

Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле

Influence of conformations of flexible-chain polymers on changes in polarization in an inhomogeneous temperature field

Н.Н. МАТВЕЕВ, В.И. ЛИСИЦЫН, В.В. САУШКИН, Н.С. КАМАЛОВА

N.N. MATVEEV, V.I. LISITSYN, V.V. SAUSHKIN, N.S. KAMALOVA

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov

vvs5@yandex.ru

В связи с широким использованием в современных технологиях полиэтиленоксида (ПЭО) в последнее время активизировались исследования взаимосвязи его надмолекулярной структуры и свойств методами моделирования, однако обычно при моделировании не учитываются конформационные особенности строения полимеров. В статье на примере ПЭО обосновывается способ расчета влияния конформаций молекулы полимера на зависимость усредненного квадрата дипольного момента его молекул от температуры.

Ключевые слова: конформации молекулы, гибкоцепные полимеры, органосилоксаны, надмолекулярная структура, термополяризационный эффект, фазовые переходы, неоднородное температурное поле

Due to the widespread use of polyethylene oxide (PEO) in modern technologies, studies of the relationship between its supramolecular structure and properties by means of modeling methods have recently intensified, but usually the conformational features of the structure of polymers are not taken into account in modeling. Using the example of PEO, the article substantiates a method for calculating the influence of the conformations of a polymer molecule on the temperature dependence of the averaged square of the dipole moment of its molecules.

Keywords: molecular conformations, flexible-chain polymers, organosiloxanes, supramolecular structure, thermopolarization effect, phase transitions, inhomogeneous temperature field

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-44-45

В современных технологиях полиэтиленоксид (ПЭО) применяют в порошковой металлургии, машиностроении, металлообработке и других отраслях. На основе ПЭО производят смазочные материалы, смазочно-охлаждающие жидкости, растворители, добавки для сыпучих материалов, его используют в археологии при консервировании мокрой древесины [4]. Поэтому исследования его надмолекулярной структуры при создании материалов с определенными свойствами не теряют своей актуальности [5–6].

При построении модели термополяризационного эффекта [7] в основу расчетов было положено предположение о том, что кристаллическая структура представляет собой набор линейных одномерных кристаллов. Понятно, что эта модель не может учесть конформационные особенности строения гибкоцепных линейных полимеров.

В работе предлагается способ учета влияния конформаций на зависимость поляризованности от температуры гибкоцепного полимера. Предлагаемый подход к определению поляризационных характеристик будем рассматривать на примере ПЭО, так как известны конформационное строение его макромолекулы и экспериментальные значения поляризованности, пирозлектрических коэффициентов и других параметров, полученные из термограмм токов поляризации и деполяризации [8–9].

При рассмотрении конформационного подхода будем считать, что электрический заряд кинетического фрагмента макромолекулы остается неизменным при изменении конформации цепи.

В работах [10–12] показано, что при внесении полимера (и синтетического, и природного биополимера) в неоднородное температурное поле в нем возникают электрические поля термического происхождения. В результате ориентационной поляризации на границе раздела с вакуумом или металлом на поверхности полимера возникают нескомпенсированные связанные заряды молекулярной природы, поверхностная плотность которых совпадает с нормальной проекцией вектора поляризованности:

$$\sigma_{св} = \pm P_n. \quad (1)$$

Если полимер находится при постоянной температуре ($T = \text{const}$) в состоянии термодинамического равновесия с электрическим полем,

напряженность которого $\vec{E} = \text{const}$, равновесное значение поляризованности определяется термическим уравнением состояния [13, 14]:

$$P_i = -n_0 \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial E_i} \quad (i = x, y, z), \quad (2)$$

где $n_0 = \frac{\rho N_A}{\langle M \rangle}$ – число макромолекул в единице объема; ρ и $\langle M \rangle$ – плотность и средняя молекулярная масса полимера соответственно; N_A – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; Z – интеграл состояний отдельной макромолекулы в поле \vec{E} :

$$Z = \sum_l \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [\varepsilon_l^0 - (\vec{p}_l \vec{E})] \right\}. \quad (3)$$

В выражении (3) суммирование проводится по всем конформационным состояниям каждой макромолекулы с энергией ε_l^0 .

$$\vec{p}_n = \sum_n q_n \vec{r}_n \quad (4)$$

где \vec{p}_n – дипольный момент конкретной макромолекулы с номером ее узла n ; q_n и \vec{r}_n – заряд и радиус-вектор этой молекулы в системе координат K_0 . Система координат K_0 выбирается так, чтобы ось OZ была параллельна полю \vec{E} .

В качестве примера рассмотрим строение цепи у ПЭО, структурная формула которого $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ [15]. Конформационное строение ПЭО представляет собой повторяющуюся единицу, состоящую из трех связей (рис. 1).

