

STATISTIČNI MODELI POLIMERNIH VERIG

DOROTEJA LIPOVEC

Faculty of Science
KU Leuven

Polimeri so zelo velike molekule, sestavljene iz monomerov, ki so manjše, ponavljajoče se enote. Zaradi svojih raznolikih lastnosti imajo velik nabor možnosti uporabe (npr. v adhezivih, embalažah, pnevmatikah, ...) in hkrati velik potencial za razvoj novih materialov za nove aplikacije. Za razvoj novih (uporabnih) polimerov pa je potrebno dobro poznavanje in razumevanje njihovih lastnosti.

Za napovedovanje lastnosti in obnašanja polimernih verig se uporabljajo statistični modeli. Članek najprej obravnava nekaj preprostih statističnih modelov polimernih verig, iz katerih lahko izračunamo dolžino od konca do konca ter giracijski radij polimernih verig. Vsem obravnavanim modelom je skupno to, da lahko več kot en monomer zasede isto mesto v prostoru, kar v realnih verigah ni mogoče. V realnih polimerih pride do nekovalentnih interakcij med delci, kar upoštevatva model izključenega volumna ter Floryjev model.

STATISTICAL MODELS OF POLYMER CHAINS

Polymers are large molecules, composed of small repeating units called monomers. Versatile properties enable varied uses of polymers (e.g. in adhesives, packaging and tires), as well as make the polymers potential novel materials for new applications. However, for the development of novel (and useful) polymers, a good understanding of their properties is needed.

Statistical models are used for the prediction of properties and behaviour of polymer chains. The article first discusses some simpler ideal polymer chain statistical models, which are used to calculate the end-to-end distance and radius of gyration. All models in the article allow more than one monomer to occupy the same position in space. Non-covalent interactions between particles in real polymer chains are considered in the excluded volume model and the Flory model.

1. Uvod

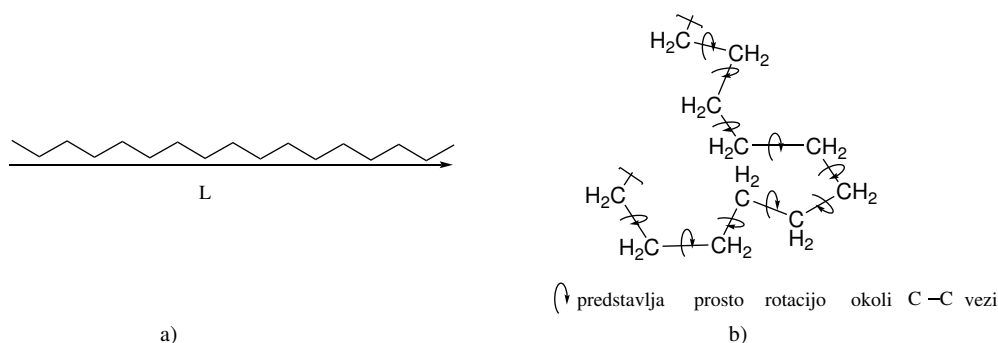
Polimeri so velike molekule sestavljene iz majhnih, enostavnejših enot (monomerov). Polimeri nastanejo s kemijskimi reakcijami med monomernimi enotami, kjer se le-te med seboj povežejo s kovalentnimi vezmi; ta proces se imenuje polimerizacija. Ker so polimeri velike molekule, imajo tudi zelo raznoliko strukturo, kar vodi do različnih fizikalnih in kemijskih lastnosti. Prav zaradi širokega spektra lastnosti imajo pomembno vlogo v vsakdanjem življenju. Primeri naravnih polimerov so na primer DNK (deoksiribonukleinska kislina) in proteini, ki imajo pomembno vlogo pri strukturi in delovanju organizmov, ter kavčuk, ki se uporablja za izdelovanje gume, iz katere so pnevmatike. Poleg naravnih poznamo tudi sintetične polimere, kot so polistiren, ki se uporablja za izdelavo plastike ter stiroporja, najlon, neopren in polietilen.

Materiali, zgrajeni iz zelo dolgih molekul, imajo drugačne lastnosti od materialov, zgrajenih iz majhnih molekul; ponavadi so prožni (kot je guma) in jih lahko oblikujemo v vlakna ali tanke filme. Za preučevanje fizikalnih lastnosti snovi se obravnava sisteme velikega števila atomov oziroma molekul s statistično mehaniko. Polimeri pa so tako velike molekule, da je potrebno uporabljati statistično mehaniko že za izračun lastnosti posamične molekule [1].

