalna energija koja odgovara modelu prikazanom na slici (b) bit će maksimalna.

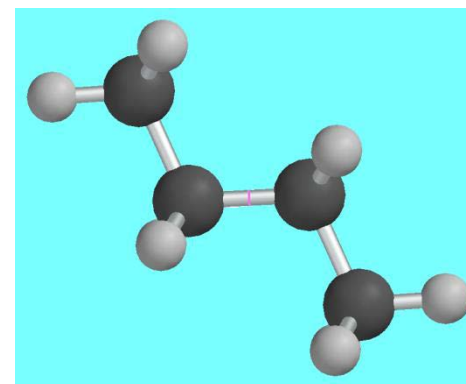


Ovisnost U vs. ϕ za molekule niže simetrije (u usporedbi s etanom) kao što je npr. **n-butan** ili dikloroetan je još kompleksnija.



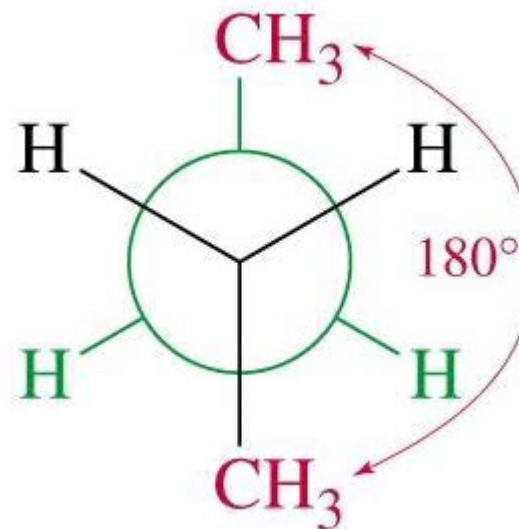
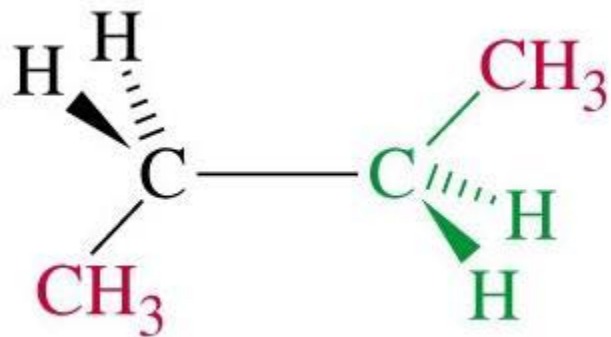
zasjenjena konformacija

*rotacija oko
C2-C3 veze*

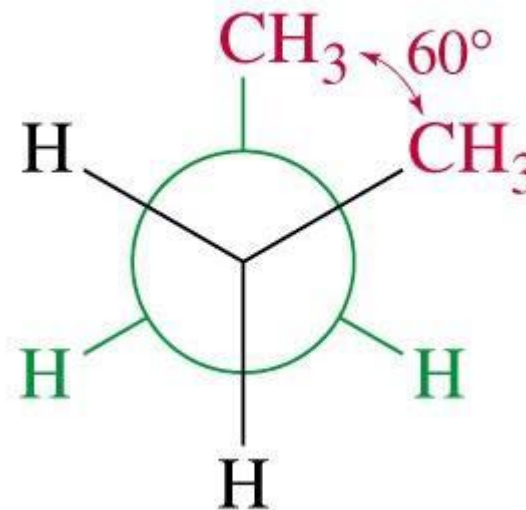
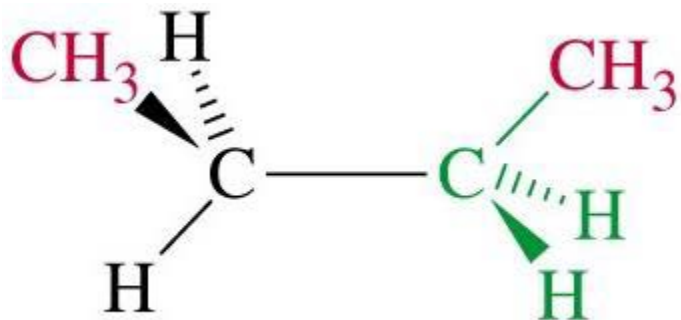


nezasjenjena konformacija

Nemaju sve nezasjenjene konformacije istu energiju!



