

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## 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  $\text{дм}^3$

	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.)**

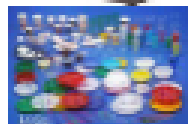
		Усл.ед.
1 млн литровых бутылок	Поливинилхлорид (ПВХ)	66
	Стекло	230
100 км. труб	ПВХ	275
	Сталь	1970

# Загрязнение окружающей среды и биодеструктируемые (биоразлагаемые) полимеры

## Полимерные материалы



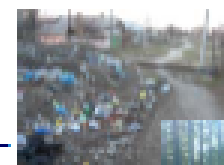
Пластики, пленки, волокна



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

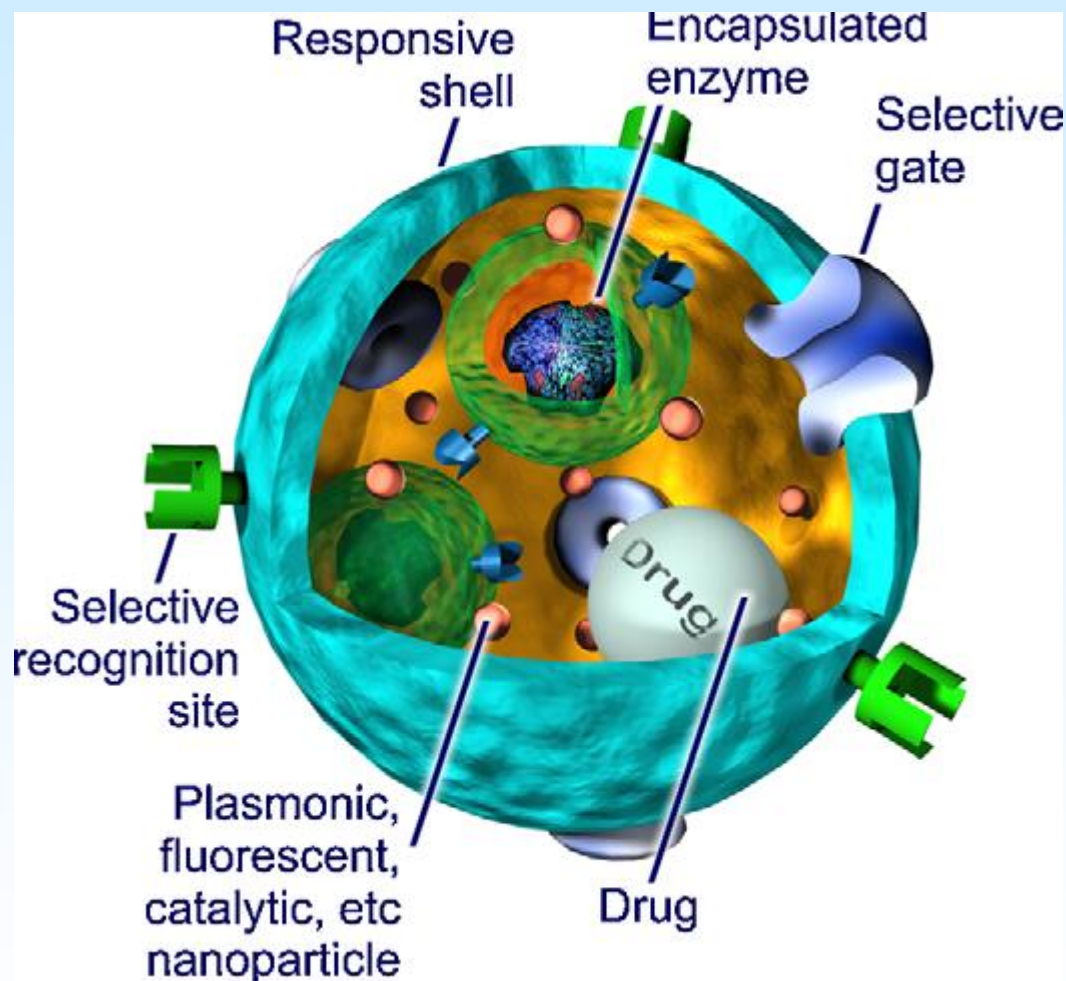
**Искусственные органы**

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

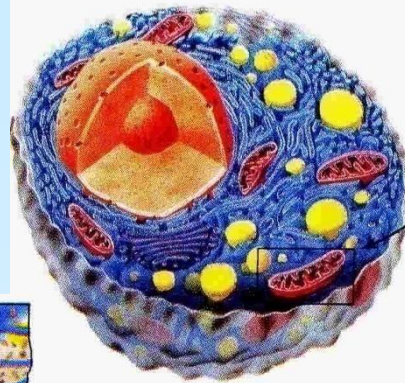
*(целлюлоза, крахмал,  
декстраны, хитин и др.)*

