

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Общий курс

Лысенко Евгений Александрович

Доцент кафедры высокомолекулярных соединений

Химического факультета

МГУ им. М.В. Ломоносова

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- ПЛАСТИКИ** Машиностроение;
Авиационная промышленность; автомобилестроение;
Космическая промышленность;
Электротехника;
Бытовая техника (*телевизоры, видеосистемы, компьютеры*);
Строительство; телекоммуникация
- ВОЛОКНА** Текстильная и легкая промышленность;
Природные (*шерсть, хлопок*) и искусственные (*нейлон, полиэфиры*) волокна
- ЭЛАСТОМЕРЫ**
(*КАУЧУКИ*) Авто- и авиационные шины и другие эластичные прокладки
- ПЛЕНКИ** Упаковочные материалы; Аудио-, видео- материалы;
Сельское хозяйство (*парники*)
- ПОКРЫТИЯ** Лакокрасочная промышленность;
Мебельная промышленность
- КЛЕЙ** Разнообразные виды промышленности
- БУМАГА** Целлюлозно-бумажная промышленность

Две тенденции в развитии исследований и производства полимеров

Крупнотоннажное производство

Разнообразные отрасли народного хозяйства

Промышленность

Строительство

Техника

Сельское хозяйство

Бытовые изделия

Спортивные изделия

Автомобилестроение

Количество деталей из пластмасс, используемых в автомобилях

1965 – 15 кг 2000 – 100 кг

1970 – 30 кг 2005 – 120-130 кг (~8-12% от веса машины)

1980 – 80 кг



Двигатель из пластмассы усиленный стекловолокном (масса в 2 раза легче)



Расход бензина на 15-20% меньше



Вместимость

*Максимальная
дальность полета*

Стоимость

Boeing 787

270-330
человек

15 750 км

ОКОЛО
\$ 160 МЛН

Airbus 350

270-350
Человек

15 380 км

ОКОЛО
\$ 250 МЛН





Рост мирового производства некоторых металлов и полимеров (млн. тонн)

Материалы	1960	1970	1980	1990
Сталь	348	596	900	1200
Медь	3,65	5	8	13,5
Пластики	6,2	30	65	270
Химические волокна	3,2	7,1	18,6	22,1
Синтетический каучук	3,9	7,8	16	23

Производство полимеров в 2000 г.
~500 млн. т.

Производство полимерных материалов примерно удваивается за десятилетие

На каждого жителя земли приходится следующее количество железа (Fe) и полимеров по объему в дм^3

	1966	1983	2000
Fe	17,5	25	41
Полимеры	6,7	25	223

Преимущества полимеров



- ✓ Отсутствие коррозии
- ✓ Малый удельный вес
- ✓ Химическая стабильность
- ✓ Высокие механические свойства
- ✓ Стойкость к ударным нагрузкам
- ✓ Простота переработки

Затраты на производство изделий аналогичного назначения из полимеров и традиционных материалов (усл.ед.)

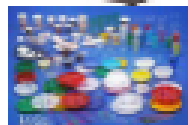
1 млн литровых бутылок	Поливинилхлорид (ПВХ)	Усл.ед. 66
	Стекло	230
100 км. труб	ПВХ	275
	Сталь	1970

Загрязнение окружающей среды и биодеструктируемые (биоразлагаемые) полимеры

Полимерные материалы



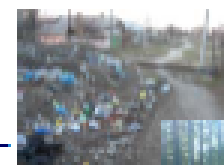
Пластики, пленки, волокна



Упаковочные материалы (пластиковые сумки и пакеты, емкости для напитков, соков, воды и косметики (*зубная паста, шампуни*), одноразовая посуда)



Загрязнение окружающей среды — городские свалки, загрязнение лесов, парков, скверов и зеленых пригородных зон.



Великобритания. Каждый год в магазинах покупатели получают и покупают свыше **10 млн.** пластиковых сумок “*Fast-food*” рестораны (McDonald's, KFC и др.) в различных странах мира используют громадное количество упаковочных материалов

Сроки разложения материалов в естественных условиях



апельсиновая и банановая кожура, хлопковая ткань, бумага	полгода
веревка	1 – 1,5 года
пакеты от молока, шерстяные изделия	до 5 лет
сигаретные окурки	до 12 лет
полихлорвиниловые пакеты	до 20 лет
синтетическая ткань, кожаная обувь	до 40 лет
металлические изделия	100 лет и более
стекло	1 млн. лет
пластиковая тара	не разлагается

Малотоннажное производство – умные полимеры (smart polymers)

*функциональные полимеры биологического назначения,
имитирующие функции биологических систем (биомиметика)*

Искусственные ферменты (инсулин, рибонуклеаза и др.)

Известно строение более 2000 ферментов, 150 могут быть изготовлены от 1 мг до 1 кг. Только чуть больше 20 ферментов производятся в промышленности



Лекарственные препараты, пролонгированные лекарства

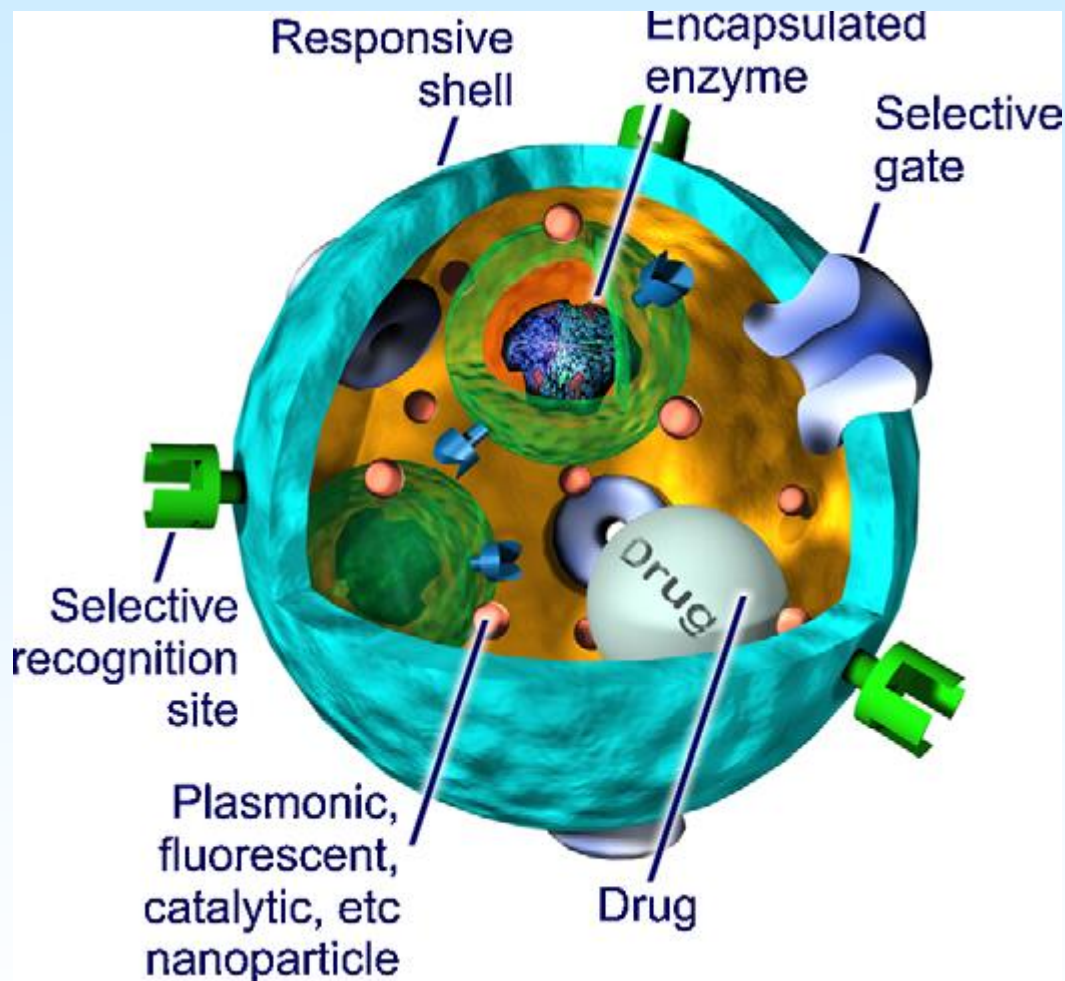
Искусственные органы

искусственные почки, клапаны сердца, артерии, искусственная кожа

Основные особенности биологических свойств макромолекул

1. Способность кодировать, хранить и передавать генетическую информацию на молекулярном уровне.
2. Способность трансформировать химическую энергию в механическую работу в изотермических условиях.
3. Способность катализировать некоторые химические реакции с очень высокой скоростью и специфичностью при обычных условиях (T, P).

Гипотетическая многофункциональная искусственная наночастица будущего



M. Motornov, Yu. Roiter, I. Tokarev, S. Minko, Stimuli-responsive nanoparticles, nanogels and capsules for integrated multifunctional intelligent systems, // *Progress in Polymer Science*, **2010**, Vol. 35, pp. 174–211

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

Белки

простые

*состоят только из
аминокислотных
остатков*

сложные

*комплексы
полипептидов с НК,
полисахаридами, Me
и др. соединения)*

Нуклеиновые кислоты (РНК, ДНК)

Полисахариды

*(целлюлоза, крахмал,
декстраны, хитин и др.)*

Полиуглеводороды

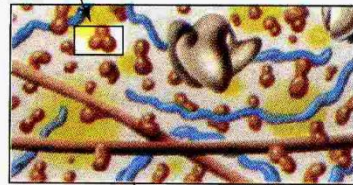
*(натуральный каучук,
гуттаперча)*

Роль макромолекул в структурной иерархии биологических систем

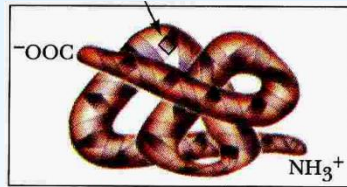
Клетка



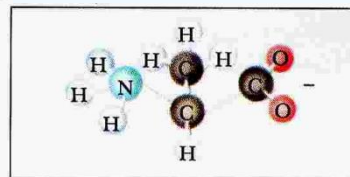
Органеллы клетки (ядро, митохондрии, хлоропласты, вакуоли, аппарат Гольджи и т.д.)



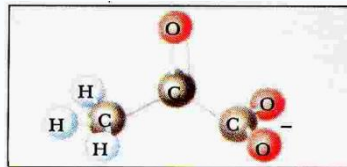
Супрамолекулярные комплексы (рибосомы, цитоскелет, многоферментные комплексы)
 $10^6 \div 10^9$ а.е.м.



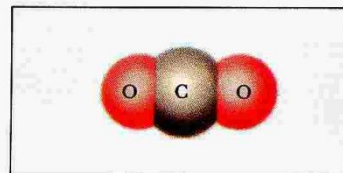
Биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, липиды), $10^3 \div 10^9$ а.е.м.



Малые органические молекулы - «строительные блоки», биомомеры (α -аминокислоты, нуклеотиды, моносахариды, жирные кислоты, глицерин) $100 \div 350$ а.е.м.



Малые органические молекулы - продукты метаболизма (мочевина, молочная кислота, уксусная кислота) $50 \div 250$ а.е.м.



Малые неорганические молекулы (H_2O , CO_2 , NH_3 , O_2), $18 \div 64$ а.е.м.

Роль полимеров в передаче информации в биологии

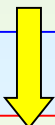
ДНК

...-TTT – GGG-CGG-CAC – AAT – CTT – CCA – AAT - ...



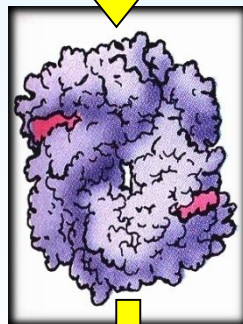
Матричная РНК

...-AAA – UUU-GCC-GUG – UUA – GAA – GGU – UUA - ...



Макромолекула белка

...- Lys - Phe – Ala – Val – Leu – Glu – Gly – Leu -...



Белок в нативной
конформации



Биологическая функция

Литература

- 1. Ю.Д. Семчиков. «Высокомолекулярные соединения» М: Академия, 2003.**
- 2. А.М. Шур. «Высокомолекулярные соединения», М.: Высшая школа, 1981.**
- 3. В.В. Киреев. «Высокомолекулярные соединения» М: Юрайт, 2013.**
- 4. . А.А. Тагер. «Физико-химия полимеров», М: Научный мир, 2007**
- 5. В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев, «Химия и физика полимеров», М: КолосС, 2007**

Литература:

Свободные электронные источники

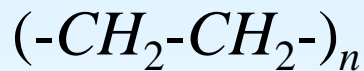
- Учебные материалы по химии высокомолекулярных соединений
+ Программа + Список литературы// -
<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/vms.html>
- Методические пособия к практикуму по высокомолекулярным
соединениям //
<http://www.vmsmsu.ru/what.html>
- Макрогалерея // **<http://www.pslc.ws/russian/index.htm>**

Высокомолекулярное

соединение

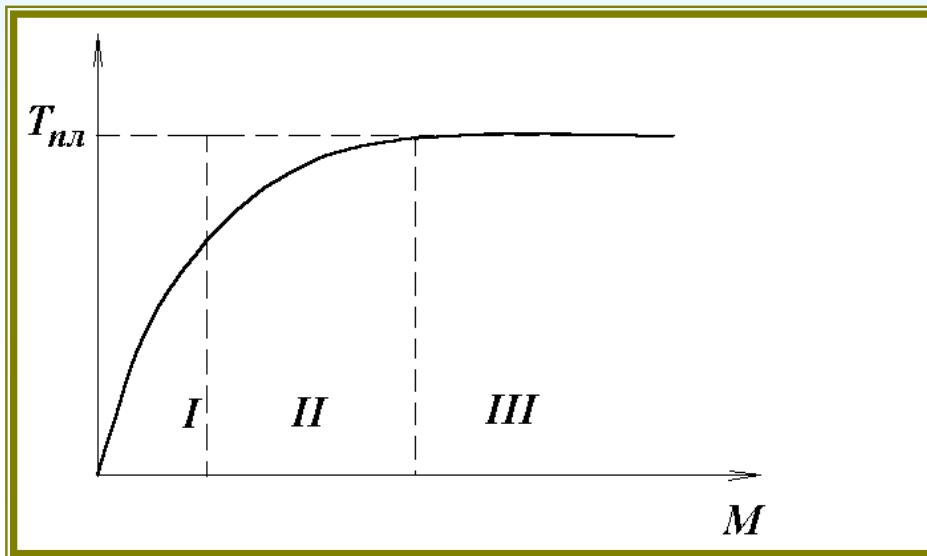
вещество, характеризующееся высокими молекулярными массами, как правило, превышающими 1000 углеродных единиц

Полимер



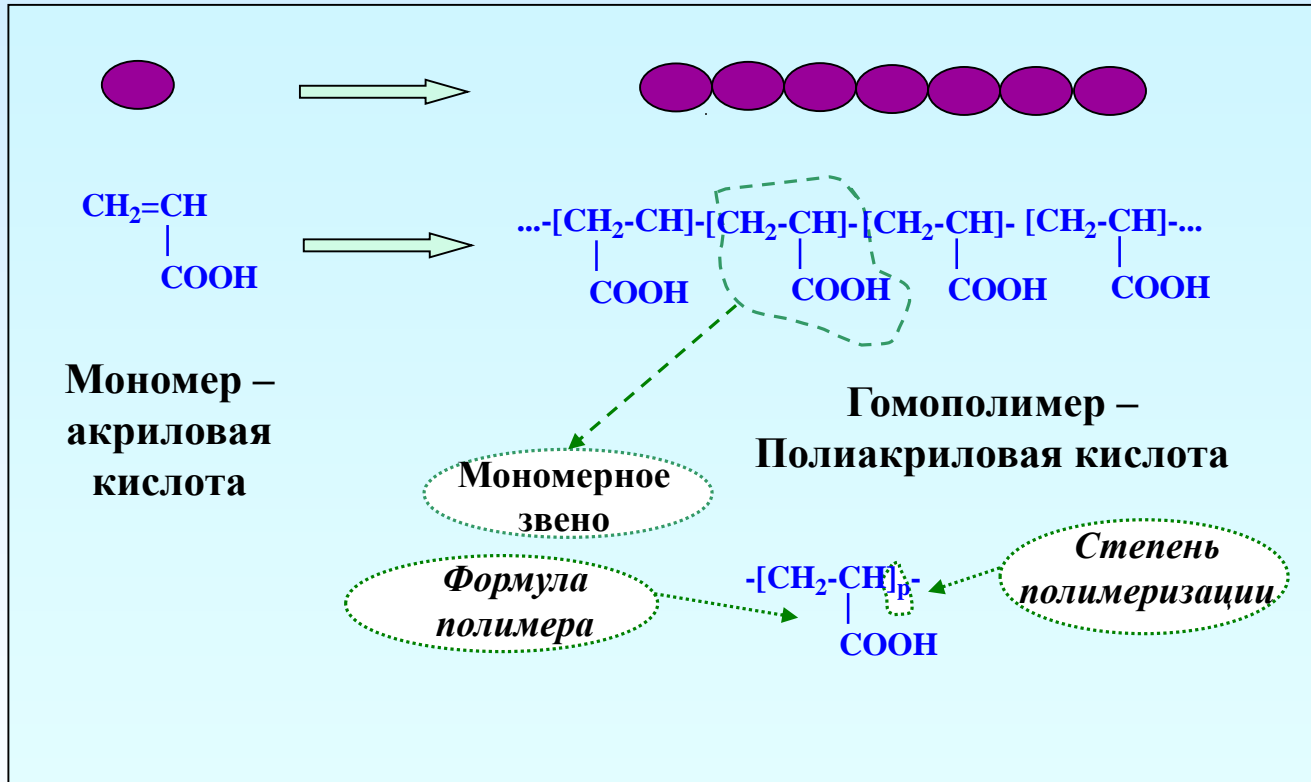
вещество, состоящее из макромолекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или атомных групп (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления

комплекса свойств, который остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.