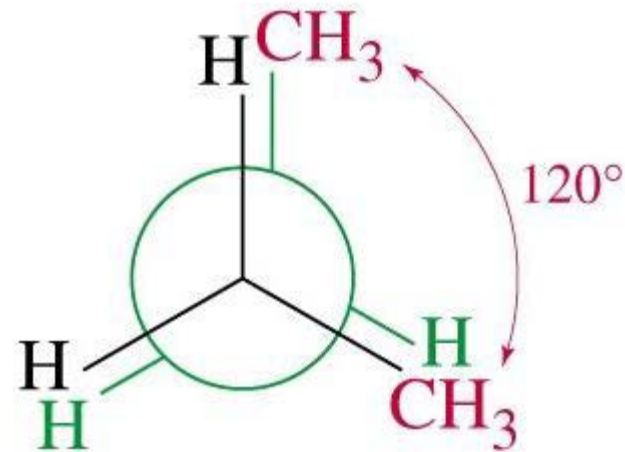
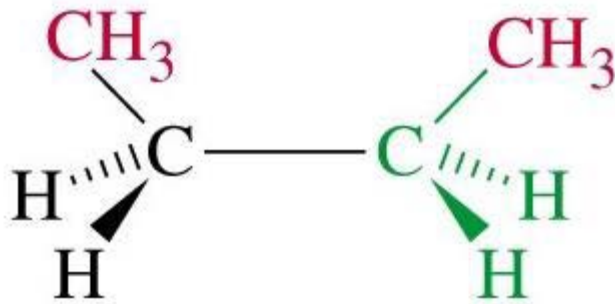
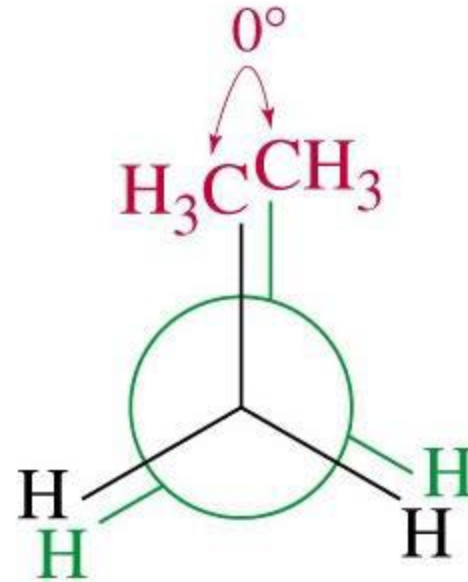
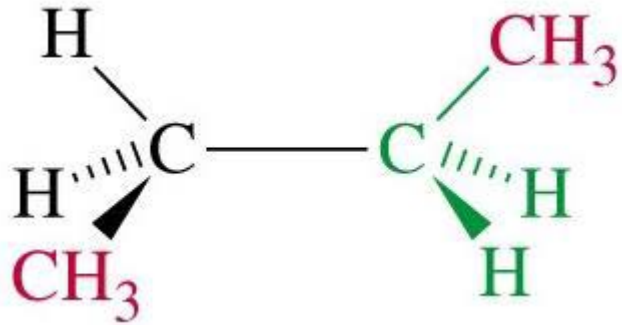
„Trans” konformacija



Kosa („Gauche”) konformacija

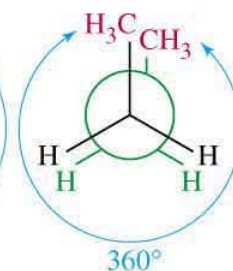
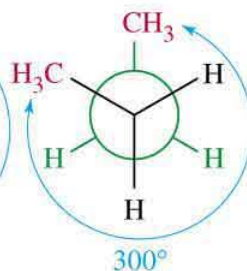
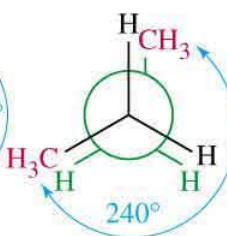
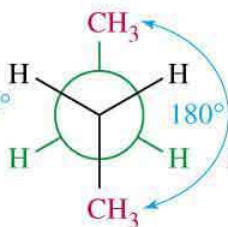
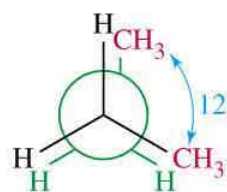
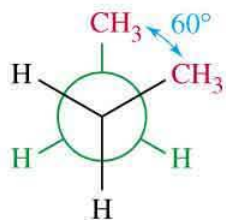
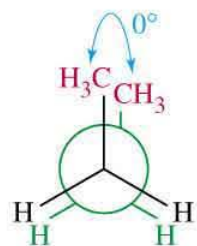
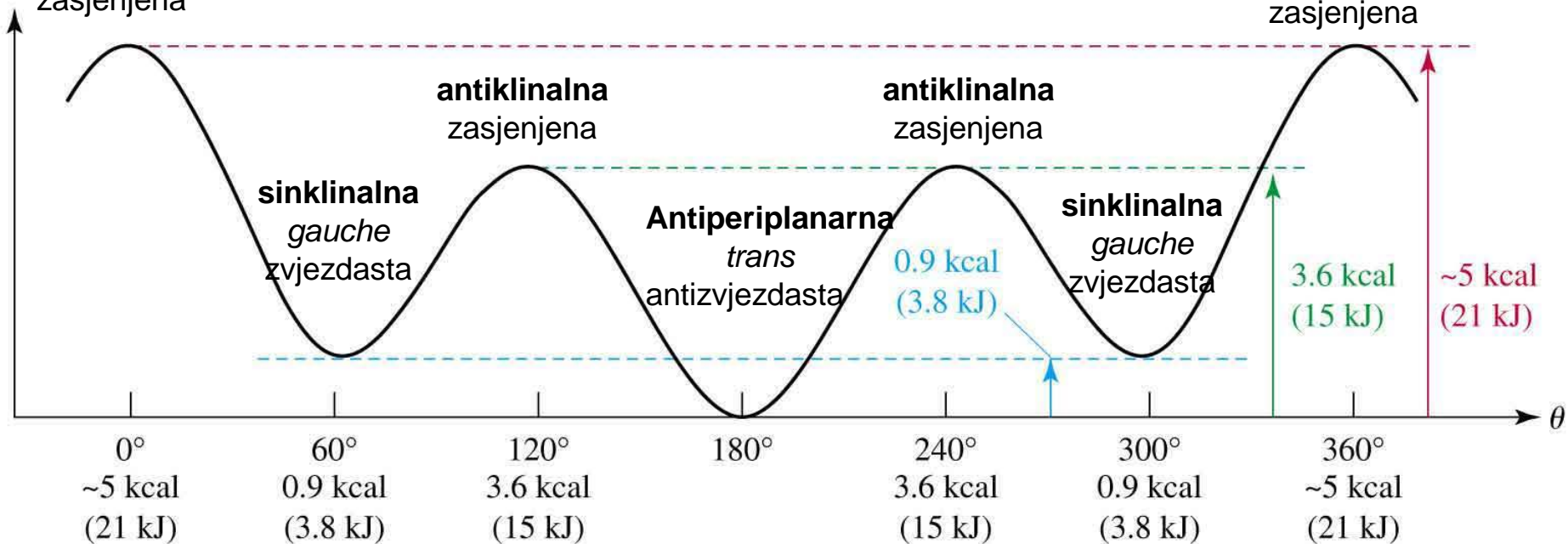
Nemaju sve zasjenjene konformacije istu energiju!