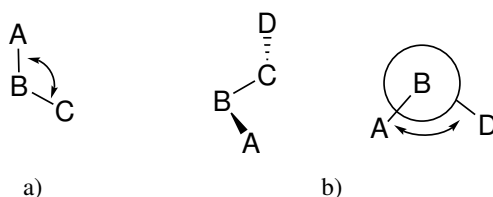
Za preučevanje lastnosti polimerov s statistično mehaniko se uporabljajo različni teoretični modeli polimerov. Dobro izhodišče za izdelavo teh modelov so idealne verige, kjer ni interakcij med monomeri, ki so med sabo ločeni z dvema ali več kovalentnimi vezmi.

2. Konformacije idealnih verig

Ključna lastnost polimerne verige je njena dolžina. Konturna dolžina polimera L je najdaljša možna razdalja od konca do konca verige. Predstavlja torej dolžino maksimalno iztegnjene verige (Slika



Slika 1. a) Prikaz konturne dolžine L na primeru polietilena. b) Struktura polietilena s prikazano prosto rotacijo okoli C-C vezi.



Slika 2. a) Kot med vezmi. b) Torzijski kot.

1a). V molekulah pa imamo prosto rotacijo okoli vezi med dvema atomoma, kot je npr. v molekuli polietilena med dvema ogljikovima atomoma (Slika 1b). Zaradi proste rotacije okoli vezi lahko polimeri zavzamejo različne konformacije oziroma mikrostanja.

S spremembo konformacij polimerne verige pa se spreminja tudi dolžina le-te, zato za podajanje dolžine polimera podatek o konturni dolžini ni dovolj. Dolžine polimera torej ne moremo opisati samo z eno vrednostjo, ampak le-to opišemo z verjetnostno gostoto dolžine, ki jih ima lahko posamična veriga. Poznamo različne teoretične modele, ki za opisovanje lastnosti polimerov uporabljajo statistično mehaniko. Modelom idealnih polimernih verig, ki jih obravnava besedilo, je skupno to, da lahko pride prekrivanja različnih monomerov v polimeru. Razlikujejo pa se v dovoljenih vrednostih torzijskih kotov ter kotov med vezmi (Slika 2).

2.1 Dolžina polimerne verige

Dolžina polimerne verige se ponavadi podaja z razdaljo od konca do konca verige \mathbf{R}_n , ki je enaka vsoti vektorjev, ki predstavljajo vezi \mathbf{r}_i :

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i,$$

kjer je n število vezi med monomeri ($n + 1$ je potemtakem število monomerov v polimeru). Za idealne polimere bo povprečna \mathbf{R}_n enaka nič. Če en konec polimerne verige pritrdimo v poljubno točko v prostoru, je verjetnost, da se bo veriga nahajala konformaciji, ki ji v prostoru pripišemo dolžino \mathbf{R} vedno enaka verjetnosti, da se bo nahajala v konformaciji, ki ji pripišemo dolžino $-\mathbf{R}$.

Prav zato se za podajanje dolžine polimernih verig pogosteje uporablja koren srednjega kvadrata odmika $\langle \mathbf{R}^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$. S kvadriranjem se znebimo negativnih predznakov; \mathbf{R}^2 bo vedno pozitivna vrednost.

2.2 Giracijski radij linearne polimerne verige

Koren srednjega kvadrata odmika $\langle \mathbf{R}_n^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ zadostuje za opis velikosti linearnih verig. Do težav pa pride pri razvejanih polimerih, ki imajo preveč koncev, ali pa polimerih v obliki obročev, ki sploh

nimajo konca. Za opis velikosti polimerov zato uporabljamo tudi giracijski radij R_g (ang. *radius of gyration*), ki predstavlja povprečni kvadratni koren odmika posameznega monomera \mathbf{r}_i od težišča \mathbf{r}_t polimera. Zapišemo ga kot

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_t)^2.$$

Predpostavimo, da je \mathbf{r}_t enak povprečju pozicij vseh monomerov \mathbf{r}_j :

$$\mathbf{r}_t \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j.$$

Nadaljujemo lahko z izpeljavo:

$$\begin{aligned} R_g^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i^2 - 2\mathbf{r}_i \mathbf{r}_t + \mathbf{r}_t^2) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{r}_i^2 \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N 1 - 2\mathbf{r}_i \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j + \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

Zadnji člen v enačbi lahko zapišemo kot

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right)^2 = \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right)^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j.$$

To potem uporabimo v enačbi za izračun R_g , kjer upoštevamo, da se i in j lahko poljubno zamenjata:

$$\begin{aligned} R_g^2 &= \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_i^2 - \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j) \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2. \end{aligned}$$

Ker se ukvarjamo z molekulami, ki imajo več dovoljenih konformacij, R_g izrazimo kot povprečje dovoljenih vrednosti, kjer se vsak par \mathbf{r}_i in \mathbf{r}_j upošteva samo enkrat

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \rangle.$$

3. Matematikov idealni model

V matematikovem idealnem modelu točke predstavljajo monomere, le te pa so med seboj povezane z vektorji \mathbf{r}_i , ki predstavljajo vezi. Dolžina vezi je konstantna, vezi pa so med seboj naključno orientirane, kar pomeni, da so vsi torzijski koti med vezmi enako pogosti.