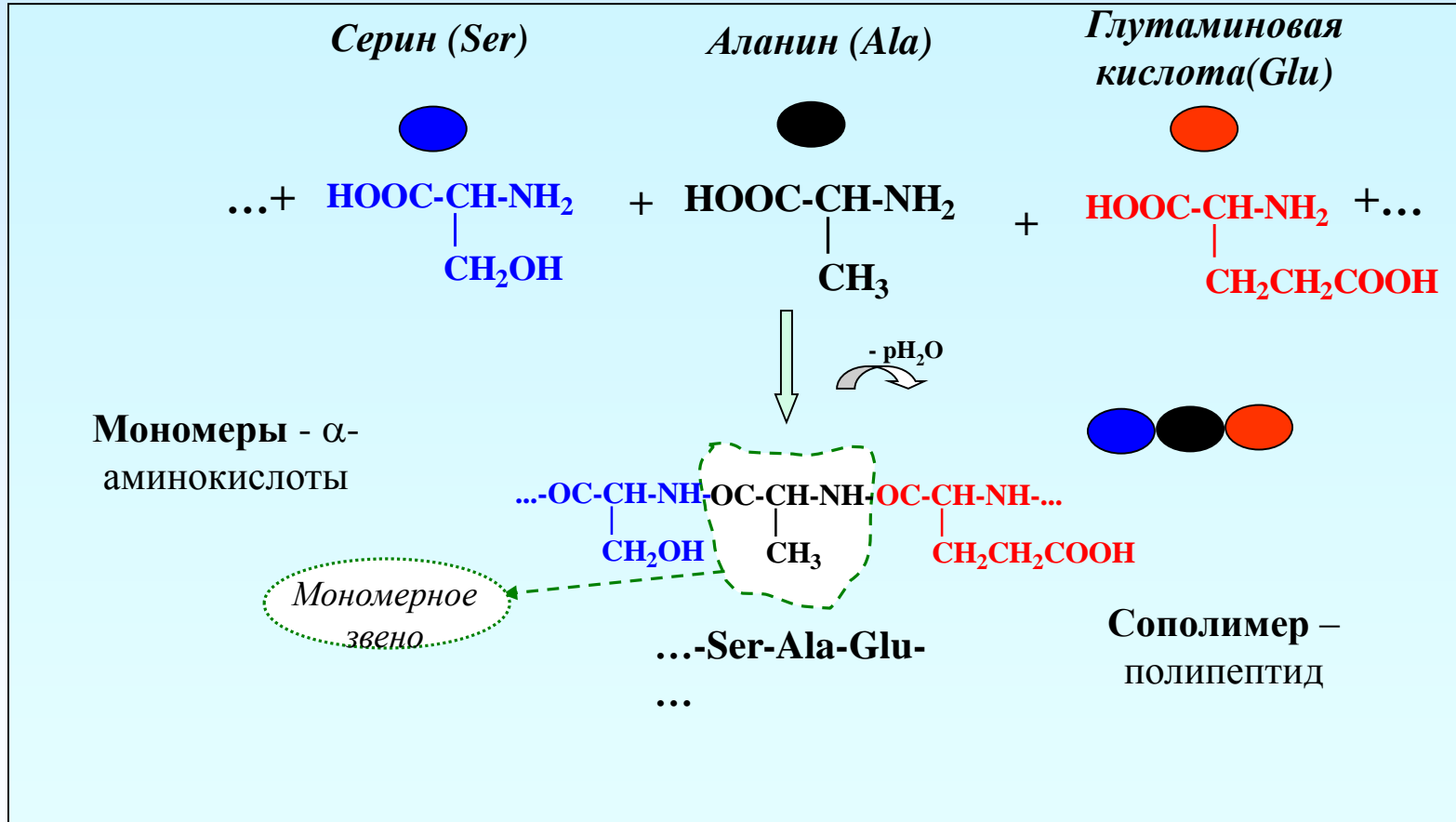
Основные определения полимерной химии

Синтетический гомополимер – полиакриловая кислота



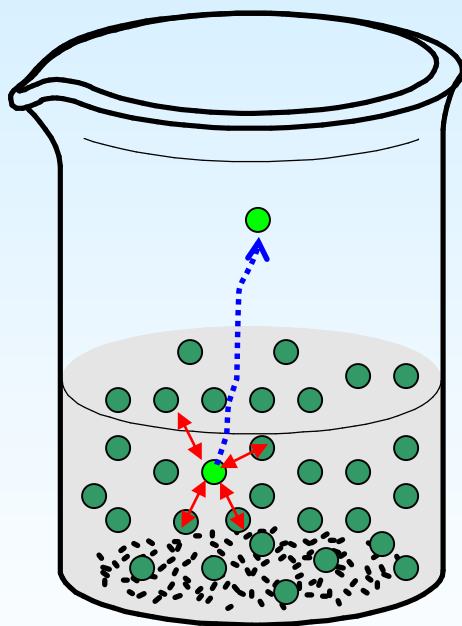
Основные определения полимерной химии

Природный сополимер - полипептид

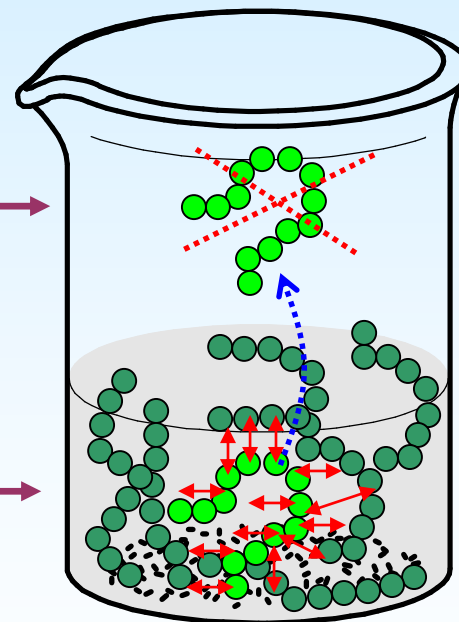


Отсутствие газообразного состояния у полимеров

*Низкомолекулярное
вещество*



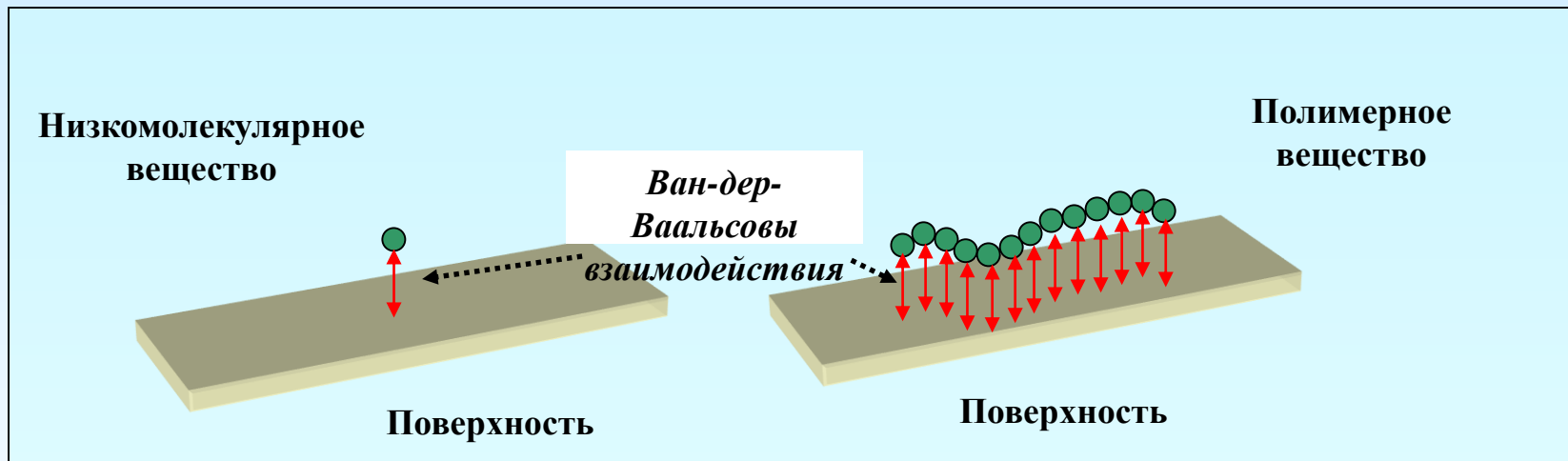
Полимерное вещество



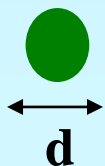
Газовая фаза

Жидкая фаза
(расплав)

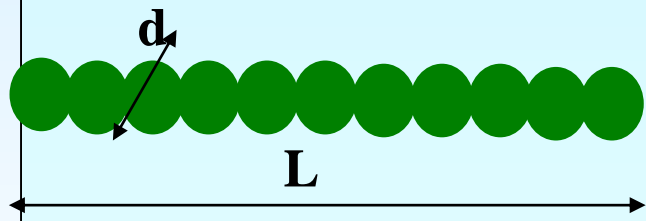
Адгезионные («клеякие») свойства полимеров



Основное фундаментальное свойство макромолекул – ГИГАНТСКАЯ АССИМЕТРИЯ

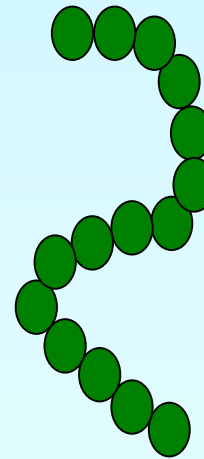
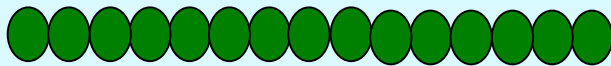


Форма малых молекул
приблизительно можно считать
сферической с диаметром d .



Если считать мономерные звенья приблизительно сферическими, тогда поперечные размеры макромолекулы равны d , в то время как контурная длина макромолекулы равна $L = P \times d$ (P – степень полимеризации). Тогда степень асимметрии макромолекулы равна $L/d \sim P \geq 10^2$. (для малых молекул $L/d \sim 1$). Следовательно, полимеры – это высокоасимметричные молекулы.

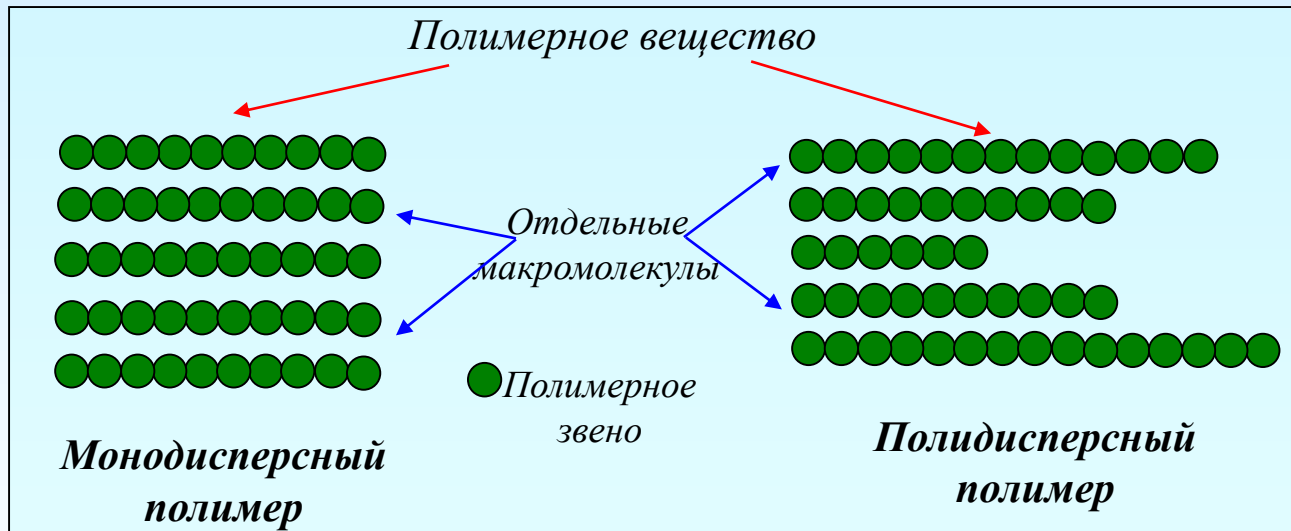
Следствие асимметрии макромолекул – их ГИБКОСТЬ



Из-за асимметрии макромолекулы легко изгибаются и принимают различные пространственные формы, известные как конформации

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – сущность явления



Причины полидисперности:

- 1 – Случайный характер синтеза (если макромолекулы получены из мономера);
- 2 – Случайный характер деструкции (если макромолекулы получены деструкцией более длинных макромолекул)

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – количественное описание 1 - средние молекулярные массы

Среднечисловая молекулярная масса (осмометрия)

$$\bar{M}_n = \sum_i f_{n(i)} M_i = \sum_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} M_i = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i}$$

$$f_{n(i)} = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

$f_{n(i)}$ – числовая доля макромолекул данной (i-ой) молекулярной массы

Средневесовая молекулярная масса (статическое светорассеяние)

$$\bar{M}_w = \sum_i f_{w(i)} M_i = \sum_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$f_{w(i)} = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$$

$f_{w(i)}$ – весовая доля макромолекул данной (i-ой) молекулярной массы

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

Z-средневесовая молекулярная масса (седиментационное равновесие) – физического смысла не имеет, в настоящее время практически не используется

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – количественное описание 2 – коэффициент полидисперсности

$$\overline{M}_n < \overline{M}_w$$

Полидисперсный образец

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w$$

Монодисперсный образец

Можно показать, что

$$K_d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \frac{\Delta}{\overline{M}_n^2} \geq 1$$

$$\Delta = \sum_{i=1}^k f_{n(i)} (M_i - \overline{M}_n)^2$$

Δ - дисперсия молекулярной массы

$$K_d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

$K_d \geq 1$ – коэффициент полидисперсности;

Количественно характеризует полидисперсность полимерного вещества;

Чем больше K_d – тем больше полидисперсность (т.е. тем шире разброс по молекулярным массам среди макромолекул)

Задача №1

Вычислите среднечисловую и средневесовую молекулярные массы, а также коэффициент полидисперсности полимера, представляющего собой смесь двух равных по молям фракций макромолекул с молекулярными массами 100 и 1000.