Metilne skupine zasjenjene, najveće steričke smetnje (i U)



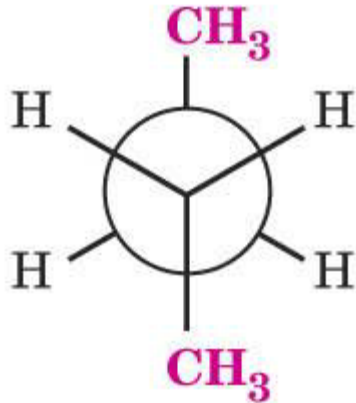
sinperiplanarna
zasjenjena

sinperiplanarna
zasjenjena

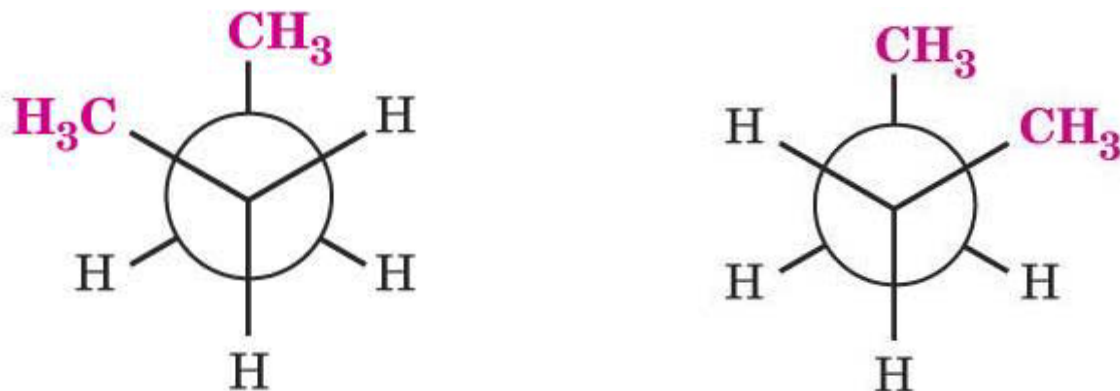


Krivulja ima **tri minimuma** koji odgovaraju kutovima $\varphi=60, 180$ i 300° ali “dubina” minimuma nije jednaka.

Najveći minimum odgovara “**trans**” položaju.



Druga dva minimuma odgovaraju “gauche” položaju koji nastaju iz trans položaja rotacijom metilnih skupina za 120° i zrcalne su slike jedan od drugog.



Energije dvaju “gauche” položaja su jednake i veće za oko **3,8 kJ/mol** od energije “trans” položaja.

Energija potrebna za prijelaz molekule iz položaja s minimalnom potencijalnom energijom u onaj s maksimalnom vrijednošću naziva se “**potencijal rotacijske barijere**”.

U normalnim uvjetima molekule nastoje prijeći iz energijski najnepovoljnijeg položaja u energijski najpovoljniji položaj.