3.1 Naključni sprehod

Polimerno verigo si lahko predstavljamo kot naključni sprehod. Imamo $N + 1$ monomerov, ki so povezani z N vezmi oziroma vektorji dolžine l . Dolžino od enega do drugega konca verige izračunamo kot vsoto vektorjev:

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 + \dots = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i.$$

Zaradi naključne orientacije vektorjev v prostoru je povprečje vsot enako nič, zato obravnavamo kvadrat te razdalje

$$\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right\rangle.$$

Ta produkt lahko zapišemo kot vsoto, ki jo lahko razdelimo na vrstice, kjer je v vsaki vrstici zapisan skalarni produkt med določenim vektorjem \mathbf{r}_i z vsakim vektorjem \mathbf{r}_j . Dobimo vsoto:

$$\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \rangle = \begin{bmatrix} \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_N \\ + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_N \\ + \mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{r}_N \\ \vdots \\ + \mathbf{r}_N \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_N \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_N \cdot \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_N \cdot \mathbf{r}_N \end{bmatrix}.$$

Vemo, da bo $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle_{i \neq j} = 0$, ker je orientacija vektorjev naključna. Vsi nedagonalni elementi matrike bodo torej enaki nič. Diagonalni produkti vektorjev pa bodo enaki l^2 , ker gre za skalarno množenje vektorja s samim seboj. Vsota se okrajša v:

$$\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{R}^2 \rangle = \begin{bmatrix} l^2 + 0 + 0 + \cdots + 0 \\ + 0 + l^2 + 0 + \cdots + 0 \\ + 0 + 0 + l^2 + \cdots + 0 \\ \vdots \\ + 0 + 0 + 0 + \cdots + l^2 \end{bmatrix}.$$

Če seštejemo vse elemente matrike, dobimo

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nl^2.$$

S tem opišemo model FJC (ang. *Freely jointed chain*) [2].

3.2 \mathbf{R}_g idealne linearne verige

Za izračun \mathbf{R}_g linearne verige lahko namesto vsot v enačbi uporabimo integral po dolžini verige, kjer točkaste monomere i in j zamenjamo z zveznima koordinatama u in v :

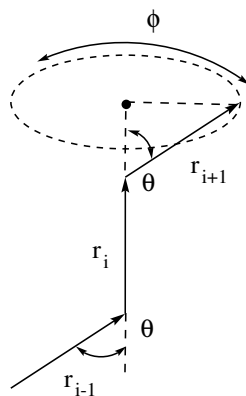
$$\sum_{i=1}^N \rightarrow \int_0^N du \quad \text{in} \quad \sum_{j=1}^N \rightarrow \int_0^N dv \\ \langle \mathbf{R}_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \int_0^N \int_u^N \langle (\mathbf{r}_u - \mathbf{r}_v)^2 \rangle dv du.$$

Razdaljo $\langle (\mathbf{r}_u - \mathbf{r}_v)^2 \rangle$ si lahko predstavljamo kot razdaljo med dvema monomeroma in jo lahko zapišemo kot $(v-u)l^2$. Upoštevamo še nove spremenljivke $v' \equiv v-u$ in $u' \equiv N-u$. Enačbo lahko ponovno zapišemo kot

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}_g^2 \rangle &= \frac{l^2}{N^2} \int_0^N \int_u^N (v-u) dv du = \frac{l^2}{N^2} \int_0^N \int_u^{N-u} v' dv' du \\ &= \frac{l^2}{N^2} \int_0^N \frac{(N-u)^2}{2} du = \frac{l^2}{2N^2} \int_0^N (u')^2 du' = \frac{l^2}{2N^2} \frac{N^3}{3} = \frac{Nl^2}{6}. \end{aligned}$$

V enačbi lahko prepoznamo Nl^2 kot zapis za $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ in dobimo končno obliko

$$\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle = \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}{6}.$$



Slika 3. Prikaz modela FRC.

4. Kemikovi idealni modeli

Kemik še vedno zanemarja interakcije med monomeri, vključuje pa informacije o možnih kotih med vezmi.