Ответ: $\bar{M}_n = 550$ $\bar{M}_w = 918$ $K_d = 1.67$

$$\bar{P}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0}$$

Среднечисловая степень полимеризации,
 M_0 – масса мономерного звена

$$K_d = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n}$$

$$\bar{P}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_0}$$

Средневесовая степень полимеризации,
 M_0 – масса мономерного звена

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ – количественное описание

3 – функции молекулярно-массового распределения

числовая доля
макромолекул с ММ

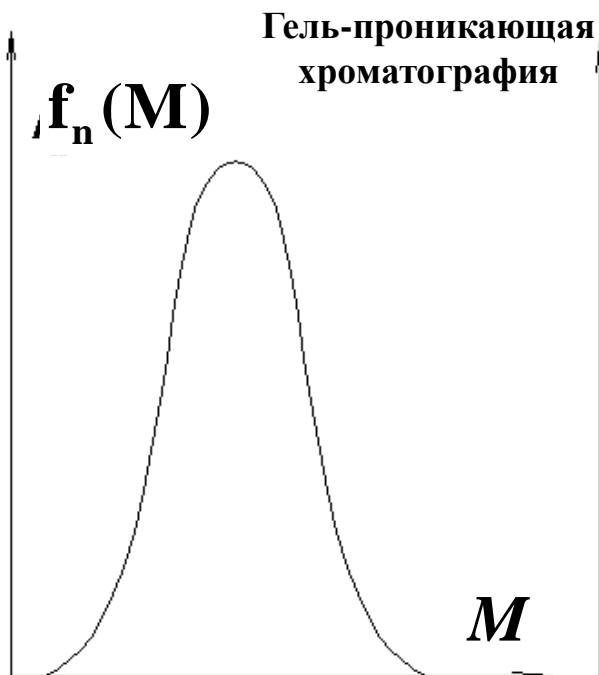
$$M \leq M_i$$

числовая доля
макромолекул с ММ

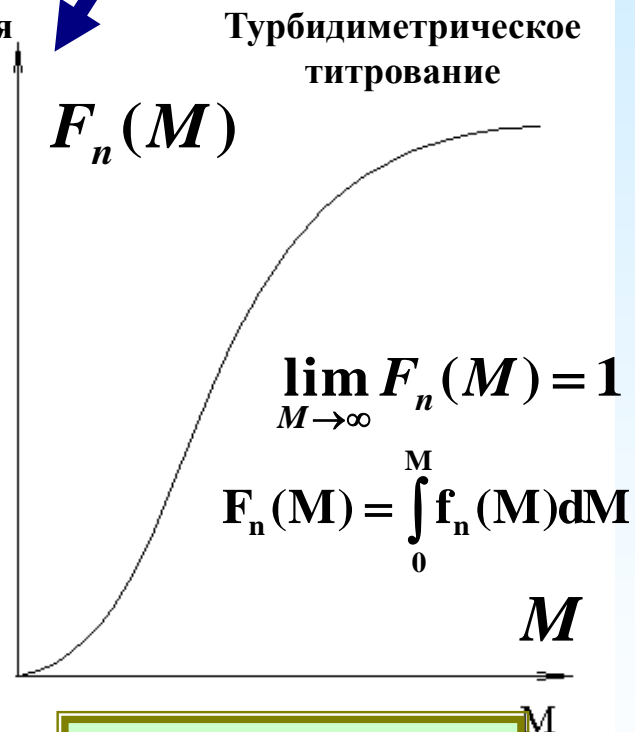
$$M_i \div M_i + dM$$

$$\int_0^{\infty} f_n(M) dM = 1$$

$$\int_0^{\infty} f_n(M) M dM = \bar{M}_n$$



числовая
дифференциальная

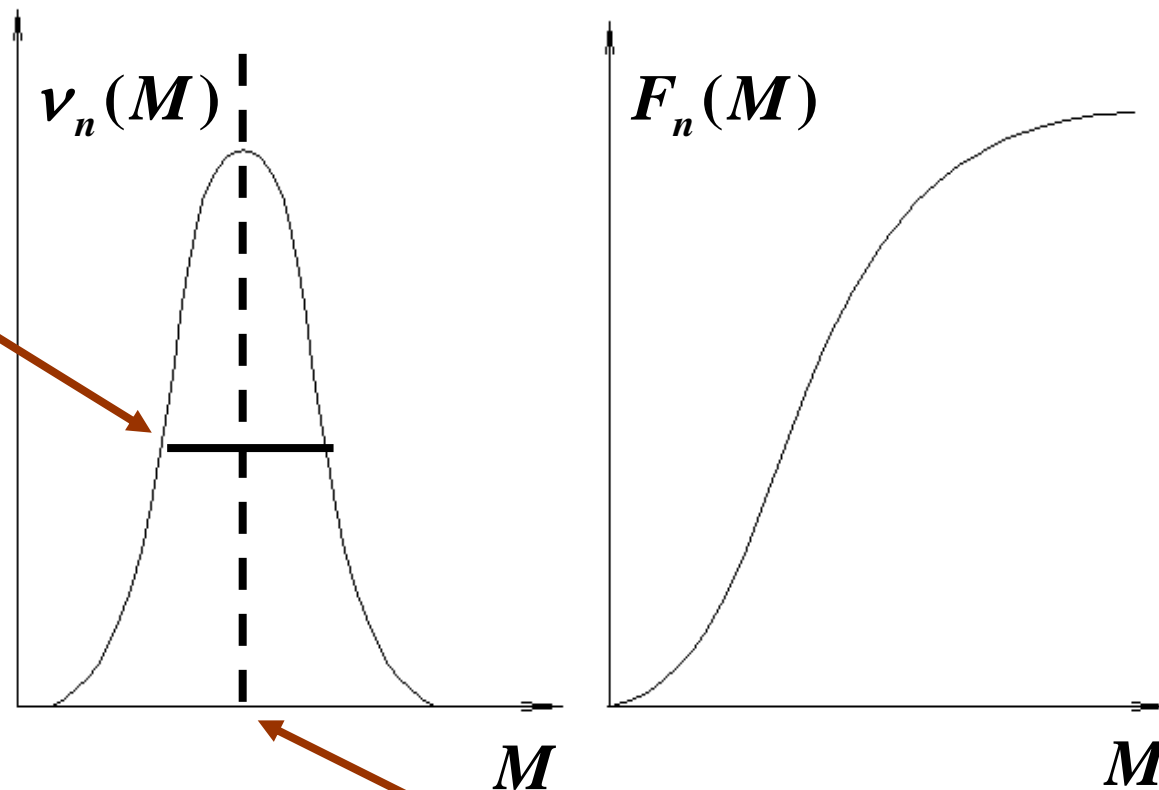


числовая
интегральная

Аналогично для весовых дифференциальных и интегральных функций

Качественный анализ функций молекулярно-массового распределения

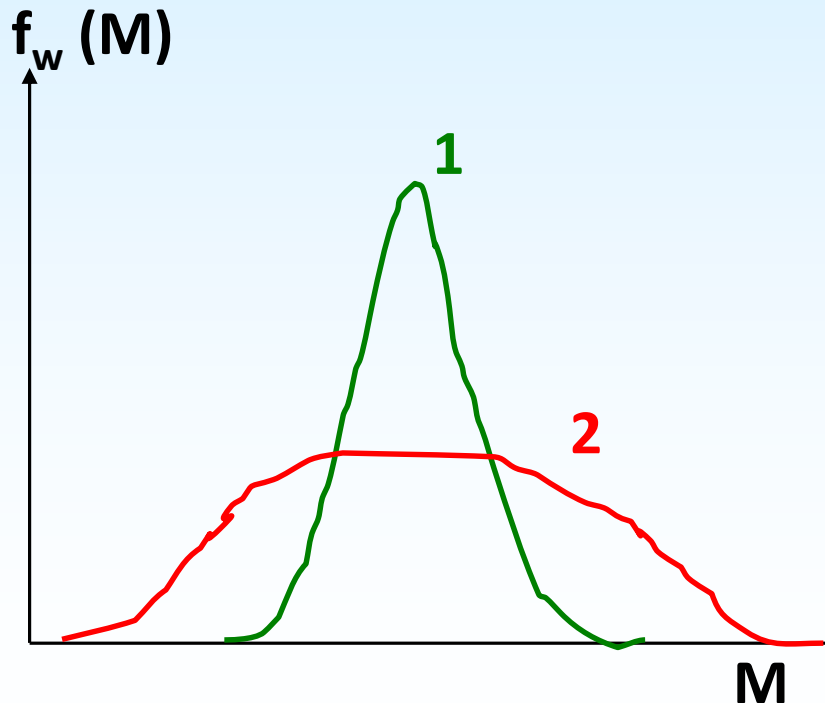
ширина ММР на
полувысоте -
характеристика
полидисперсности
пропорциональна
 K_d



среднечисловая ММ
Абцисса центра масс
фигуры

Задача №2

На рисунке приведены весовые функции молекулярно-массового распределения для двух полимеров 1 и 2. Сравните ($>$, $<$, $=$, «нельзя ответить однозначно») среднечисловые и средневесовые молекулярные массы данных полимеров, а также их коэффициенты полидисперсности.



Ответ:

$$\bar{M}_w(1) = \bar{M}_w(2)$$

$$K_d(2) > K_d(1)$$

$$\bar{M}_n(1) > \bar{M}_n(2)$$

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

КОНФИГУРАЦИЯ

относительное взаимное расположение атомов и атомных групп в макромолекуле,
которое задается в процессе синтеза и не может быть изменено без разрыва связей основной цепи

1. Топологическая изомерия

2. Изомерия положения:

«голова-голова», «голова-хвост», «хвост-хвост», изомерия положения двойной связи

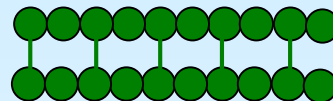
3. Цис-транс изомерия: цис- и транс-изомеры

4. Стереои́зомерия: изо-, синдио- и атактические изомеры

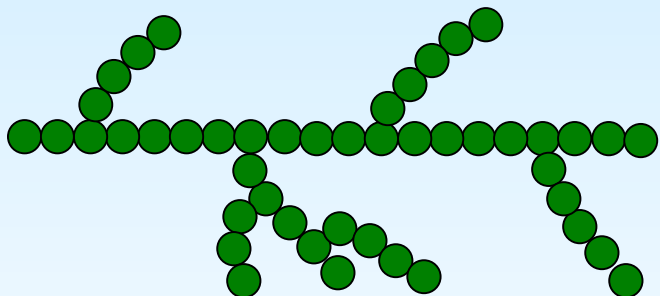
Изомерия топологии полимерной цепи



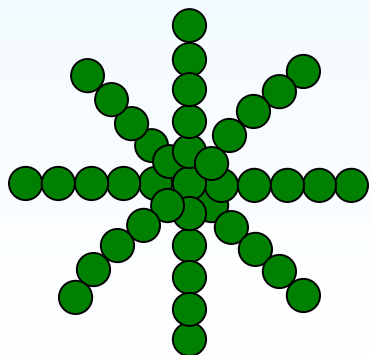
Линейные



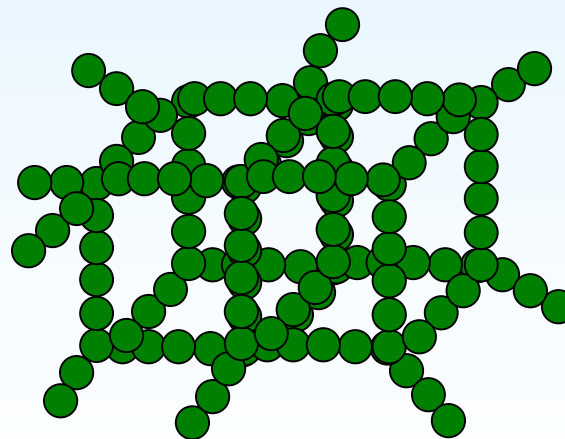
Лестничные



Разветвленные

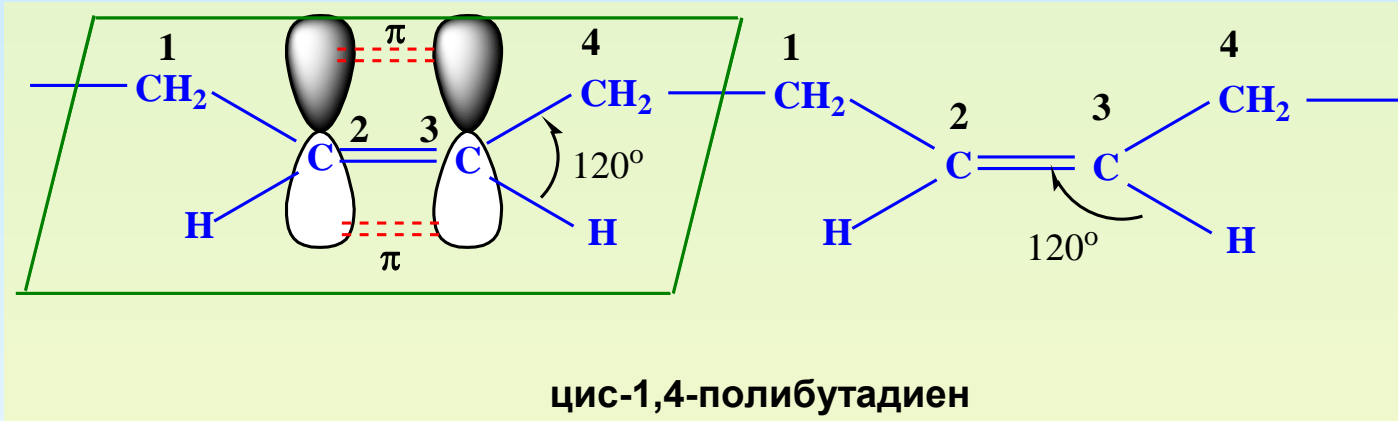


Звездообразные

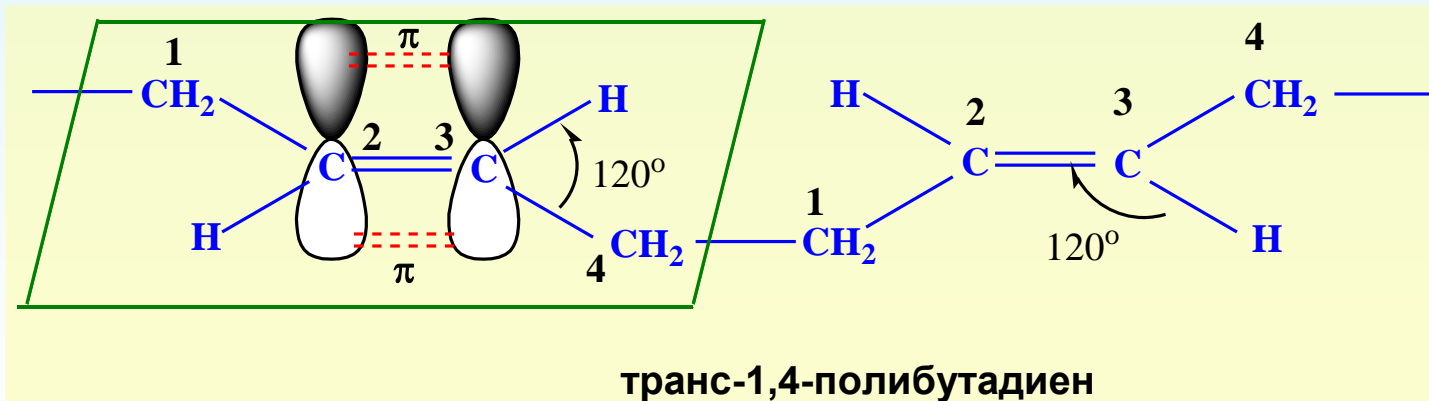


Сетчатые

Цис- Транс- изомерия



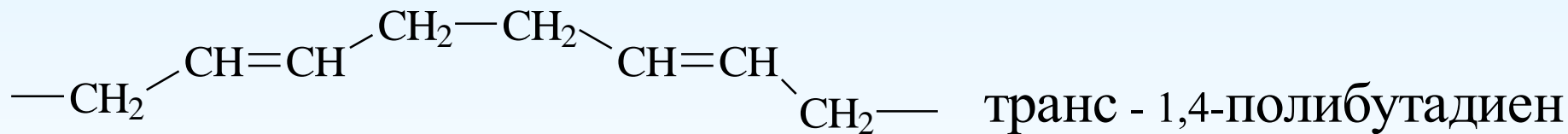
Каучук ($T_{\text{стеклования}} = -106^{\circ}\text{C}$)