## Полиуглеводороды

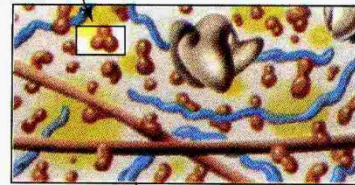
*(натуральный каучук,  
гуттаперча)*

# Роль макромолекул в структурной иерархии биологических систем

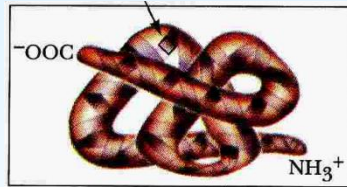
## Клетка



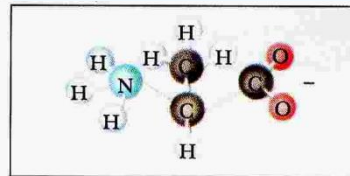
Органеллы клетки (ядро, митохондрии, хлоропласты, вакуоли, аппарат Гольджи и т.д.)



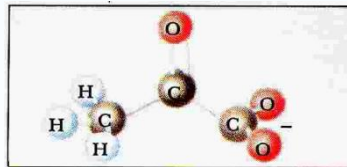
Супрамолекулярные комплексы (рибосомы, цитоскелет, многоферментные комплексы)  
 $10^6 \div 10^9$  а.е.м.



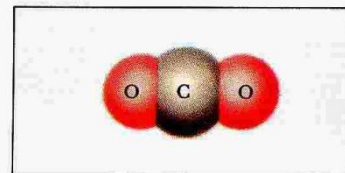
Биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, липиды),  $10^3 \div 10^9$  а.е.м.



Малые органические молекулы - «строительные блоки», биомомеры ( $\alpha$ -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

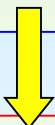
**ДНК**

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



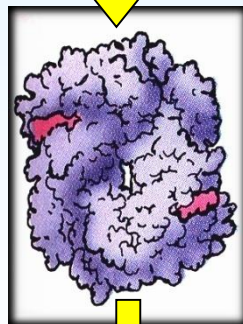
**Матричная РНК**

**...-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. Шершнева, «Химия и физика полимеров», М: КолосС, 2007



## Литература:

### Свободные электронные источники

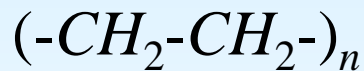
- Учебные материалы по химии высокомолекулярных соединений  
+ Программа + Список литературы// -  
**<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/vms.html>**
- Методические пособия к практикуму по высокомолекулярным  
соединениям //  
**<http://www.vmsmsu.ru/what.html>**
- Макрогалерея // **<http://www.pslc.ws/russian/index.htm>**

## Высокомолекулярное

### соединение

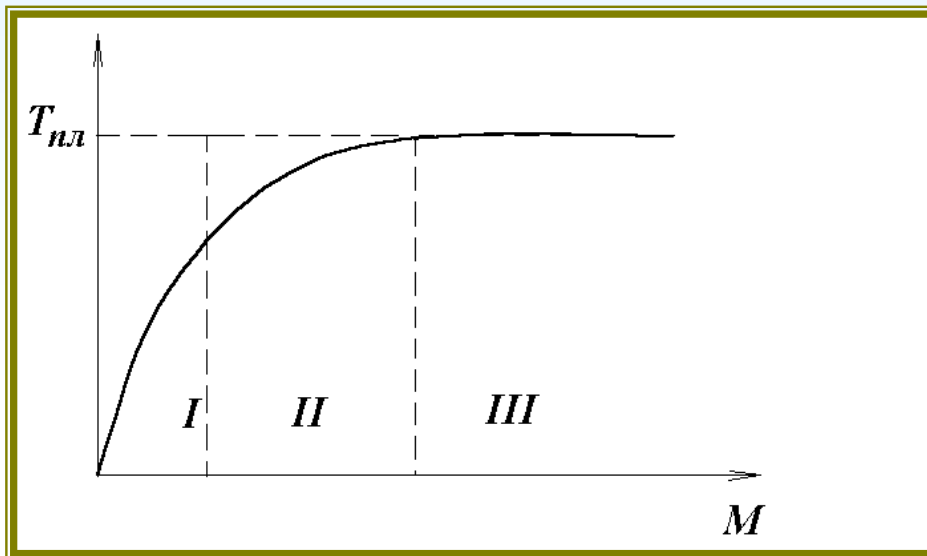
вещество, характеризующееся высокими молекулярными массами, как правило, превышающими 1000 углеродных единиц