Rotacija iz najpovoljnije pozicije u najnepovoljniju moguća je samo ako **kinetička energija** molekule prijeđe (nadvisi) barijeru potencijalne energije.

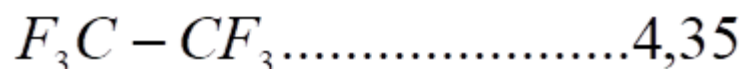
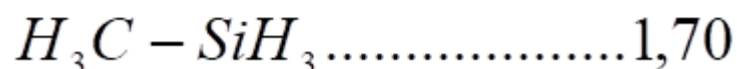
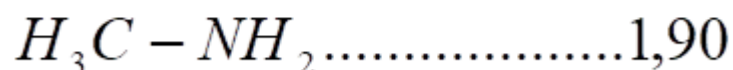
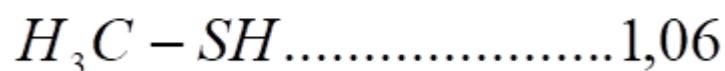
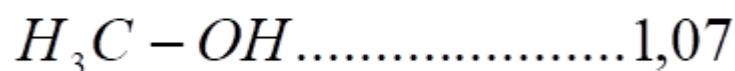
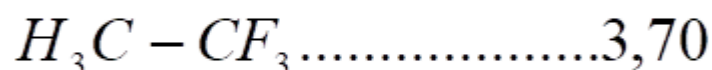
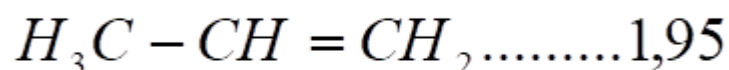
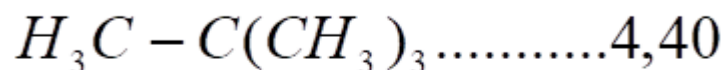
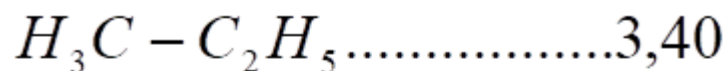
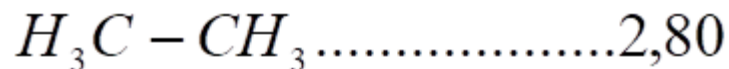
Ako je «opskrba» kinetičkom energijom mala molekulske skupine ne mogu prijeći iz položaja s minimalnom potencijalnom energijom. U tom slučaju ne dolazi do rotacije i molekulske skupine samo **vibriraju** oko položaja s minimalnom energijom. Taj fenomen je poznat pod nazivom **ograničena ili spriječena (usporena) unutarnja rotacija**.

Do ograničene rotacije individualnih skupina može doći ne samo oko uobičajenih C-C veza već i oko C-O, O-N, Si-O i drugih veza.

Rotacijska barijera obično ovisi o interakcijama između atoma koji nisu međusobno kemijski povezani ali su vezani na atome oko čije veze dolazi do rotacije.

Visina barijere potencijalne energije U_o izračunata je iz termodinamičkih svojstava idealnih plinova, tj. za izolirane molekule.

$U_o, (kcal / mol)$



Izračunate vrijednosti ukazuju da je barijera koja sprječava rotaciju većine organskih spojeva u rasponu od **1 do 4.5 kcal/mol**.

Energijska barijera molekule etana je relativno niska i kinetička energija te molekule **pri sobnoj temperaturi** je dovoljna za **slobodnu rotaciju**. Zato je etan u stvari smjesa molekula čiji atomi zauzimaju različite položaje u prostoru.

Prijelaz iz jednog položaja u drugi događa se približno **10^{10}** puta u sekundi pa je praktički nemoguće odvojiti molekule etana s različitim položajima atoma. Da ovi različiti položaji zaista postoje može se pokazati spektroskopskim tehnikama.

Energijska barijera raste s povećanjem broja CH₃ skupina u molekuli.

Energijske barijere se smanjuju ako postoji dvostruka veza do uobičajene veze oko koje dolazi do rotacije (npr. usporedi **propan** i **propen**).

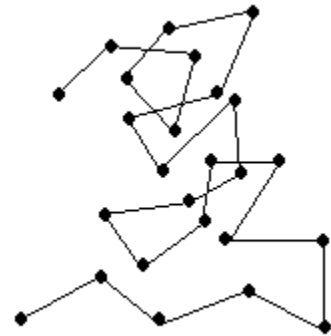
Energijske barijere za rotaciju oko C-O, C-S i C-Si veze su razmjerno male.