4.1 Prosto vrtljiva veriga

Model prosto vrtljive verige (ang. *Freely rotating chain*, v nadaljevanju FRC) predpostavi, da so dolžine vezi ter koti med vezmi θ konstantni, vsi torzijski koti ϕ ($-\pi < \phi_i \leq \pi$) pa so enako verjetni (Slika 3). Za izračun povprečnega korena kvadrata vektorja od konca do konca moramo torej poiskati korelacijo med vektorji, ki predstavljajo vezi:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle.$$

Če privzamemo, da je kot med vezmi θ konstanten, dobimo:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} \rangle &= l^2 (-\cos \theta) \\ \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+2} \rangle &= l^2 (-\cos \theta)^2 \\ \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+3} \rangle &= l^2 (-\cos \theta)^3 \dots \end{aligned}$$

Kar lahko splošno zapišemo kot:

$$\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = l^2 (-\cos \theta)^{|j-i|}.$$

Model FRC lahko torej zapišemo kot vsoto:

$$\langle \mathbf{R} \cdot \mathbf{R} \rangle = l^2 \begin{bmatrix} 1 & + & (-\cos \theta) & + & \cos^2 \theta & + & \dots & + & (-\cos \theta)^{N-1} \\ + & (-\cos \theta) & + & 1 & + & (-\cos \theta) & + & \dots & + & (-\cos \theta)^{N-2} \\ + & \cos^2 \theta & + & (-\cos \theta) & + & 1 & + & \dots & + & (-\cos \theta)^{N-3} \\ & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \ddots & & \vdots \\ + & (-\cos \theta)^{N-1} & + & (-\cos \theta)^{N-2} & + & (-\cos \theta)^{N-3} & + & \dots & + & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}^2 \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^{i-1} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle + \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle + \sum_{j=i+1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle + l^2 \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^{i-1} (\cos \theta)^{i-j} + \sum_{j=i+1}^N (\cos \theta)^{j-i} \right) \\ &= Nl^2 + l^2 \sum_{i=1}^N \left(\sum_{k=1}^{i-1} (\cos \theta)^k + \sum_{k=1}^{N-1} (\cos \theta)^k \right). \end{aligned}$$

Vemo, da je $(\cos \theta)^{|j-i|}$ hitro padajoča funkcija, kadar se povečuje število vezi med monomeroma i in j . To lahko preverimo z enačbo:

$$(\cos \theta)^{|j-i|} = e^{|j-i| \ln(\cos \theta)} = e^{-\frac{|j-i|}{s_p}},$$

kjer $s_p = -\frac{1}{\ln \cos \theta}$. Ker se $(\cos \theta)^{|j-i|}$ približuje ničli, ko se več razdalja med vektorjema \mathbf{r}_i in \mathbf{r}_j , lahko kot približek uporabimo neskončno zaporedje:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \left(\sum_{k=1}^{i-1} (\cos \theta)^k + \sum_{k=1}^{N-1} (\cos \theta)^k \right) &\cong 2 \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k \theta = 2N \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k \theta \\ &= 2N \frac{\cos \theta}{1 - \cos \theta}. \end{aligned}$$

Rezultat lahko nato preuredimo in zapišemo kot:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right).$$

V tej enačbi lahko definiramo $\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$ kot karakteristično razmerje C_∞ . Pove nam koliko drugih monomerov v verigi 'čuti' izbrani monomer [3].

4.2 Model z okrnjeno rotacijo

Če upoštevamo, da rotacija okoli vsake vezi ni popolnoma prosta, ampak so nekatere konformacije energijsko ugodnejše, moramo v modelu upoštevati tudi torzijski kot ϕ . Tako dobimo model z okrnjeno rotacijo (ang. *Hindered rotation model*). Dolžine vezi ter koti med njimi so v tem modelu še vedno konstantni. Vsak torzijski kot v polimeru ima svoj torzijski potencial $U(\phi)$, ki je energijska razlika med le-tem in teoretičnim energijsko najugodnejšim torzijskim kotom, ki mu pripišemo $U(\phi) = 0$. Na Sliki 3 je prikazan odsek verige z najbolj ugodnim torzijskim kotom; vezi \mathbf{r}_{i-1} in \mathbf{r}_{i+1} sta najbolj možno oddaljena, zato je med njima najmanj neugodnih steričnih interakcij.