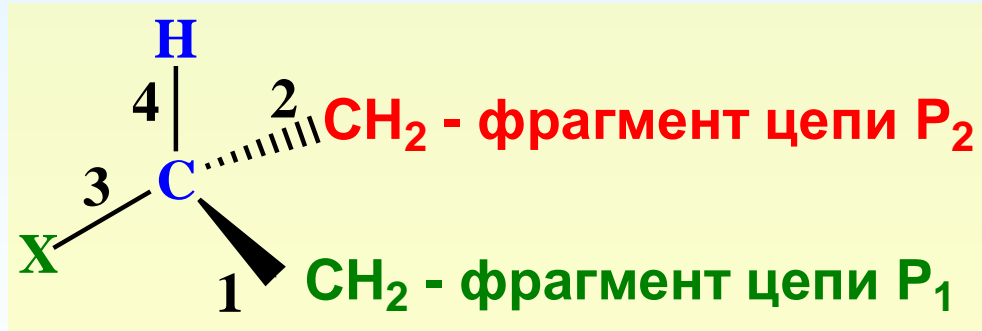
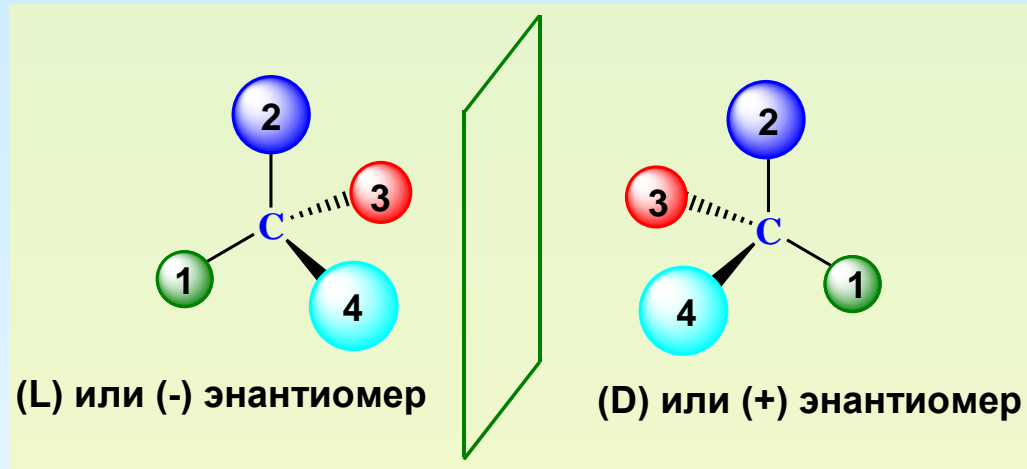
Пластик ($T_{\text{плавления}} = +80^{\circ}\text{C}$)

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

3. цис- и транс-изомеры



Стереоизомерия

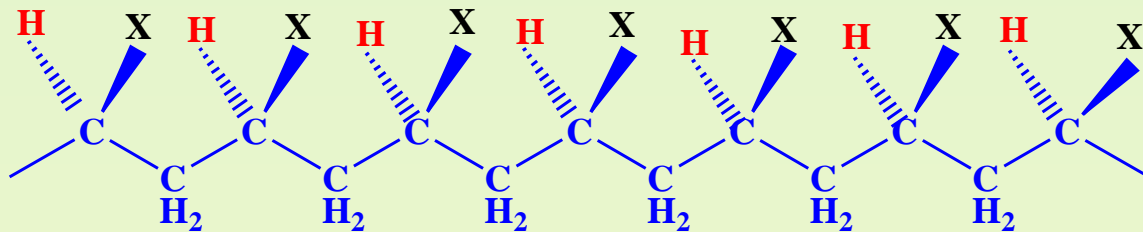
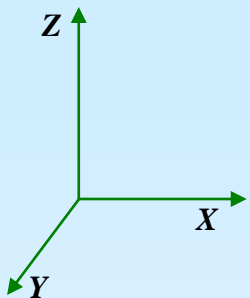


ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫЙ атом углерода

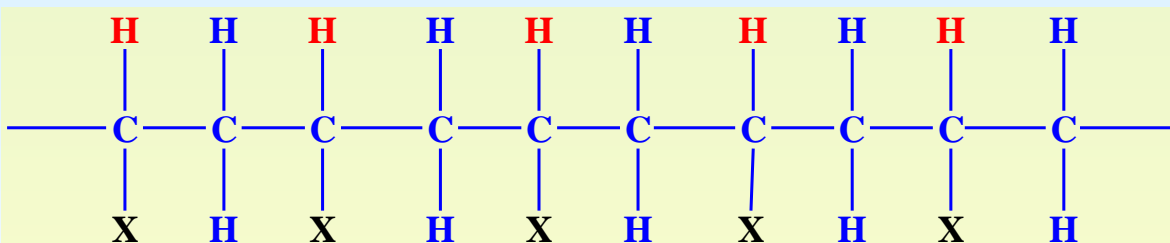
Стереοизомерия – изо- и синдио- изомеры

Вид сверху

Изотактические полимеры



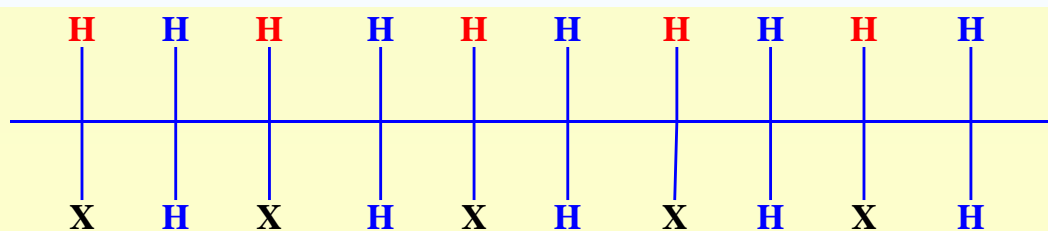
1 - Изотактический полимер, пространственная структура



2 - Изотактический полимер, вид сверху



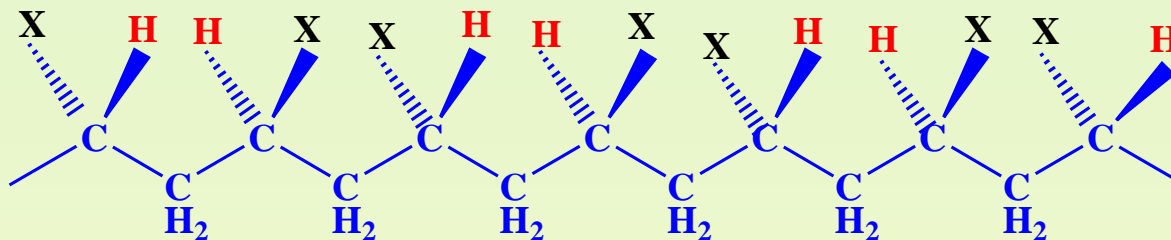
uuuuuu
dddddd



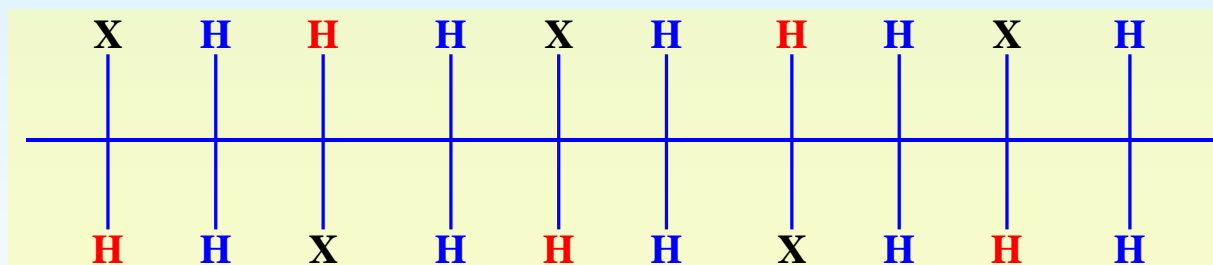
3 - Изотактический полимер, проекция Фишера

Стереοизомерия – изо- и синдио- изомеры

Синдиотактические полимеры



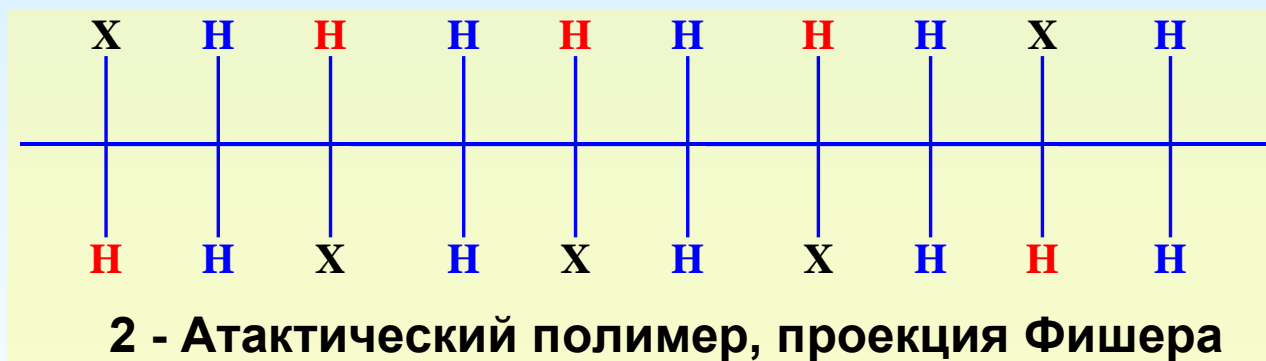
1 - Синдиотактический полимер, пространственная структура



2 - Синдиотактический полимер, проекция Фишера

ldldldldldldldldld

Атактические полимеры



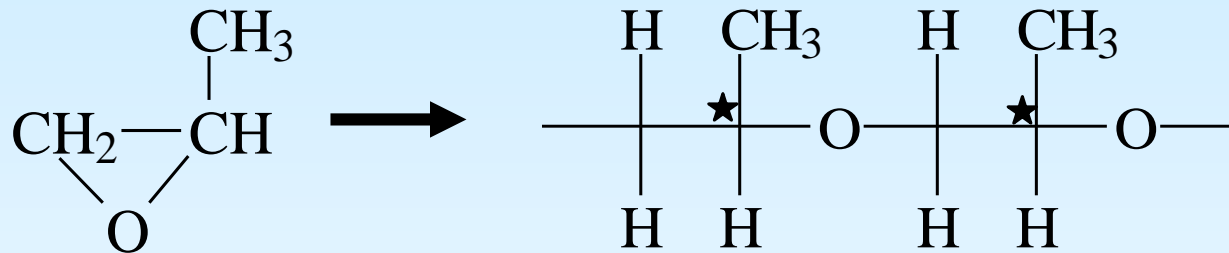
ldlldddldldlldldldld

Влияние стереоизомерии на свойства полимеров
изо-ПММА ($T_{ст} = 40^{\circ}C$); синдио-ПММА ($T_{ст} = 160^{\circ}C$);
атактический-ПММА ($T_{ст} = 110^{\circ}C$).
ПММА - полиметилметакрилат

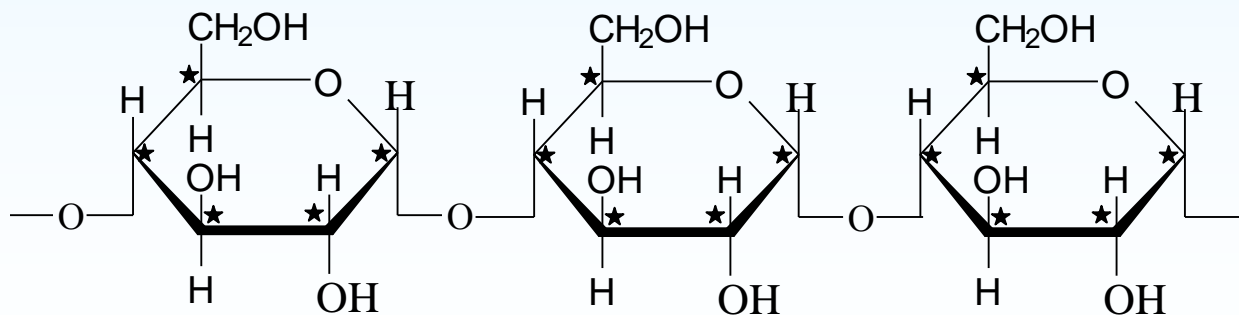
КОНФИГУРАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

примеры истинно асимметрических атомов углерода

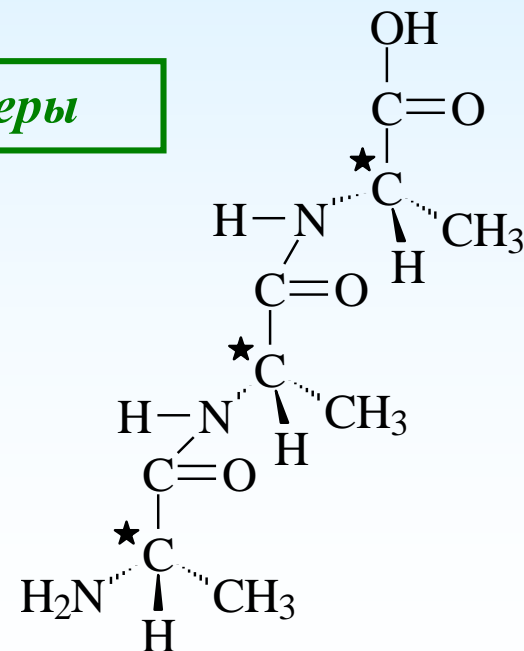
*синтетические
полимеры*



биополимеры



поли-1,4- α , *d*-глюкопиранозид (амилоза)