Unutarnja rotacija u makromolekulama

Model slobodno povezanog lanca

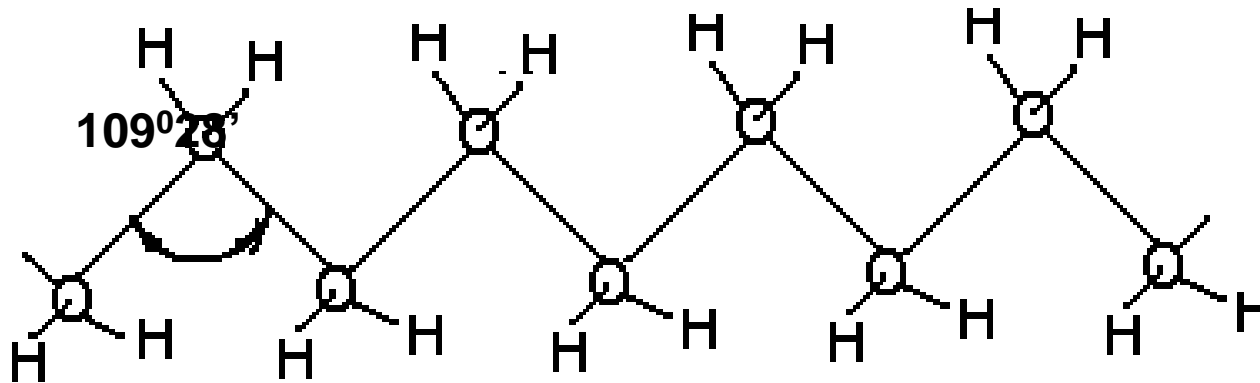
Kuhn, Mark, Guth

Zamislamo jedan **izolirani polimerni lanac** čiji ugljikovi atomi su povezani samo σ vezama. Pretpostavimo da **valentni kutovi** lanca **nisu fiksni** i da sve jedinice **slobodno rotiraju** oko σ veza.



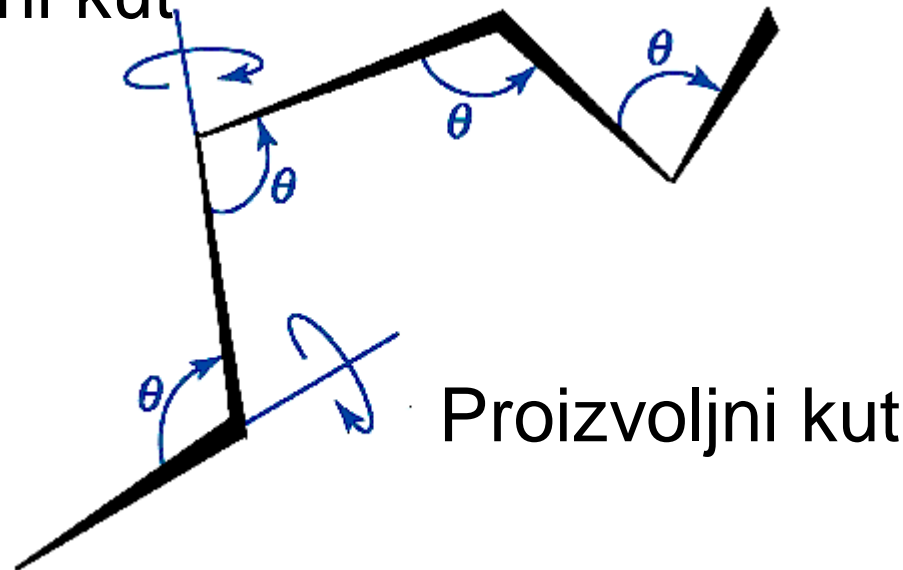
Očito, jedinice “slobodno povezanog lanca” mogu se orijentirati po volji, **lanac se može naći u bilo kojoj konformaciji** -potpuno je **fleksibilan**.

Valentni kutevi **realnog polimernog lanca** imaju definirane vrijednosti i tijekom rotacije jedinica lanca mogu se samo neznatno mijenjati.



U lancu s određenim (fiksним) valentnim kutom pozicija svake sljedeće jedinice ovisi o onoj prethodnoj.

Proizvoljni kut



Prema tome, čak i uz slobodnu rotaciju takav lanac podrazumijeva **manji broj konformacija od “slobodno povezanog lanca”**

Unutarnja rotacija u polimernim molekulama ometana je i interakcijama (međudjelovanjima) između atoma koji nisu kemijski vezani.

To mogu biti interakcije između atoma istog lanca (**intramolekularne interakcije**, **unutarmolekulska međudjelovanja**) ili između atoma koji pripadaju jedinicama susjednih lanaca (**intermolekularne interakcije**)

Obično se ove dvije vrste interakcija dijele na:

-ionske

-orijentacijske

-deformacijske

-disperzijske

Elektrostatske
interakcije

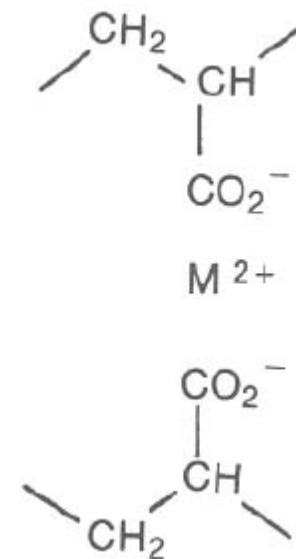
Van der Waalsove interakcije

Ionske interakcije - elektrostatska privlačenja ili odbijanja između nabijenih čestica

Energija ionskih interakcija **obrnuto je proporcionalna kvadratu udaljenosti između iona** ($\sim 1/r^2$)

Do ionskih interakcija dolazi i pri relativno velikim udaljenostima pa ih ubrajamo u sile **dugog dosega** (engl. “long-range forces”).