Pri tem modelu upoštevamo, da je verjetnost torzijskega kota ϕ sorazmerna Boltzmannovemu faktorju $\frac{e^{-U(\phi_i)}}{kT}$. Boltzmannov faktor je utežni faktor in predstavlja relativno verjetnost stanja i sistema z več stanji v ravnovesnem stanju pri temperaturi T . Različna stanja sistema i so v tem primeru različni torzijski koti ϕ . Z Boltzmannovim faktorjem poskrbimo, da so stanja oziroma koti, ki imajo višji torzijski potencial, manj verjetno zasedeni [4]. Torzijski koti ϕ niso več ekvivalentni. S tem ne velja več $\langle \cos \phi \rangle = 0$, zato novo pričakovano vrednost torzijskega kota izračunamo po enačbi (1).

$$\langle \cos \phi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \phi e^{-U(\phi)/kT} d\phi}{\int_0^{2\pi} e^{-U(\phi)/kT} d\phi} \quad (1)$$

Ob upoštevanju novih pogojev dobimo novo enačbo za razdaljo od konca do konca (2) in s tem tudi novo enačbo za karakteristično razmerje (3).

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle} \right) \quad (2)$$

$$C_\infty = \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle} \right) \quad (3)$$

Z uporabo Boltzmannovega faktorja smo uvedli odvisnost konformacije polimerne verige od temperature. Pri višjih temperaturah bo polimer imel dovolj visoko energijo, da lahko premaga energijske bariere, ki ovirajo rotacijo, zato bo manj tog [3].

5. Fizikova idealna veriga

Fizik je varčen, zato si želi modelirati polimerno verigo na način, ki mu bo prihranil največ časa pri izvajanju računalniških simulacij. To naredi tako, da spremeni dimenzije oziroma v tem primeru število monomerov polimera. Torej je fizikov idealni model variacija FJC, ki mu zmanjšamo število monomerov.

Število monomerov lahko zmanjšamo tako, da upoštevamo C_∞ kot število monomerov, ki jih občuti en sam. S tem lahko redefiniramo število monomerov v verigi tako, da združimo skupaj monomere, ki se med seboj 'čutijo', v nov monomer z dolžino

$$b = C_\infty l.$$

Novo število monomerov je potem

$$N_K = \frac{N}{C_\infty}.$$

Izpeljali smo Kuhnov model (po znanstveniku Hansu Kuhnu, ki je model razvil); en monomer dolžine b je Kuhnov monomer [2]. Povprečni kvadratni koren od enega do drugega konca verige lahko na novo zapišemo kot

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = N_K b^2 = N l^2 C_\infty.$$

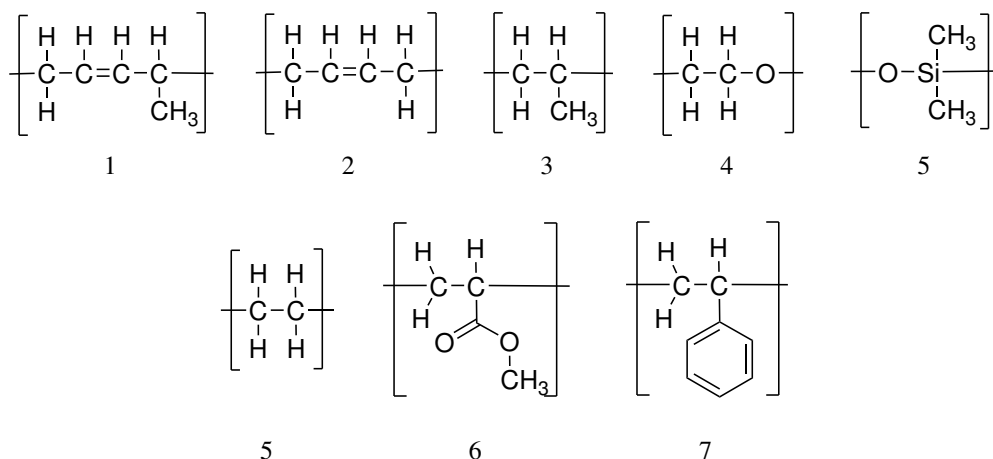
Karakteristično razmerje C_∞ nam da tudi podatek o togosti molekule; molekule z večjim C_∞ so bolj toge. To so ponavadi polimeri z večjimi stranskimi skupinami, ki zaradi steričnih interakcij ovirajo prosto rotacijo okoli C–C vezi. Izjema je polietilen, ki ima visok C_∞ , kljub temu, da nima stranskih skupin; do neugodnih steričnih interakcij pride zaradi kota med vezmi $\theta = 68^\circ$. V Tabeli 1 je zapisanih nekaj primerov karakterističnih razmerij ter Kuhnovih dolžin monomerov, strukture monomerov pa so prikazane na Sliki 4 [3].

	Polimer	Struktura monomera	C_∞	Kuhnova dolžina b [Å]
1	1,4-poliizopren	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3))-$	4.6	8.2
2	1,4-polibutadien	$-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)-$	5.3	9.6
3	polipropilen	$-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))-$	5.9	11
4	polietilen oksid	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$	6.7	11
5	polidimetil siloksan	$-(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)-$	6.8	13
6	polietilen	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$	7.4	14
7	polimetil metakrilat	$-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))-$	9.0	17
8	ataktični polistiren	$-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))-$	9.5	18

Tabela 1. Struktura, karakteristična razmerja in Kuhnove dolžine za nekatere polimere. Vir: [2].