### Полимер



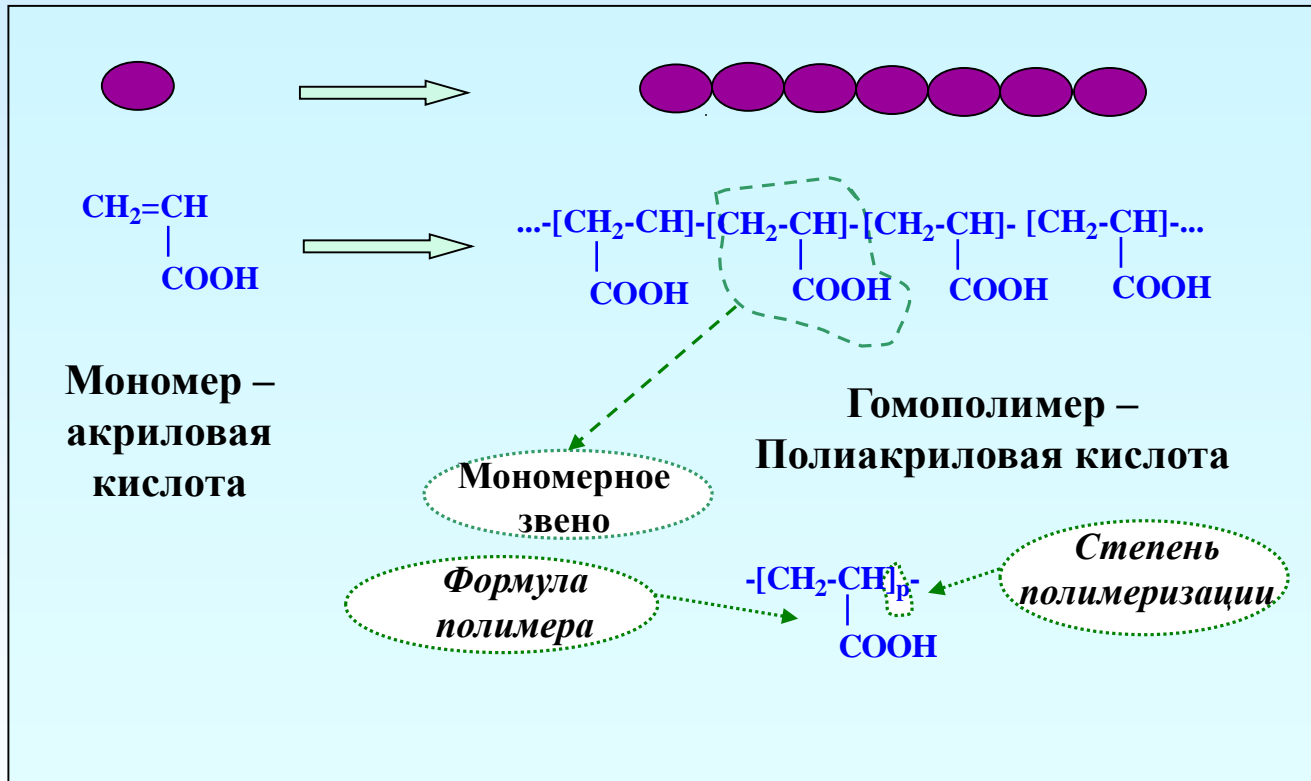
вещество, состоящее из макромолекул, характеризующихся множественным повторением одного или более типов атомов или атомных групп (составных звеньев), соединенных между собой в количестве, достаточном для проявления