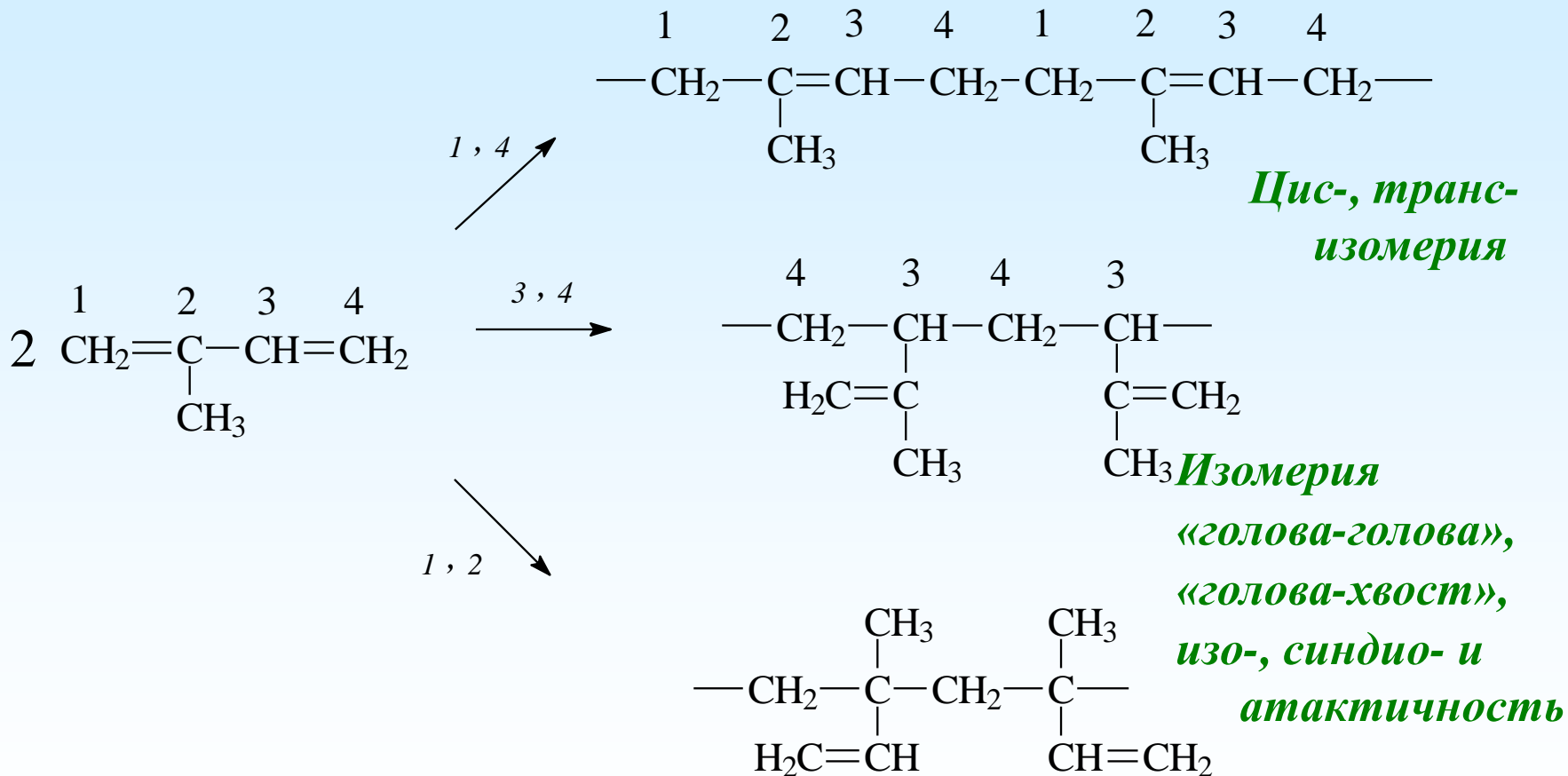


поли-*l*-аланин

Задача № 3

Перечислите все возможные изомеры для полиизопрена

Ответ:

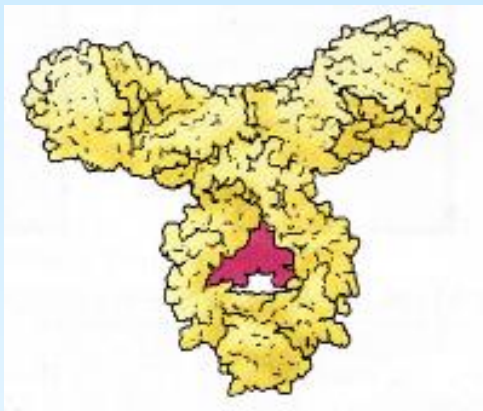


КОНФОРМАЦИЯ

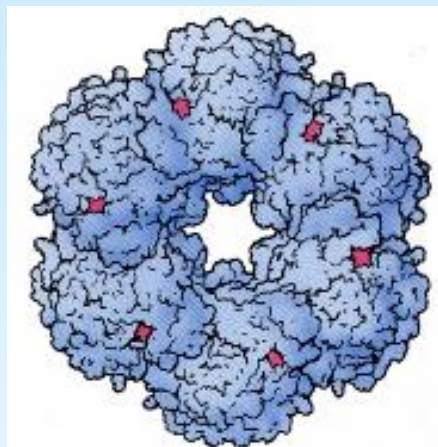
Взаимное расположение атомов и атомных групп, которое может быть изменено без разрыва связей основной цепи за счет внутреннего вращения вокруг химических связей

Конформация - это пространственная форма макромолекулы, которую она принимает в результате теплового движения.

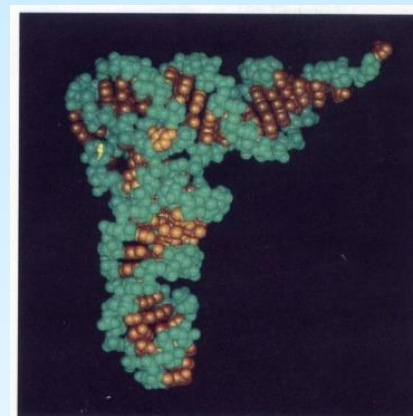
«Необычные» свойства биологических полимерных макромолекул



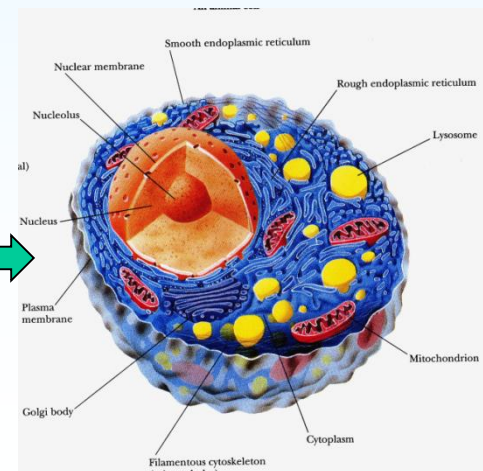
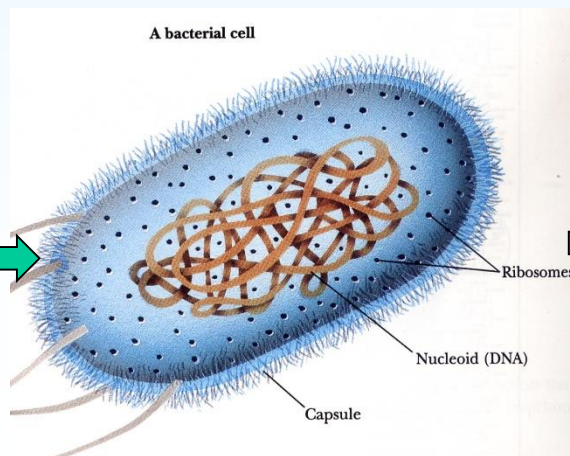
иммуноглобулин

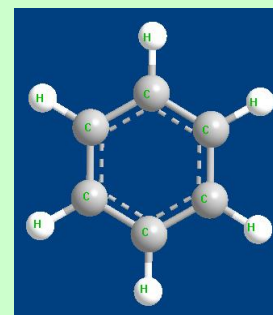
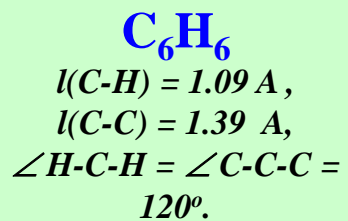
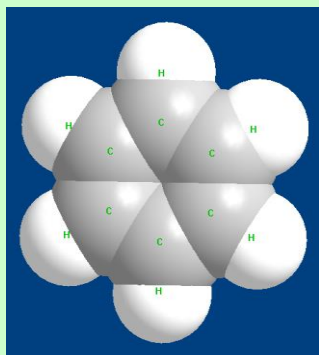
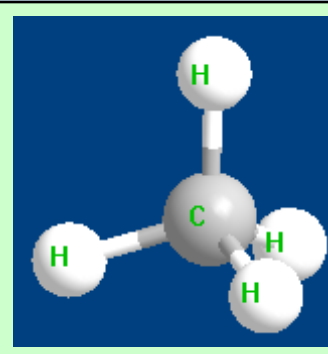
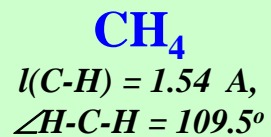
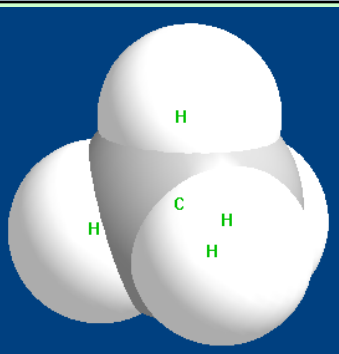
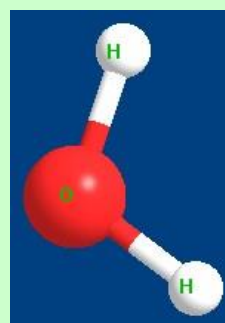
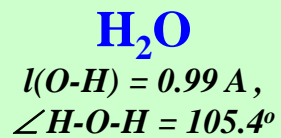
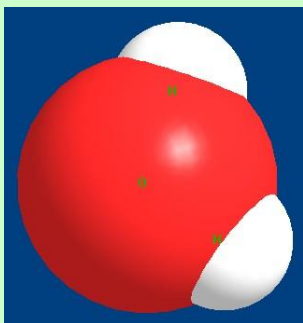


глутаминсинтетаза



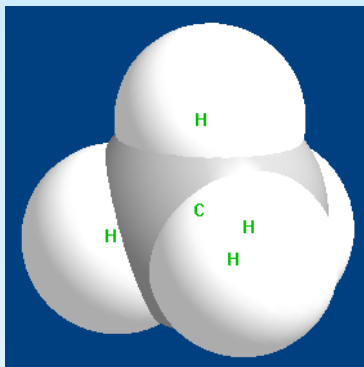
*Фенилаланиловая
t-РНК дрожжей*



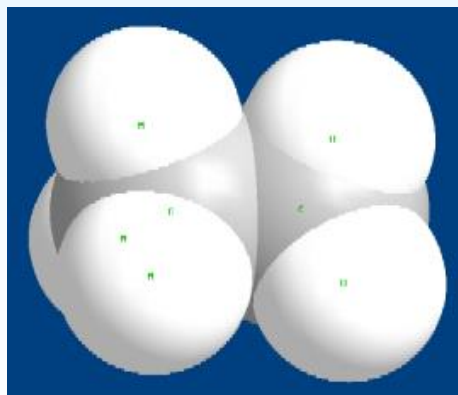
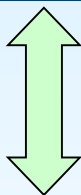
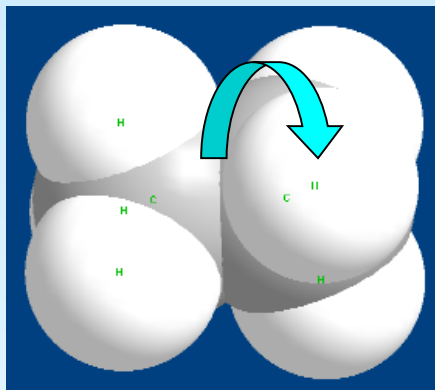


Потеря фиксированной формы при образовании углеродной цепи

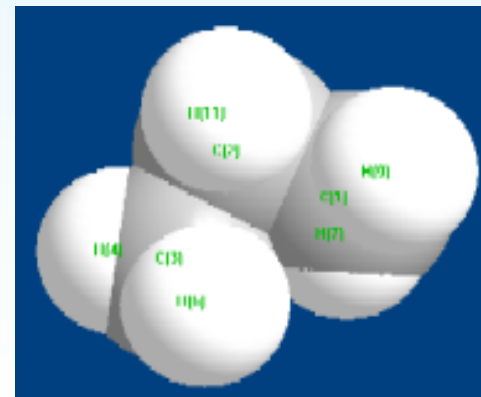
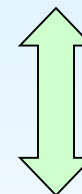
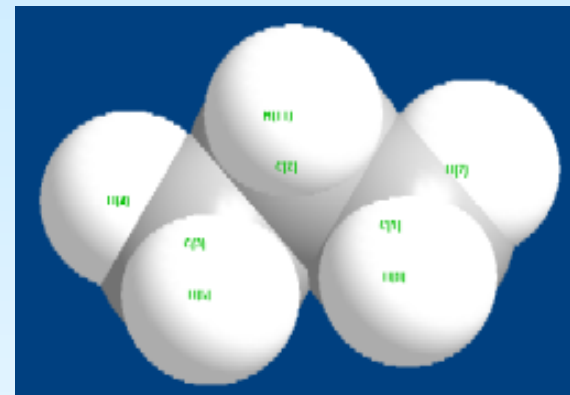
метан



этан

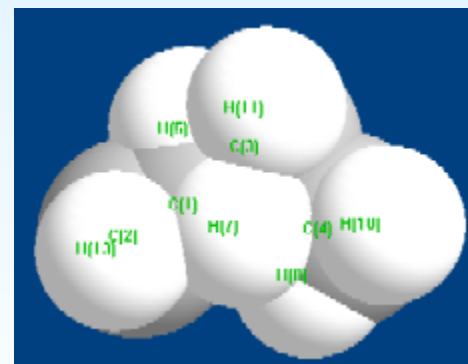
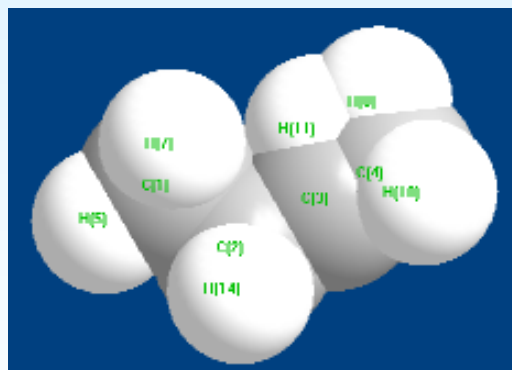
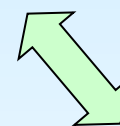
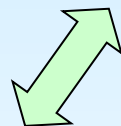


пропан



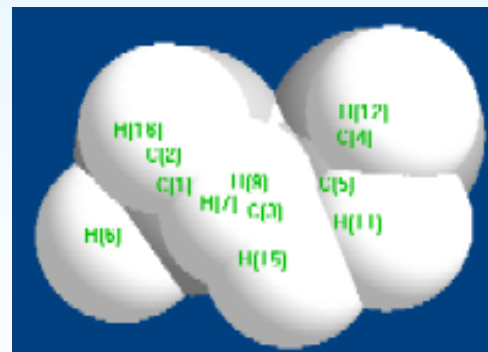
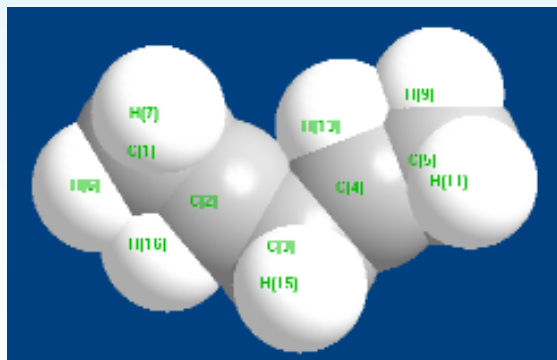
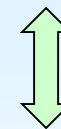
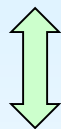
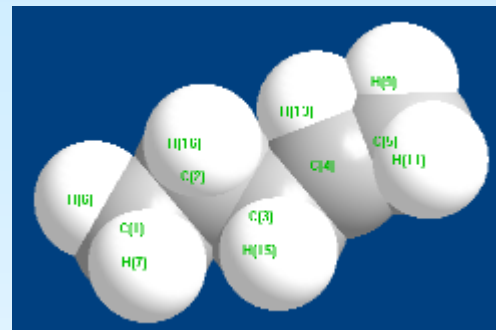
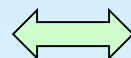
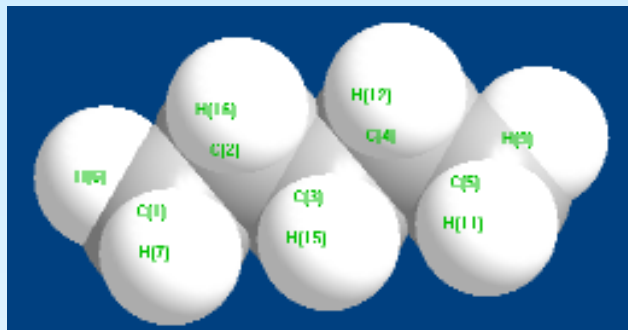
Потеря фиксированной формы при образовании углеродной цепи