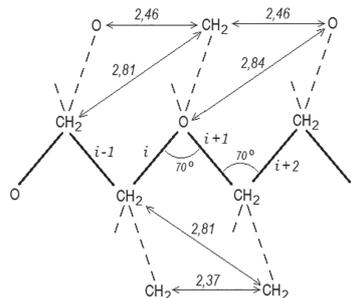


Рис. 1. Конформационное строение цепи полиэтиленоксида [15]. Длина связей C–O и C–C равна 1,43 Å и 1,53 Å соответственно; углы, дополнительные к валентным, около 70°.

Как известно, «конформации молекулы представляют различные состояния молекулы с неодинаковым расположением атомов

в пространстве, возникающие при изменениях внутренних геометрических параметров молекулы (в частности, углов вращения вокруг химических связей и валентных углов)» (см. [16] стр.452). Поэтому введем в рассмотрение систему координат K_1 , связанную с вращающимися фрагментами молекулы с помощью углов Эйлера следующим образом (рис. 2):

- оси OX_1 и OY_1 направим параллельно первой валентной связи CO ;
 - ось OZ_1 параллельно направлению дипольного момента молекулы в данной конформации.

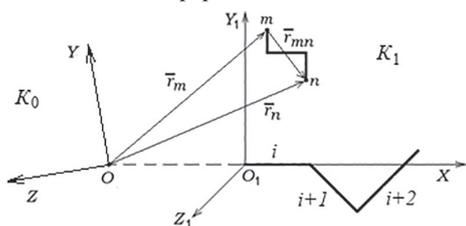


Рис. 2. Схема конформации макромолекулы в системе K_1 .

Тогда связь между координатами системы K_1 и K_0 определится следующим образом [19] (угол $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 \in [0, \pi]$, $\varphi_3 \in [0, 2\pi]$):

$$\begin{aligned} x_1 &= \cos \varphi_3 x - \sin \varphi_3 y \\ y_1 &= \cos \varphi_2 \sin \varphi_3 x + \cos \varphi_2 \cos \varphi_3 y - \sin \varphi_2 z \\ z_1 &= \sin \varphi_2 \sin \varphi_3 x + \sin \varphi_2 \cos \varphi_3 y + \cos \varphi_2 z \end{aligned} \quad (5)$$

Запишем интеграл состояния (3) в системе K_1 :

$$Z = \sum_l \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [\varepsilon_l^0 - E \cos \varphi_2 \sum_n q_n z_{1n}] \right\}, \quad (6)$$

где q_n – заряд n -го кинетического фрагмента макромолекулы.

Энергия диполя n -го кинетического фрагмента

$$\varepsilon_p^n = E p_n \cos \varphi_2 = E \cos \varphi_2 \sum_n (x \sin \varphi_2 \sin \varphi_3 + y \sin \varphi_2 \cos \varphi_3 + z \cos \varphi_2)_n. \quad (7)$$

Для расчета поляризованности по формуле (2) необходимо провести усреднение по всем возможным ориентациям первых валентных связей всех макромолекул, находящихся в единице объема ПЭО, т.е. провести интегрирование по углам Эйлера. Сначала оценим величину отношения дипольной энергии к тепловой при температуре $T \approx 300$ К и напряженности $E \approx 10$ В/см, т.е. $\varepsilon_p^n \approx 0,03$ для группы атомов с размером ~ 10 валентных связей. Это позволяет при рассмотрении полимеров, не обладающих электретными свойствами [17, 18], разложить $\exp \left(\frac{\varepsilon_p^n}{kT} \right)$ в ряд и ограничиться первыми исчезающими членами.

Проведя необходимые вычисления и сделав указанное разложение в ряд, после интегрирования по углам φ_2 и φ_3 , получим:

$$P_n = \alpha(T) E \quad (8)$$

$$\alpha(T) = -\frac{n_0}{kT} \frac{\sum p_l^2 \exp \left(\frac{\varepsilon_l^0}{kT} \right)}{\sum \exp \left(\frac{\varepsilon_l^0}{kT} \right)} = \frac{n_0}{3kT} \langle \vec{p}^2 \rangle, \quad (9)$$

$$p_l^2 = q_l^2 (x^2 + y^2 + z^2)_l$$

Из (9) видно, что величина $\alpha(T)$ пропорциональна квадрату дипольного момента отдельной макромолекулы, усредненному по всем ее конформациям в системе K_1 без учета внешнего электрического поля с напряженностью E .

Выражения (8) и (9) внешне аналогичны соответствующим выражениям в [19] для диэлектриков любой природы, молекулы которых даже в отсутствие внешнего электрического поля обладают дипольным моментом, отличным от нуля. Однако для ПЭО (\vec{p}^2) не является постоянной величиной, а при изменении температуры, приводящей к изменению конформации, изменяется.