6. Kramerjev teorem in razvejane verige

Do zdaj smo zaradi enostavnosti obravnavali samo linearne polimerne verige. Med polimerizacijo lahko pride do premestitev, ki spremenijo pozicijo reaktivnega mesta, tako, da se polimerna veriga ne daljša več na koncu, ampak raste od enega izmed atomov verigi. Tako namesto linearnih sintetiziramo razvejane polimere. Slika 5 prikazuje proces radikalske polimerizacije in razvejanja na primeru polietilena. Razvejani polimeri imajo drugačne lastnosti od linearnih; imajo nižja tališča,



Slika 4. Kemijske strukture monomernih enot polimerov iz Tabele 1.

manjše gostote in manjše natezne trdnosti. Gostoto razvejanosti in s tem tudi lastnosti polimerov lahko do neke mere nadzorujemo z izbiro reakcijskih pogojev.

Kramerjev teorem se uporablja za izračun porazdelitve radijev giracije v naključno razvejani polimerni verigi R_g . Imamo idealno polimerno verigo z N deli dolžine l , ki ima poljubno število razvejišč oziroma vej; nobena od teh vej pa ni zanka (se ne poveže ponovno s polimerno verigo) (Slika 6a). Giracijski radij R_g se izračuna po enačbi

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)^2 \rangle.$$

Vektor med monomeroma i in j ($\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$) lahko izrazimo z vsoto vektorjev vezi \mathbf{r}_k med tema monomeroma:

$$\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i = \sum_{k=i+1}^j \mathbf{r}_k.$$

Vsak tak odsek predstavlja linearno verigo. Ker obravnavamo idealno verigo brez korelacije med monomeri velja

$$\langle \mathbf{r}_k \mathbf{r}_{k'} \rangle = 0, \text{ če } k \neq k'.$$

Potem lahko koren srednjega kvadrata odmika med dvema poljubnima monomeroma zapišemo kot

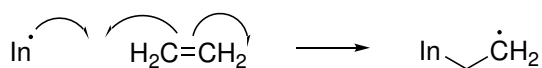
$$\langle (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)^2 \rangle = \sum_{k=i+1}^j \sum_{k'=i+1}^j \langle \mathbf{r}_k \mathbf{r}_{k'} \rangle = \sum_{k=i+1}^j (\mathbf{r}_k)^2.$$

Ker v polimerni verigi ni zank, je med dvema monomeroma možna samo ena povezava (linearna veriga). Vsak monomer z dolžino l , ki povezuje monomera i in j , prispeva $(\mathbf{r}_k)^2 = l^2$ k izračunu R_g . To pomeni, da je skupni prispevek med tema segmentoma enak številu monomerov med i in j množenim z \mathbf{r}_k .

Če si izberemo poljuben monomer k med monomeroma i in j , razdelimo polimer na dva dela: en del ima N_1 monomerov, drug pa $N - N_1$ monomerov. Monomer i pripada delu z N_1 , j pa pripada delu z $N - N_1$ monomeri (Slika 6b in 6c). To pomeni, da čez k teče $N_1(N - N_1)$ potencialnih linearnih verig, ki povezujejo i in j . S tem k prispeva $N_1(k)[N - N_1(k)]l^2$ k R_g . R_g lahko zapišemo:

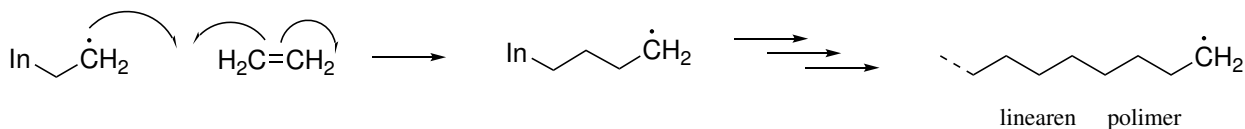
$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{l^2}{N^2} \sum_{k=1}^N N_1(k)[N - N_1(k)].$$