бутан

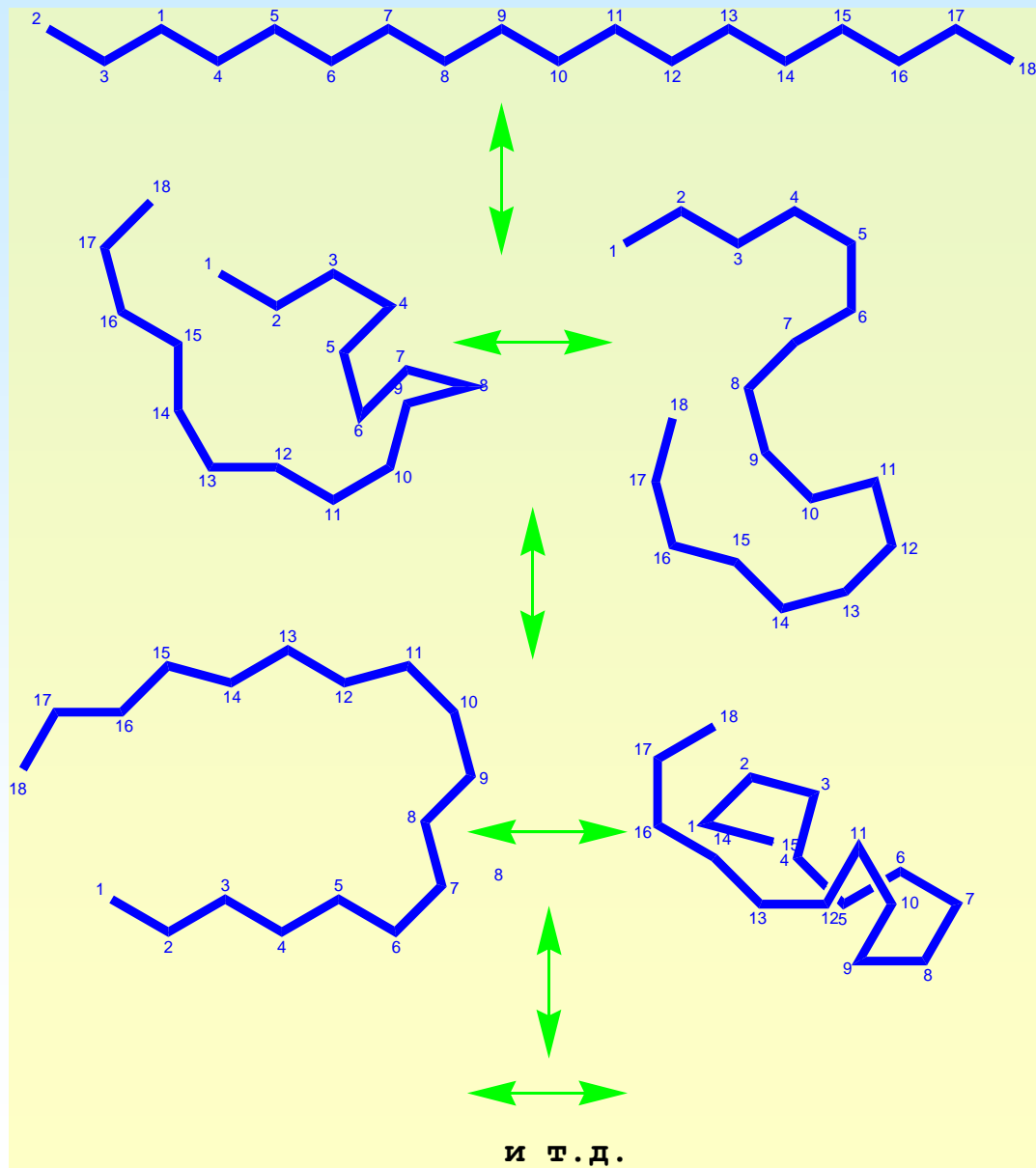
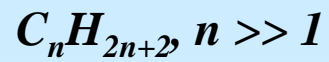


Потеря фиксированной формы при образовании углеродной цепи

пентан

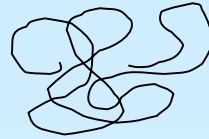


Потеря фиксированной формы при образовании углеродной цепи



КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ синтетических полимеров

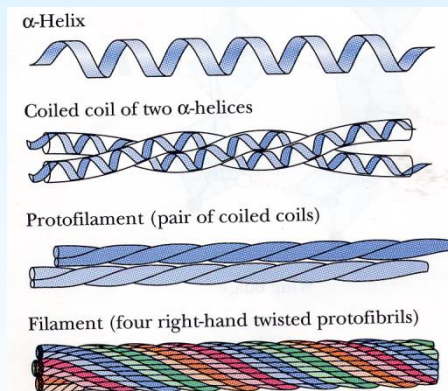
—
стержень
(«жесткая»
конструкция)



макромолекулярный
клубок
(«мягкая и рыхлая»
конструкция)

●
глобула
(«жесткая и плотная»
конструкция)

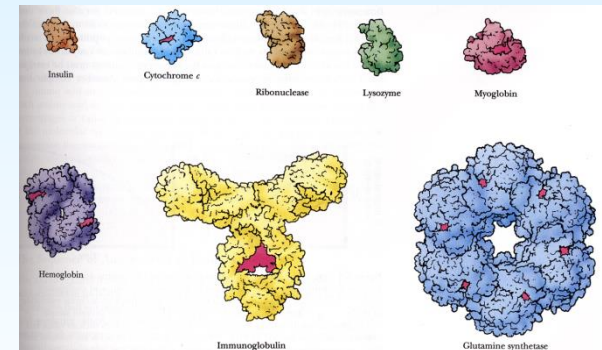
КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ биологических полимеров



стержень
(фибрилярные
белки)

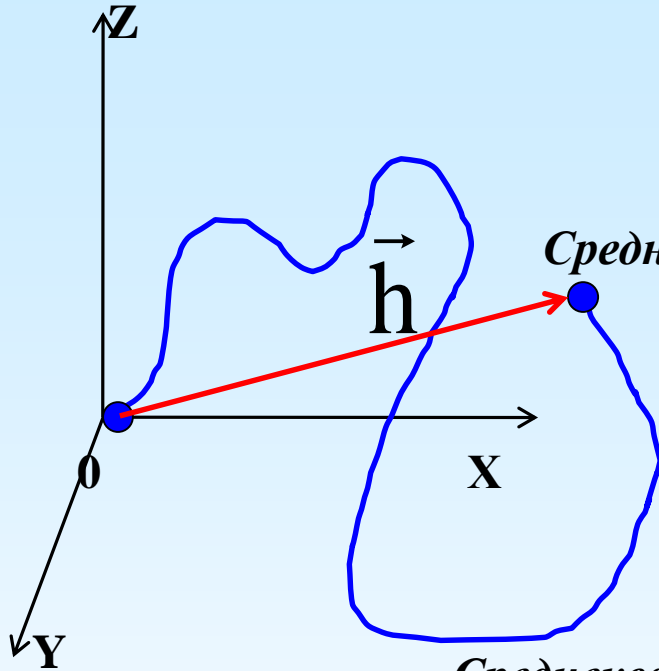


макромолекулярный
клубок
(денатурированные
биополимеры)



глобула
(глобулярные белки)

Статистический клубок – количественное описание

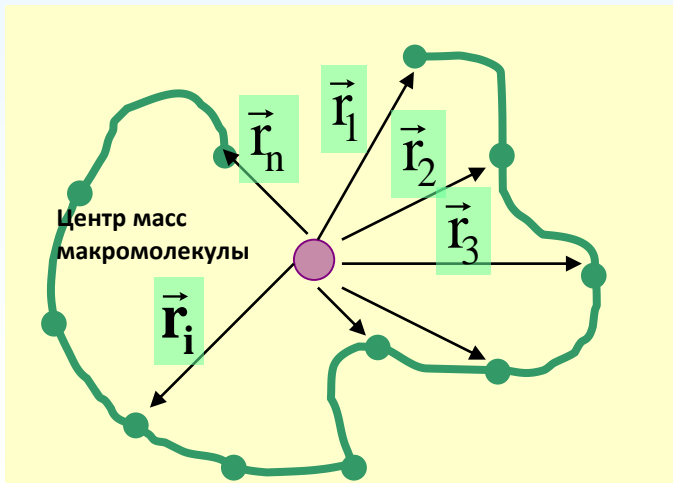


$$\langle \vec{h} \rangle = 0$$

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи

$$\langle \vec{h}^2 \rangle^{1/2} = \langle h^2 \rangle^{1/2} \neq 0$$

Среднеквадратичный радиус инерции

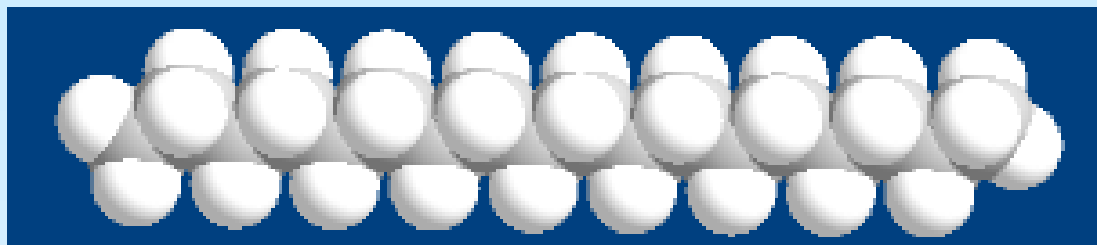


$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle \vec{r}_i^2 \rangle$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle h^2 \rangle}{6}$$

Модель свободно-сочлененной цепи

Реальная цепь



Для виниловых полимеров

$$n = 2P - 1 \approx 2P$$

n - число связей, l - длина одной связи

Бестелесная цепь с фиксированными валентными углами



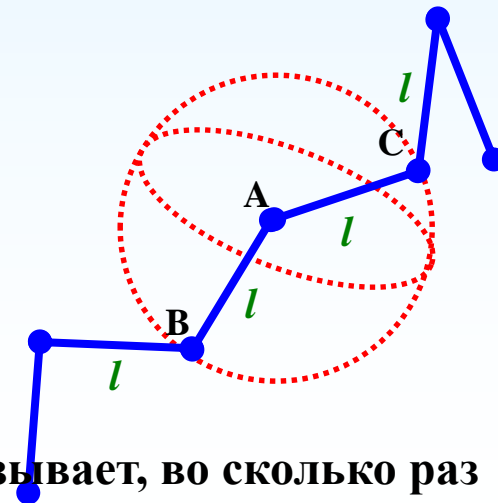
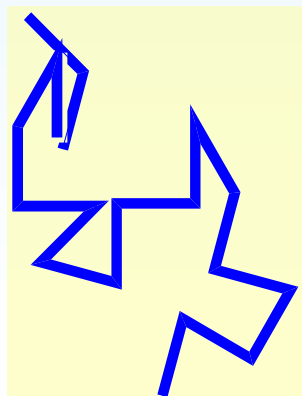
L - контурная длина цепи (расстояние между концами цепи полностью вытянутой макромолекулы)

$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = l\sqrt{n}$$

Свободно-сочлененная цепь

$$s = \sqrt{n} \sim \sqrt{P} \sim \sqrt{M}$$

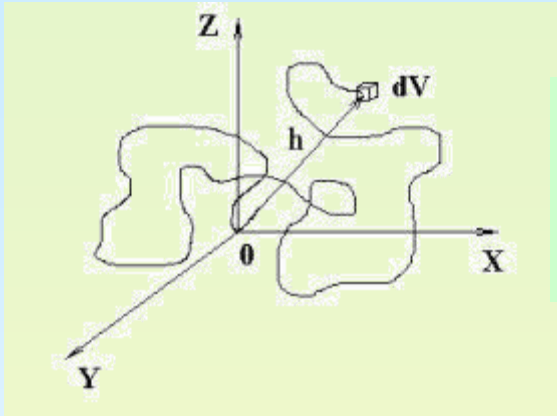
$$L = \sum_{i=1}^n l = nl$$



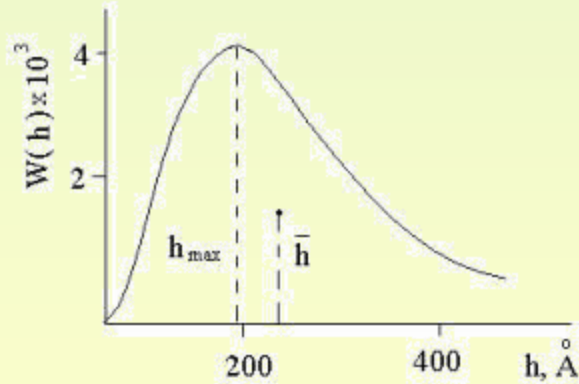
$$s = \frac{L}{\langle h^2 \rangle^{1/2}} = \frac{nl}{l\sqrt{n}} = \sqrt{n}$$

S - степень свертнутости; показывает, во сколько раз макромолекула самопроизвольно уменьшает свои размеры

Модель свободно-сочленённой цепи – функции распределения звеньев внутри клубка

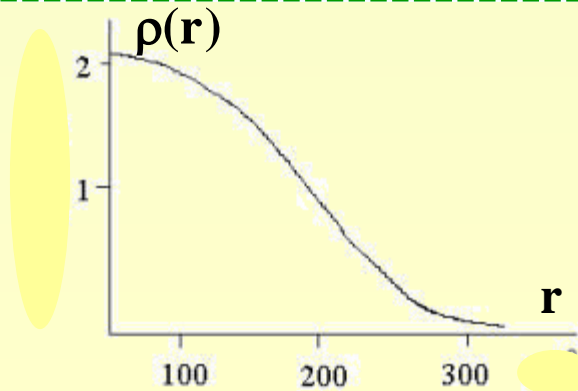


$$W(\vec{h})dV = \left[\frac{3}{2\pi nl^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3h^2}{2nl^2}} dx dy dz = \left[\frac{3}{2\pi \langle h^2 \rangle} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3h^2}{2\langle h^2 \rangle}} dx dy dz$$



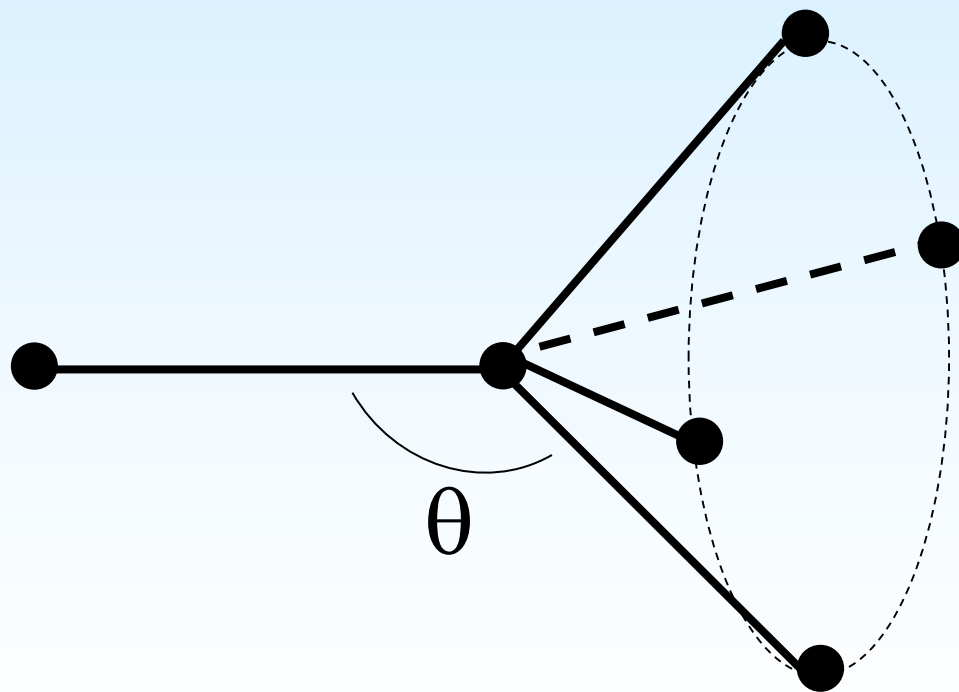
$$W(h)dV = 4\pi h^2 \left[\frac{3}{2\pi nl^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3h^2}{2nl^2}} dh \sim Ah^2 e^{-bh^2} dh$$

$$h_{\max}^2 = \frac{2}{3} nl^2 = \frac{2}{3} \langle h^2 \rangle$$



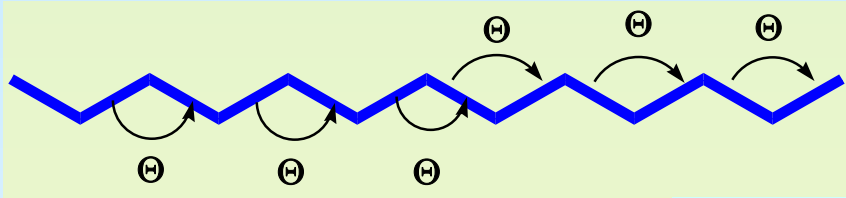
$$\rho(r) = n \left[\frac{3}{2\pi \langle R_g^2 \rangle} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3r^2}{2\langle R_g^2 \rangle}}$$