Npr. Polimeri koji sadrže karboksilnu skupinu



Orijentacijske (dipol-dipol, Keesom-ove) interakcije -interakcije između nenabijenih molekula **dipolne** strukture

Energija interakcija je dana jednažbom:

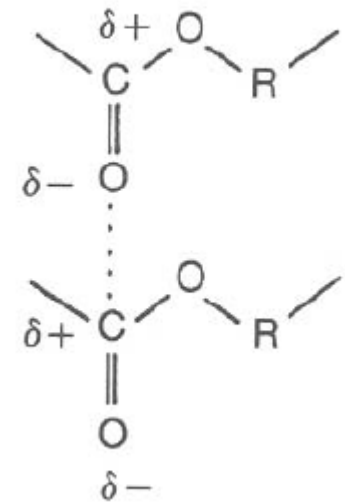
privlačenje

$$U_{or} = -\frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 kTr^6}$$

μ -dipolni moment polarne molekule

k -Boltzmannova konstanta

r -udaljenost između molekula



U poliesterima

Deformacijske interakcije (dipol-inducirani dipol interakcije, Debye-ove interakcije)-interakcije između polarne i nepolarne molekule koja je polarizirana u polju dipola .

(Polarizacija se sastoji od “pomaka” elektrona u nepolarnim molekulama uslijed čega nastaje tzv. inducirani dipol.)

Energija interakcija je dana jednađbom:

$$U_{def} = -\frac{2}{r^6} \mu^2 \alpha$$

α -polarizabilnost nepolarne molekule

Za razliku od ionskih, **orijentacijske i deformacijske interakcije javljaju se na malim udaljenostima** (njihova energija je obrnuto proporcionalna r^6)-sile kratkog dosega(**engl. “short-range forces”**)

Disperzijske interakcije (Londonove, inducirani dipol-inducirani dipol)-mogu postojati između bilo kojih molekula, bilo da su one polarne ili nepolarne

“Porijeklo” disperzijskih sila objašnjen je zakonima kvantne mehanike.

Prema kvantnoj teoriji svaka čestica oscilira oko ravnotežnog položaja. Jezgra oscilira obzirom na svoj elektronski oblak - dolazi do **trenutačne nesimetrične raspodjele pozitivnog i negativnog naboja** - nastaje kratkotrajni promjenjiv dipol.

Energija ovog tipa interakcije je dana jednažbom

$$U_{disp} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{r^6} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2$$

I_1 i I_2 su ionizacijski potencijali molekula

Disperzijske sile su **sile kratkog dosega** -
efektivne na udaljenostima 3-4 Å

Disperzijske sile su **najslabije** od svih međumolekulskih sila, prisutne su u svim polimerima.

Jedine sile koje postoje u nepolarnim polimerima
(kao što je npr. polietilen)

Kao što slijedi iz prethodnih jednadžbi **jedina vrsta interakcija koja ovisi o temperaturi su orijentacijske (dipol-dipol) interakcije.**

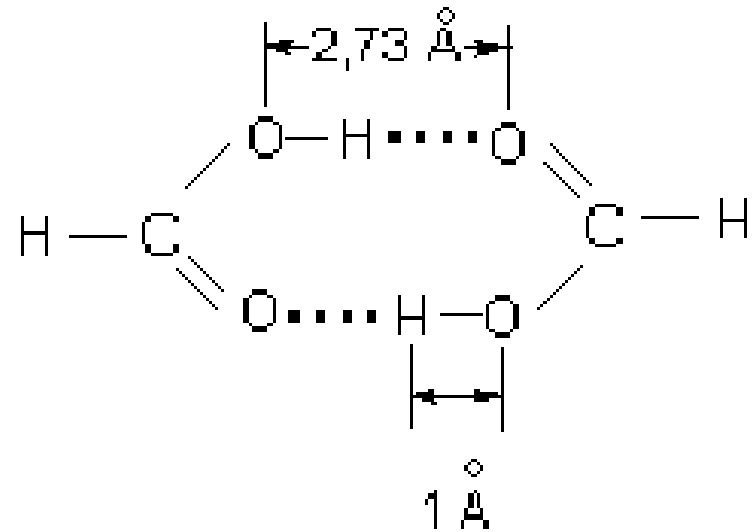
(povećanjem temperature **toplinsko gibanje narušava orijentaciju dipola** i apsolutna vrijednost energije se smanjuje –kod beskonačno visokih temperatura U postaje nula)