Iniciacija

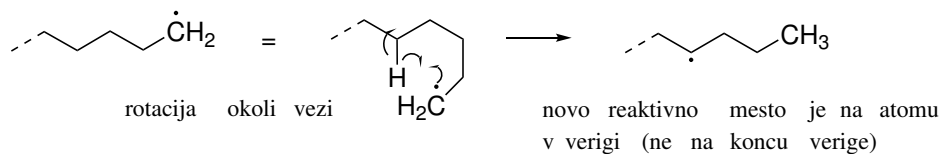


In = iniciator

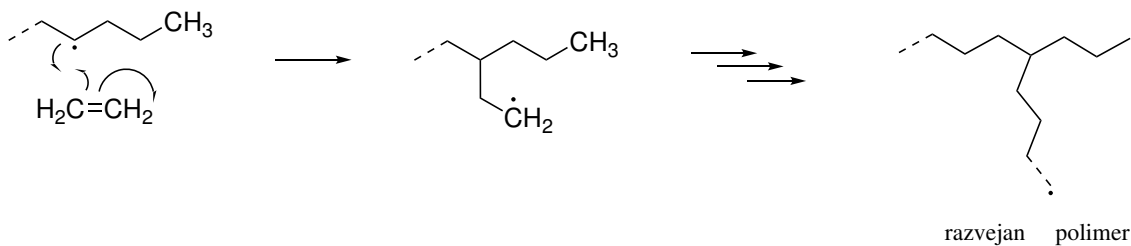
Propagacija



Premestitev



Propagacija stranske verige



Slika 5. Prikaz sinteze in razvejanja polietilena z radikalsko polimerizacijo.

Povprečna vrednost produkta $N_1(N - N_1)$ je

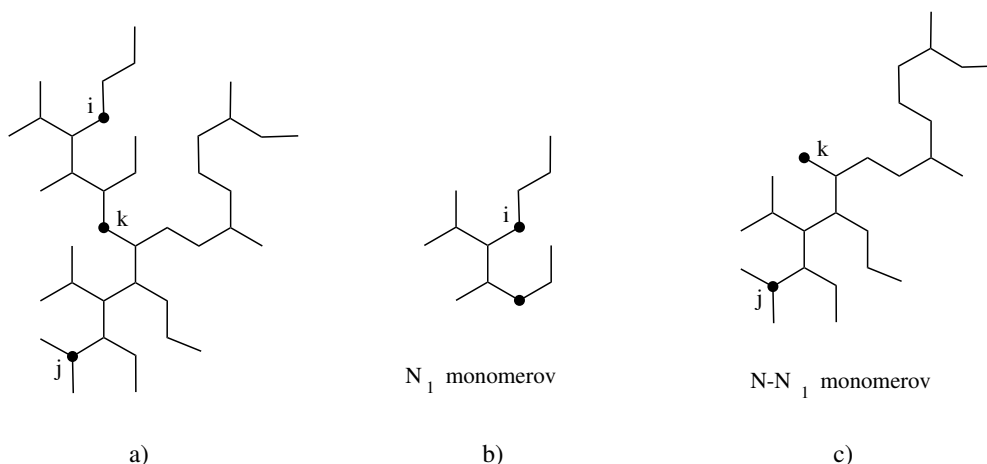
$$\langle N_1(N - N_1) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N N_1(k)[N - N_1(k)].$$

Kramerjev teorem lahko zapišemo s pomočjo povprečja produktov $N_1(N - N_1)$ za vse možne razdelitve polimera na dva dela:

$$\langle R_g \rangle = \frac{l^2}{N} \langle N_1(N - N_1) \rangle.$$

Veljavnost tega modela lahko ocenimo, če ga apliciramo na linearen polimer:

$$\begin{aligned} \langle N_1(N - N_1) \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^N N_1(N - N_1) dN_1 \\ &= \int_0^N N_1 dN_1 - \frac{1}{N} \int_0^N N_1^2 dN_1 \\ &= \frac{N^2}{2} - \frac{N^2}{3} \\ &= \frac{N^2}{6}. \end{aligned}$$



Slika 6. Prikaz naključno razvejane verige polimera s poljubno izbranimi monomeri i , j in k (a). Kramerjev teorem razdeli verigo v monomeru k na dva dela; na enega z N_1 monomeri (b) in drugega z $N - N_1$ monomeri (c). Vir: [3].

Dobljen rezultat izračunan s pomočjo Kramerjevega teorema se sklada s pričakovanim rezultatom R_g za idealne linearne verige [3].

7. Realne polimerne verige

V realnih verigah pride do interakcij med polimerom in topilom ter do nekovalentnih interakcij med monomeri. Obravnavani idealni modeli te interakcije zanemarijo. Interakcije so lahko privlačne ali odbojne, kar je odvisno od temperature ter topila, v katerem se polimer nahaja. Monomeri se med seboj lahko celokupno privlačijo, kar se zgodi pri nižjih temperaturah, ali pa se med seboj odbijajo, kar se zgodi pri višjih temperaturah. V dobrih topilih so interakcije med polimerom oziroma posameznimi monomeri ter topilom ugodne, kar bo povečalo volumen polimera. V slabih topilih bo polimer želel neugodne interakcije med monomeri in topilom minimizirati tako, da bo raje interagiral sam s seboj ter se posledično zvil.