**специфика поворотной
изомерии для звеньев
полимерной цепи**

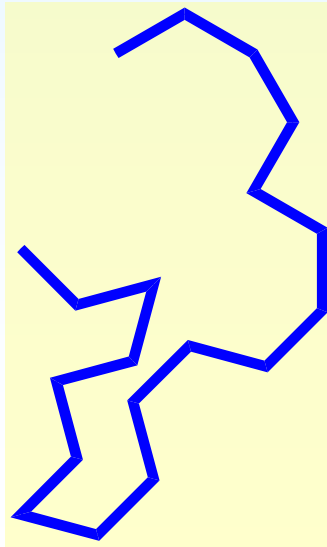
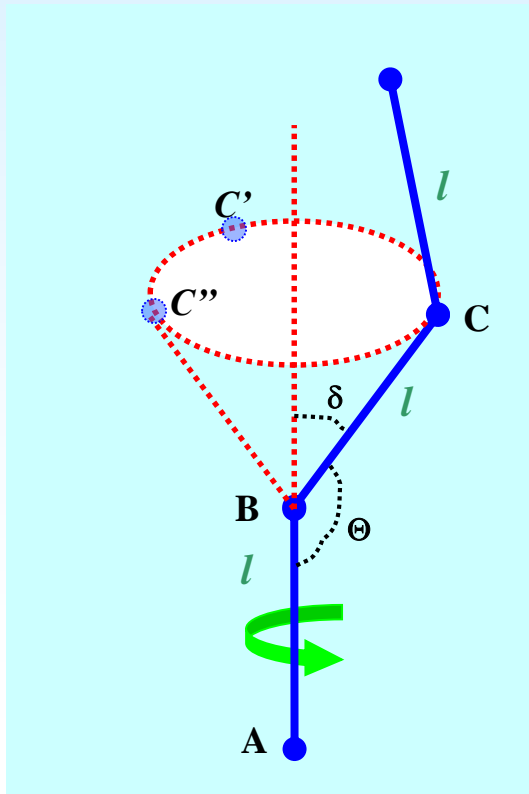
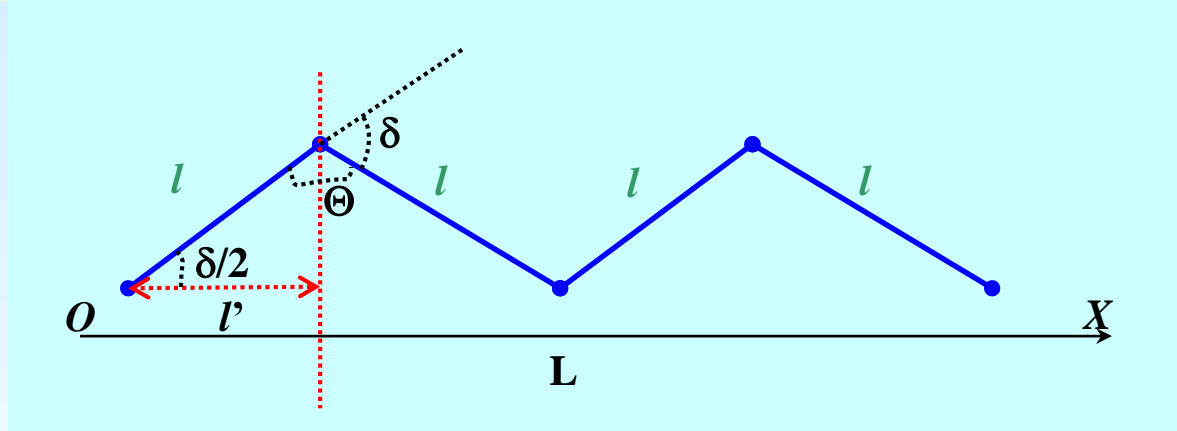


**Для диады связей
вращение последующей
связи относительно
предшествующей
возможно в пределах
окружности, заданной
валентным углом θ**

Модель цепи с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением

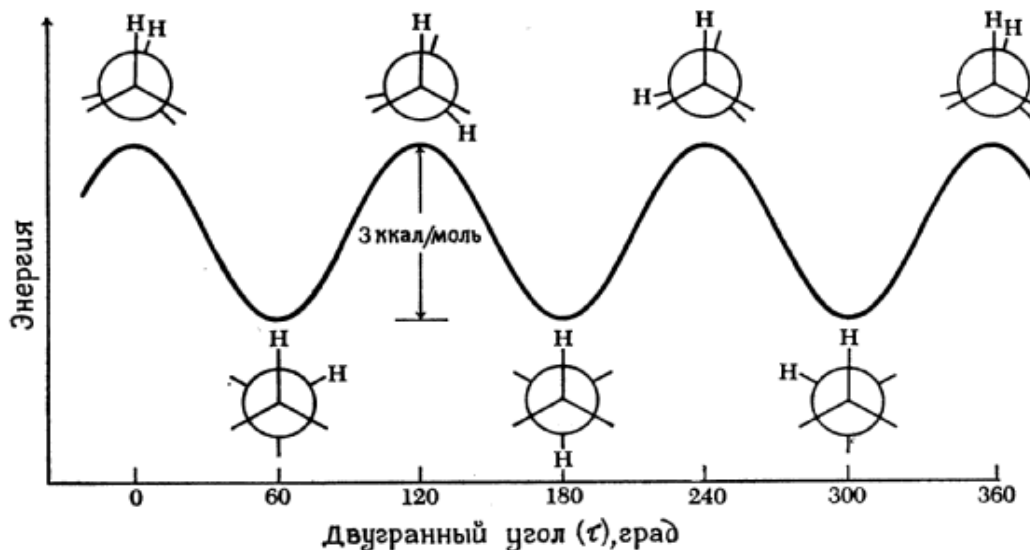
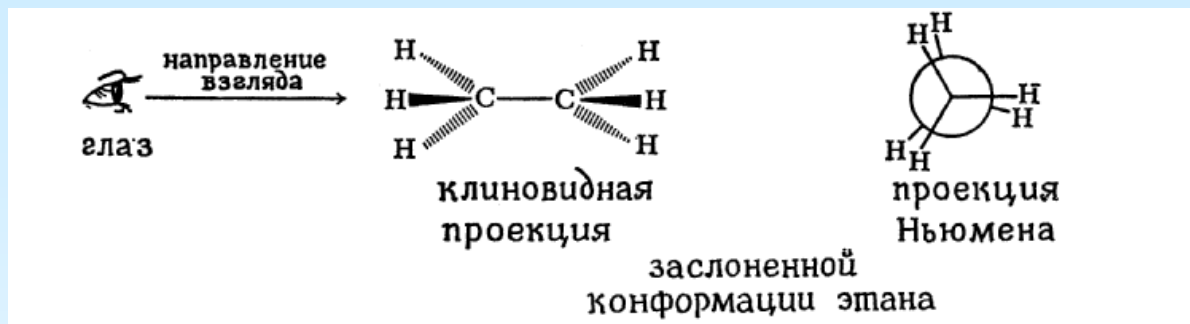


$$\langle \mathbf{h}^2 \rangle^{1/2} = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta}}$$



$$L = nl' = nl \cos(\delta / 2) = nl \sin(\Theta / 2)$$

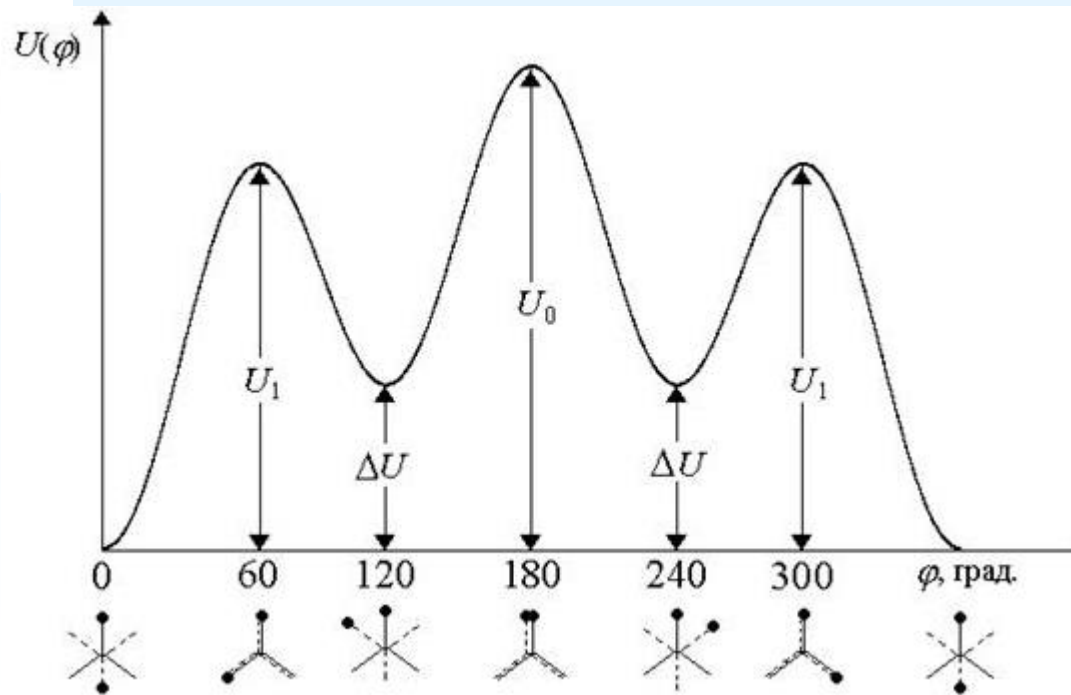
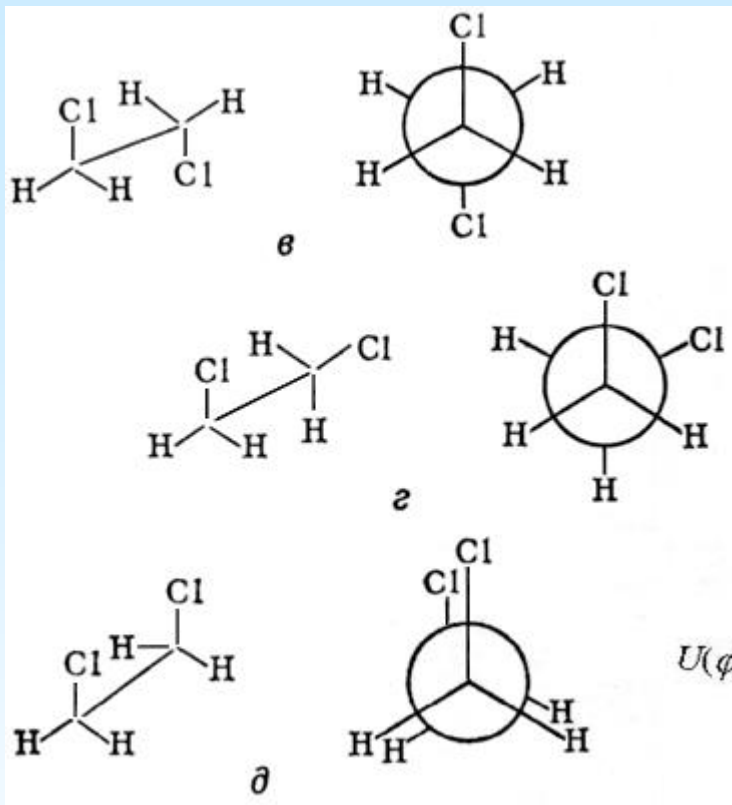
Заторможенность вращения вокруг С-С связей. Конформационный анализ молекулы этана.



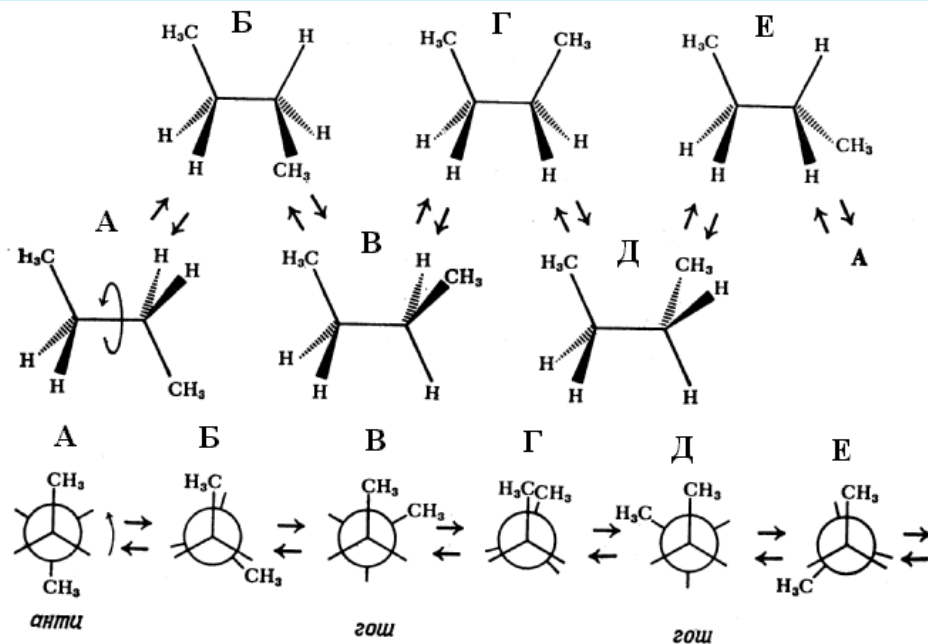
Энергетический профиль вращения вокруг связи С—С в этане.

Гращение «заднего» атома углерода изображено изменением двугранного угла между двумя показанными атомами водорода. Для простоты остальные атомы водорода опущены. Вверху изображены заслоненные конформации, а внизу — заторможенные.

поворотная изомерия на примере дихлорэтана

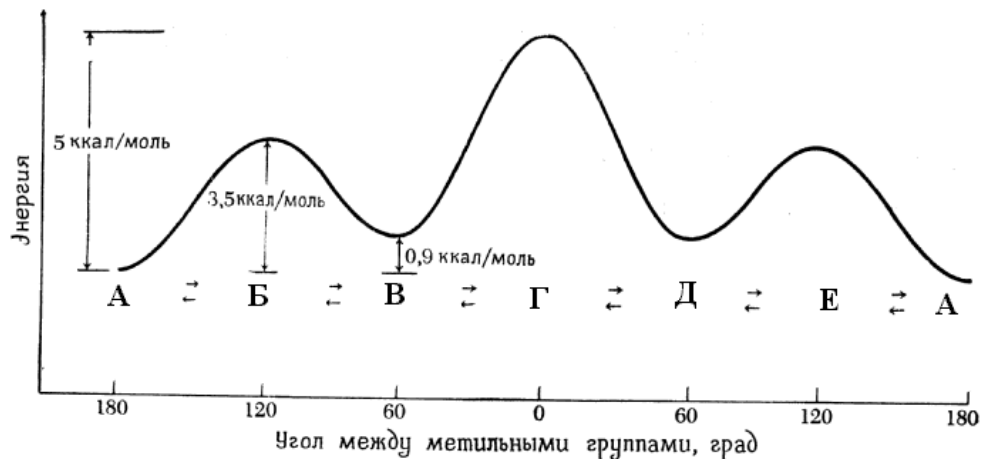


Заторможенность вращения вокруг С-С связей. Конформационный анализ молекулы бутана (модель участка цепи полиэтилена).