$$U_{or} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6}$$

Vodikova veza

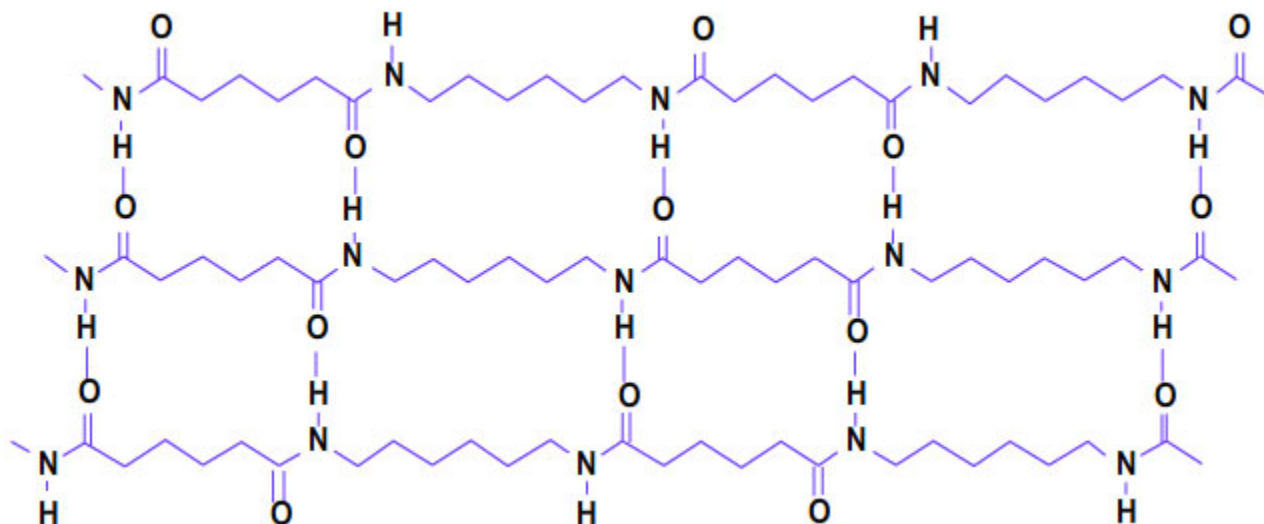
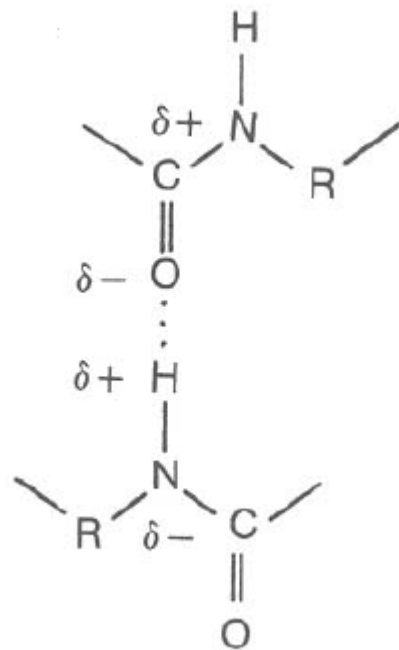
Veza između **dipolnih** molekula “preko vodika”

Ako je vodikov atom kemijski vezan na **elektronegativni atom** (O,N) i ako su molekule dovoljno blizu (tako da je moguć transfer protona) proton privlače oba atoma.

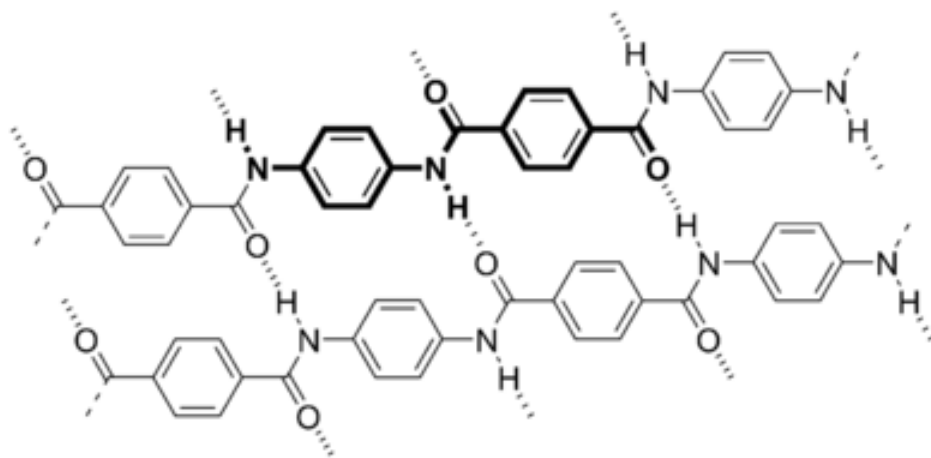


Skupine: -OH; -COOH; -NHCO-.....