Таким образом, расчет поверхностной плотности связанных зарядов при плавлении в неоднородном температурном поле сводится к усреднению по всем возможным конформациям квадрата дипольного момента одной макромолекулы в системе координат K_1 , жестко связанной с первой валентной связью макромолекулы:

$$\sigma_{св} = \frac{N_A \rho}{(M)} \frac{E}{3kT} \langle \vec{p}^2 \rangle. \quad (10)$$

Поскольку поверхностная плотность заряда определяет поляризованность, т.е. $\sigma_{св} = \pm P_n$, выражение (10) примет вид:

$$\langle \vec{p}^2 \rangle = \frac{3kT(M)P}{N_A \rho E} = \frac{3k(M)}{N_A \rho E} PT. \quad (11)$$

Величина $a = \frac{3k(M)}{N_A \rho E} = 1,7 \cdot 10^{-49} \frac{Kл \cdot м^4}{К}$ является константой для данного полимера, где все входящие величины (для ПЭО-15) взяты из таблиц и данных в работах [12, 21–22]. Выражение (11) дает возможность графического представления зависимости (\vec{p}^2) от температуры в интервале температур плавления (рис. 3).

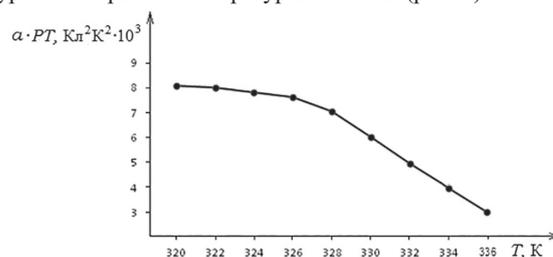


Рис. 3. Изменение среднего квадрата дипольного момента при плавлении ПЭО-15.

В заключение заметим, что уменьшение (\vec{p}^2) с увеличением температуры связано с тем, что поверхностная плотность заряда уменьшается в результате возрастания теплового движения.

Литература

1. Бирштейн Т.М. Конформации макромолекул и внутримолекулярные конформационные переходы. Высокомолекулярные соединения. Серия А. Т. 61, №6, 2019. – С. 542–552.
2. Рудь О.В., Бирштейн Т.М. Конформационные свойства и взаимодействие полиэлектролитных РН-чувствительных звезд. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2013. Т. 55, №12. С. 1457.
3. Polotsky A.A., Birshtein T.M., Borisov O.V., Daoud M. Conformations Amphiphilic Polyelectrolyte Stars with Diblock Copolymer Arms. Macromolecules, 2011. Т. 44, N 22. P. 8999–9012.
4. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. Санкт-Петербург, Профессия, 2007 – 240с.
5. C.Y. Kuo, Y.C. Huang, C.Y. Hsiow, Y.W. Yang, C.I. Huang, S.P. Rwei, H.L. Wang, L. Wang. Macromolecules. 2013. 46. P. 5985–5997.
6. Tsvetkov N.V., Lebedeva E.V., Lezov A.A., Podseval'nikova A.N., Akhmadeeva L.I., Mikhailova M.E., Zorin I.M., Makarov I.A., Bilibin A.Y. Conformational, optical, electro-optical, and dynamic characteristics of cross-linked poly(N-acryloyl-11-aminoundecanoic acid). Colloid and Polymer Science. 2014.292 (10). P. 2727–2733.
7. Клиниких А.Ф., Матвеев Н.Н. ВМС Серия Б, 37, №2, 320, 1995.
8. Коротких Н.И., Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С. ФТТ 51, 1215, 2009.
9. Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С. ФТТ 36, 2440, 1994.
10. Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С. Вестник ВГТУ 7, 180, 2011.
11. N.I. Korotkich, N.N. Matveev, N.S. Kamalova. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 74, 1314, 2010.
12. Коротких Н.И., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С. Поляризация полиэтиленоксида при фазовых переходах. Saarbrücken: Lap Lamber, L. 2011. 89 с.
13. Терлецкий Я.П. Статистическая физика. М.: Высшая школа, 1966.
14. Ельяшевич Г.К., Баранов В.Г., Френкель С.Я. Равновесная степень кристалличности и температура плавления полимерных тел. ФТТ, 1974, 16, 7, С. 2075–2077.
15. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
16. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров.– М.: Советская энциклопедия. Т 2. Добротность – Магнитооптика. 1990, 703 с.
17. Математическая энциклопедия / Под ред. Виноградова И.М., Т.5. – М.: «Советская энциклопедия», 1984. – 1248 с.
18. Рычков А.А., Рычков Д.А., Трофимов С.А. Известия РГПУ им. А.И. Герцена 4, 122, 2004.
19. Тамм И.Е. Основы теории электричества. ГТЛ, М.: 1957. 616 с.
20. Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Лисицын В.И. В сб.: Молодые ученые 2008 / Под ред. А.С. Сигова. РАН, М. 2008. С. 82.
21. Воишев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. Доклады академии наук СССР 281, 1390, 1985.
22. Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., В.В. Постников, Н.С. Камалова, В.И. Лисицын, Н.А. Саврасова, Б.М. Кумицкий. В сб.: Вестник физико-математического факультета ЕГУ имени И.А. Бунина / Под ред. Кузовлева В.П., Елец. 2006. С. 218.