Конформационное распределение в *n*-бутане.

Переход происходит в результате вращения в направлении, показанном изогнутой стрелкой. Конформации А, В и Д являются заторможенными, а Б, Г и Е — заслоненными.

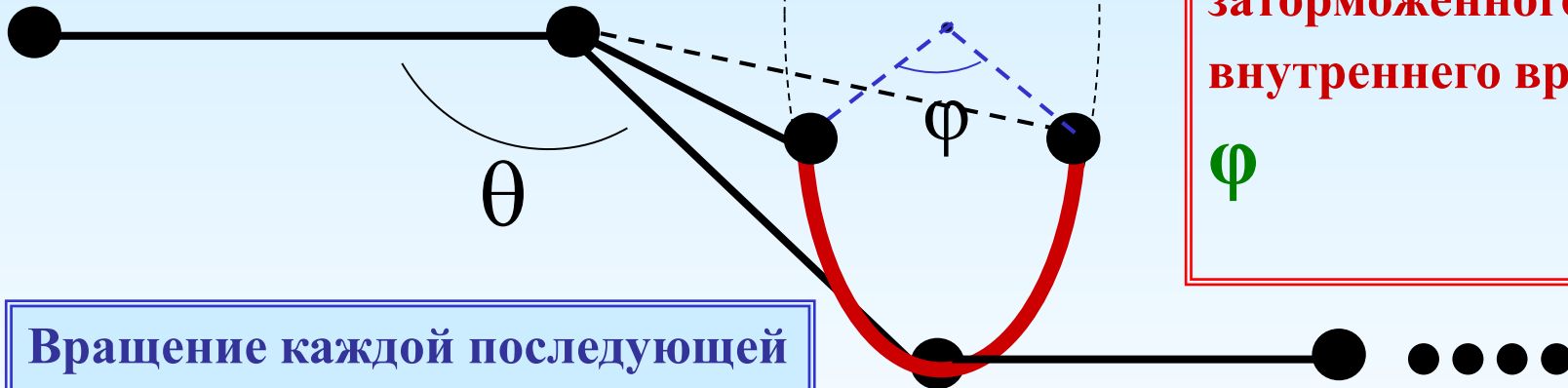


Барьер вращения вокруг центральной связи С—С в бутане

специфика поворотной
изомерии для звеньев
полимерной цепи

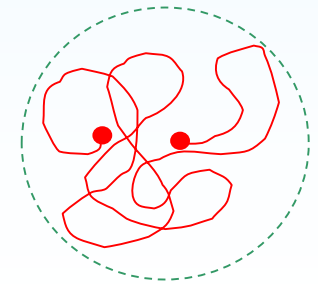
В полимерной цепи
вращение последующей
связи относительно
предшествующей
возможно в пределах
сегмента окружности,
заданного углом
заторможенного
внутреннего вращения

Φ

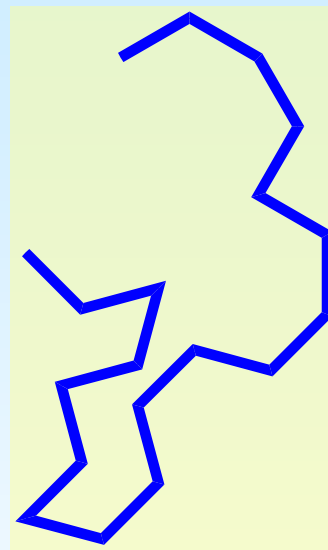
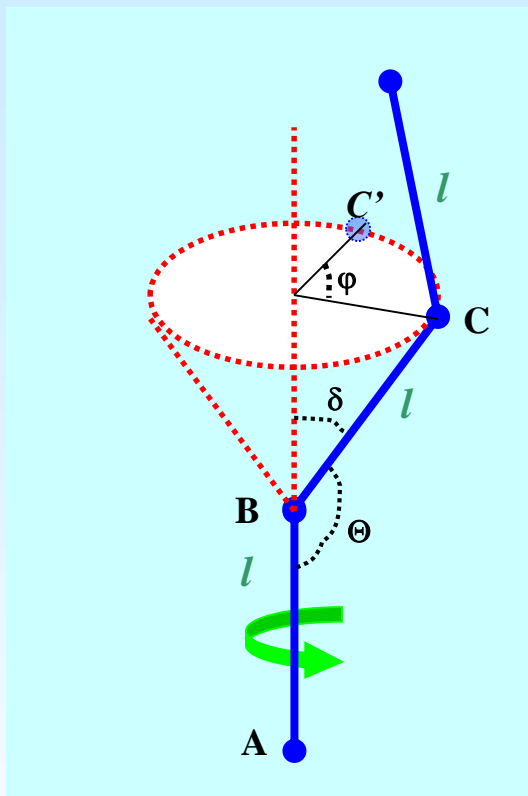


Вращение каждой последующей
связи относительно
предшествующей определяет
гибкость макромолекулы

Макромолекула
сворачивается в
макромолекулярный
клубок



Модель цепи с фиксированными валентными углами
и заторможенным внутренним вращением

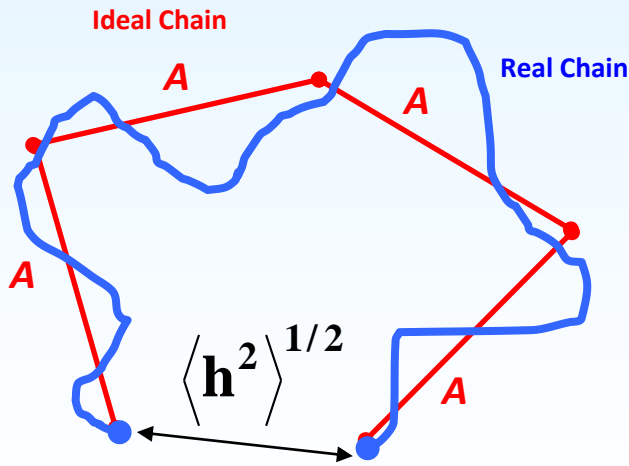


$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta}} \sqrt{\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle}}$$

Эффект кооперативности

$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta}} \sqrt{\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle}} \sqrt{1 + \Delta}$$

Использование понятия сегмента Куна для оценки гибкости полимерных молекул.



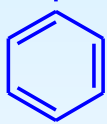

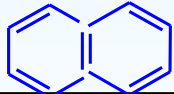
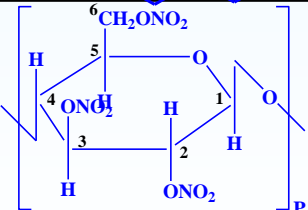
$$\langle h^2 \rangle_{\text{идеал}}^{1/2} = \langle h^2 \rangle_{\text{реал}}^{1/2} = A \sqrt{N}$$

$$L_{\text{реал}} = L_{\text{идеал}} = NA$$

$$A = \frac{\langle h^2 \rangle}{L}$$

$$N = \frac{L}{A} = \frac{L^2}{\langle h^2 \rangle}$$

Сегмент Куна – количественный критерий гибкости макромолекул

Полимер	Формула	Величина сегмента, нм	Число мономерных звеньев в сегменте
Полидиметилсилоксан	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_p$	1.4	4.9
Полистирол	$\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_p\text{---}$ 	2.0	7.9
Поливинилхлорид	$\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_p\text{---}$ 	3.0	11.7
Поливинилнафталин	$\text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_p\text{---}$ 	3.9	17.4
Тринитроцеллюлоза		20.0	30
Поли- <i>n</i> -бензамид	$\left[\text{NH---C(=O)---} \langle \text{benzene ring} \rangle \right]_p$	62.0	100

Задача №4

Дана макромолекула полиэтилена степени полимеризации 800.

Рассчитайте:

- (1) контурную длину макромолекулы;
- (2) среднеквадратичное расстояние между концами цепи;
- (3) степень свёрнутости исходя из:
 - (а) модели свободно-сочлененной цепи (длина С-С связи - 0.154 нм);
 - (б) модели цепи с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением (длина С-С связи – 0.154 нм; валентный угол $\angle\text{C-C-C} = 109.5^\circ$; $\cos(180-109.5)^\circ = 0.334$; $\sin(109.5^\circ/2) = 0.817$;
 - (в) используя экспериментально установленные значения статистического сегмента Куна для полиэтилена (длина сегмента - 2 нм, количество мономерных звеньев в сегменте - 8). Какой из этих расчётов наиболее близок к реальности?

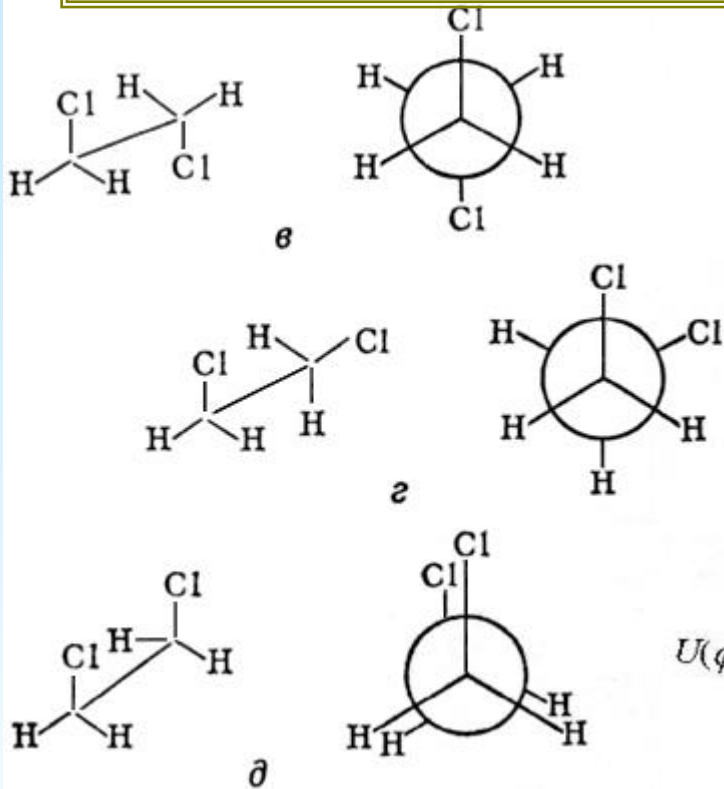
Ответ:

(а) $L = 246.4$ нм; $\langle h \rangle = 6.2$ нм; $S = 40$;

(б) $L = 201.3$ нм; $\langle h \rangle = 8.7$ нм; $S = 23$;

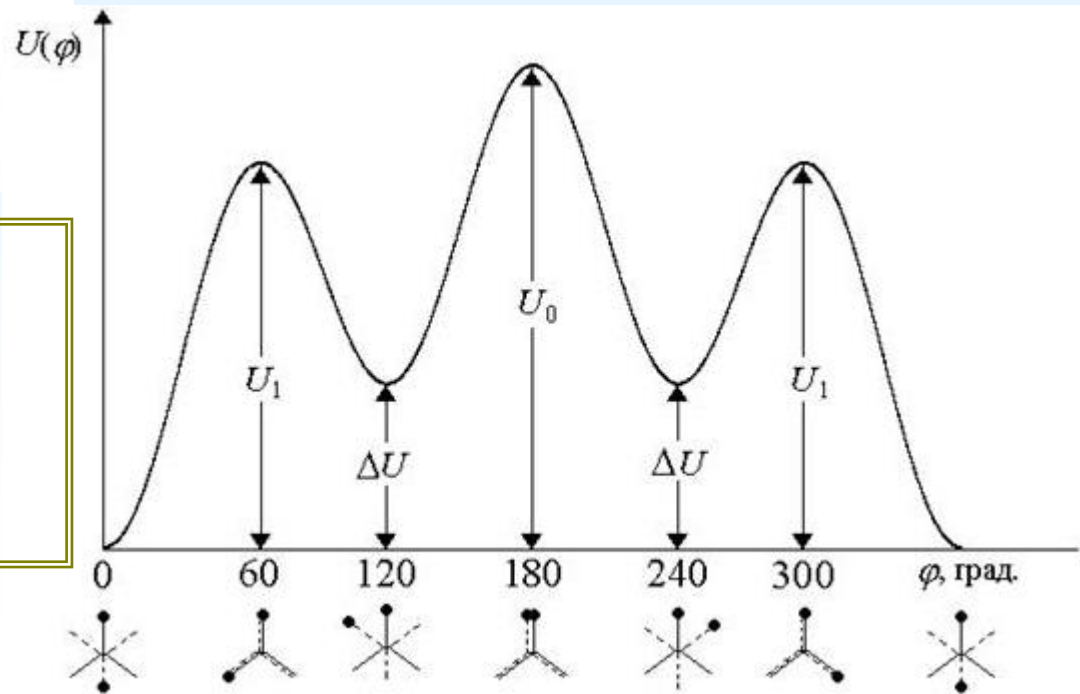
(а) $L = 200$ нм; $\langle h \rangle = 200$ нм; $S = 10$;

Кинетическая и термодинамическая гибкость



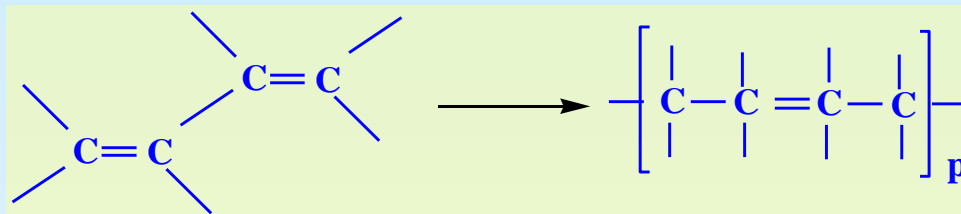
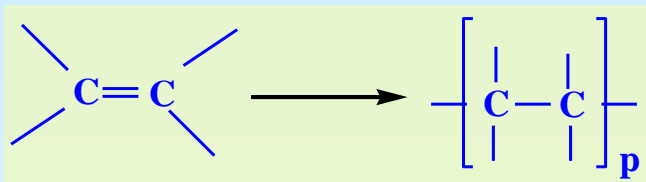
Величина ΔU определяет термодинамическую гибкость. Чем меньше ΔU , тем больше термодинамическая гибкость макромолекулы.

Величина U_0 определяет кинетическую гибкость. Чем меньше U_0 , тем больше кинетическая гибкость макромолекулы.

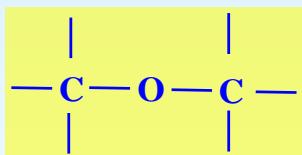


Основные классы наиболее распространенных полимеров

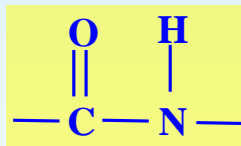
Карбоцепные



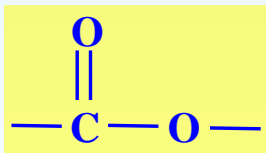
Гетероцепные



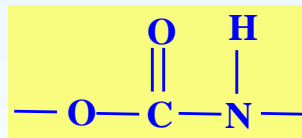
Полиоксиды



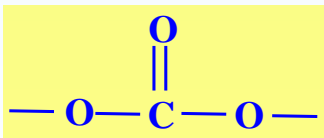
Полиамиды



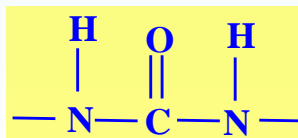
Полиэфиры



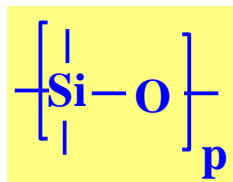
Полиуретаны



Поликарбонаты



Полимочевины



Полисилоксаны и др.