U poliamidima:



Kevlar (aromatski poliamid, aramid)



Intramolekularne interakcije (unutarmolekulska međudjelovanja)

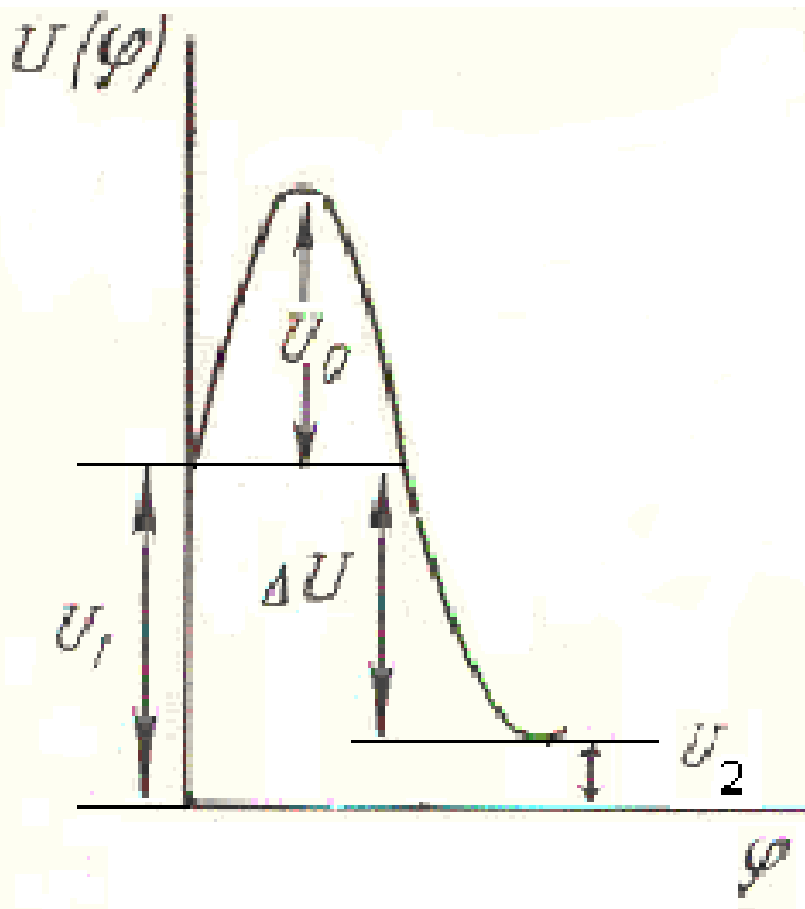
Interakcije na male udaljenosti -između atoma i skupina susjednih jedinica

Interakcije na velike udaljenosti -između atoma i skupina jedinica polimernog lanca koje su udaljene jedne od drugih

(dolaze do izražaja kad dugački polimerni lanac poprimi **oblik “klupka”** -jedinice lanca koje su međusobno udaljene mogu doći blizu jedne drugima što može izazvati ili privlačenja ili odbijanja između njih)

Za svaku polimernu molekulu mogli bi prikazati ovisnost U o φ koja je slična onoj za niskomolekulne tvari -krivulje imaju kompleksni oblik s nekoliko minimuma

Ako je jedna pozicija jedinice lanca karakterizirana potencijalnom energijom U_1 a druga (koju jedinica može postići uslijed termičkog gibanja) energijom U_2 energija prijelaza iz jedne u drugu poziciju jednaka je razlici energija



$$\Delta U = U_2 - U_1$$

↓
Određuje fleksibilnost polimernog lanca pri termodinamičkoj ravnoteži-

TERMODINAMIČKA FLEKSIBILNOST

Termodinamička fleksibilnost lanca govori o sposobnosti konformacijskih transformacija lanca.

Međutim, važna je i **brzina prijelaza** iz jedne pozicije u drugu

Brzina konformacijskih transformacija ovisi o omjeru **barijere potencijalne energije U_0** i energije vanjskih utjecaja (termičko gibanje, mehaničke i druge sile..)

Što je **viša vrijednost U_0** , jedinice će sporije rotirati, **manja** će biti **fleksibilnost** polimernog lanca.

Fleksibilnost polimernog lanca određena vrijednošću U_0 naziva se **KINETIČKA FLEKSIBILNOST**

Termodinamička i kinetička fleksibilnost ne moraju se nužno podudarati: u lancu s visokom termodinamičkom fleksibilnošću brzina rotacije jedinica lanca ne mora biti velika tj. lanac se može ponašati kao kruti lanac.

Do rotacije jedinica lanca i njihovog prijelaza iz poretka koji odgovara jednom energijskom minimumu u poredak koji odgovara drugom energijskom minimumu može doći samo ako se dovede **energija**. Čak ni tada nisu “dozvoljene” sve moguće pozicije u prostoru nego samo one koje dozvoljavaju prisutne interakcije.

ZBOG INTRAMOLEKULARNIH INTERAKCIJA REALNI POLIMERNI LANAC PRETPOSTAVLJA MANJI BROJ KONFORMACIJA OD “SLOBODNO POVEZANOG LANCA”.