Kljub temu pa so idealni modeli dobri približki za realne verige v določenih primerih. Pri točno določeni θ -temperaturi, kjer se privlačne in odbojne interakcije med monomeri izničijo, ter v talinah in nasičenih raztopinah, kjer se različne verige med seboj prekrivajo ter ovirajo interakcije med monomeri ene verige se realne verige približajo idealnemu stanju [5].

V modelih realnih polimernih verig upoštevamo tudi interakcije s topilom ter med monomeri. Nekovalentne interakcije med monomeri so:

- Lennard-Jonesov potencial (interakcije med induciranimi dipoli ter Paulijev odboj),
- Coulombske interakcije (elektrostatske privlačne ali odbojne sile med nabitimi speciesi),
- vodikove vezi,
- hidrofobni efekt (interakcije zaradi ugodne entropije).

Dva primera modelov, ki upoštevata tudi nekovalentne interakcije med monomeri ter med polimerom in topilom, sta model izključenega volumna ter Floryjev model. Kljub temu pa sta tudi ta dva modela zgolj približka realnega stanja [5].

1. **Model izključenega volumna** zavzema interakcije med monomeri v posamezni verigi. Ker se dva monomera v verigi odbijata, imamo določen prostor, v katerem se veriga ne more nahajati. Za ta model moramo poznati verjetnost, da poljuben monomer interagira z drugim monomerom

v verigi, ki je od prvega oddaljen za vsaj dve vezi. Zaradi izključenega volumna sta konca polimera v raztopini v povprečju bolj oddaljena kot v idealnih modelih [1].

2. **Floryjev model** ustvari približek za energijski ter entropijski prispevek interakcij polimera s topilom. S tem se izogne štetju vseh možnih konformacij verig. Za približek entropijskega prispevka upošteva energijo, ki je potrebna, da se veriga maksimalno raztegne. Približek energijskega prispevka pa so parske interakcije med dvema monomeroma oziroma energija, ki je potrebna, da se premaga odbojne interakcije, ko se dva monomera približata [5].

8. Zaključek

S statističnimi modeli lahko na različne načine poenostavimo ter opišemo realne probleme. S pomočjo le-teh smo na tri načine opisali idealno linearno polimerno verigo. Vsem modelom so skupne konstantne dolžine vezi, spreminjamo pa lahko dovoljene kote med vezmi ter torzijske kote. Najpreprostejši model polimerne verige je naključni sprehod, kjer veriga lahko zavzame katerokoli konformacijo, zato za opis dolžine uporabimo giracijski radij. Kuhnov model skrajša čas računalniških simulacij, saj predstavlja naključni sprehod skupkov monomerov z uporabo karakterističnega razmerja in Kuhnovih dolžin. Model prosto vrtljive verige (ang. *freely rotating chain*) ima konstanten kot med vezmi, vsi torzijski koti pa so enako verjetni. Model z okrnjeno rotacijo (ang. *hindered chain model*) pa verjetnost torzijskih kotov določi s pomočjo torzijskega potenciala in Boltzmannovega faktorja. S tem konformacija verige postane odvisna tudi od temperature. Pri polimerizaciji lahko pride do sinteze razvejanih polimerov, za opis katerih uporabimo Kramerjev teorem.

V realnih polimernih verigah pride do nekovalentnih interakcij med monomeri v polimeru ter med polimerom in topilom, ki jih idealni modeli zanemarijo. Kljub temu pa so idealni modeli dober približek, kadar opisujemo polimere pri θ -temperaturi ali pa polimere v talini. Na težavo naletimo, kadar se polimer nahaja pri drugačnih pogojih, kjer se privlačne in odbojne interakcije ne izničijo. Takrat si pomagamo z modeli, kot sta model izključenega volumna in Floryjev model.

LITERATURA

- [1] Doi, M., *Introduction to Polymer Physics*, Clarendon Press, Oxford, (2010).
- [2] Tibbitt, M. W., *Macromolecular Engineering: Networks and Gels*, spletna stran: <https://macro.ethz.ch/education/macromolecular-engineering--networks-and-gels.html>, (ogled 30.8.2023).
- [3] Rubinstein, M., Colby, R. H., *Polymer Physics*, Oxford University Press, Oxford, (2003).
- [4] *Boltzmannov faktor*, spletna stran: https://sl.wikipedia.org/wiki/Boltzmannov_faktor, (ogled 31.8.2023).
- [5] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, (1967).