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



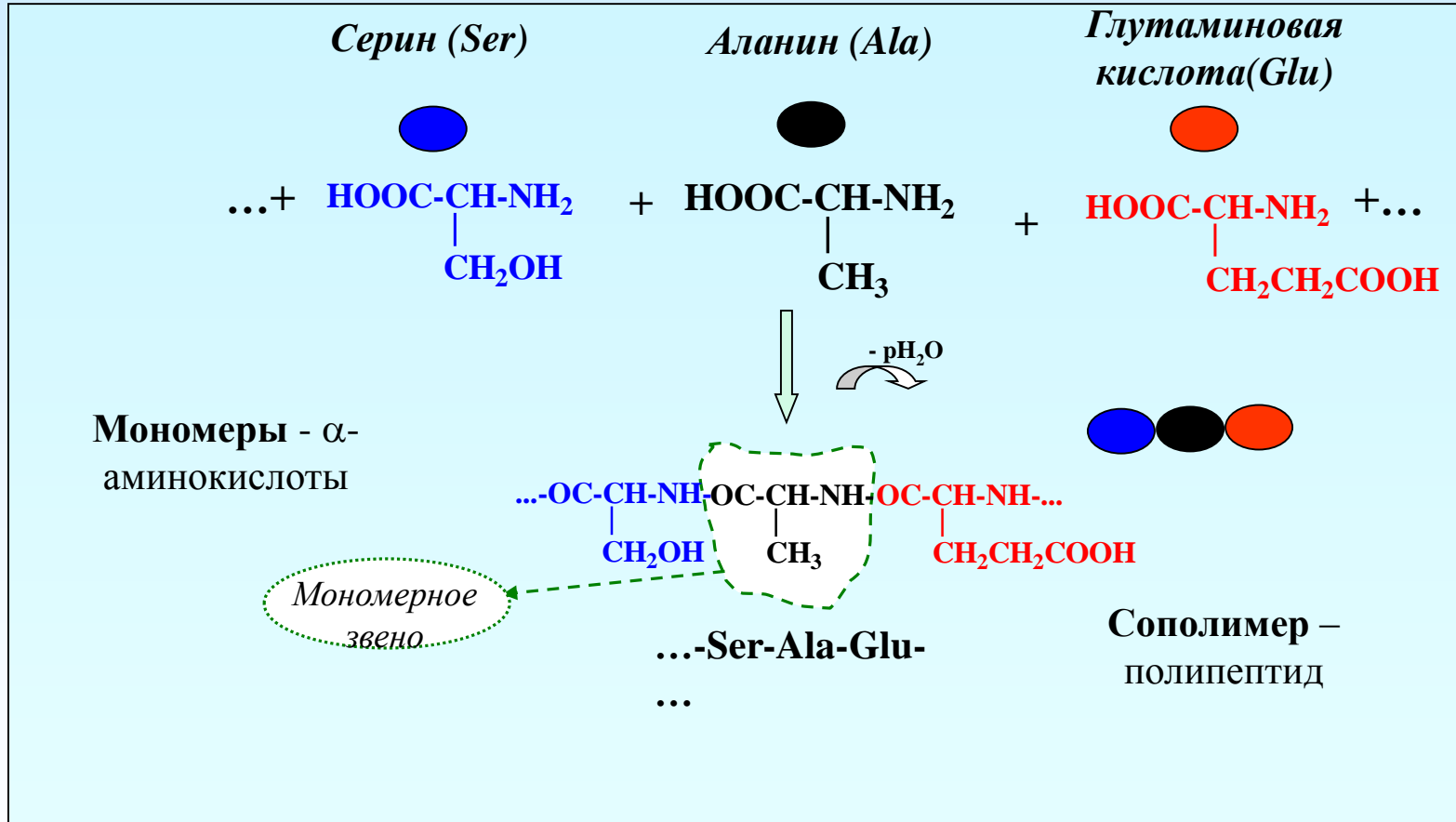
# Основные определения полимерной химии

## Синтетический гомополимер – полиакриловая кислота

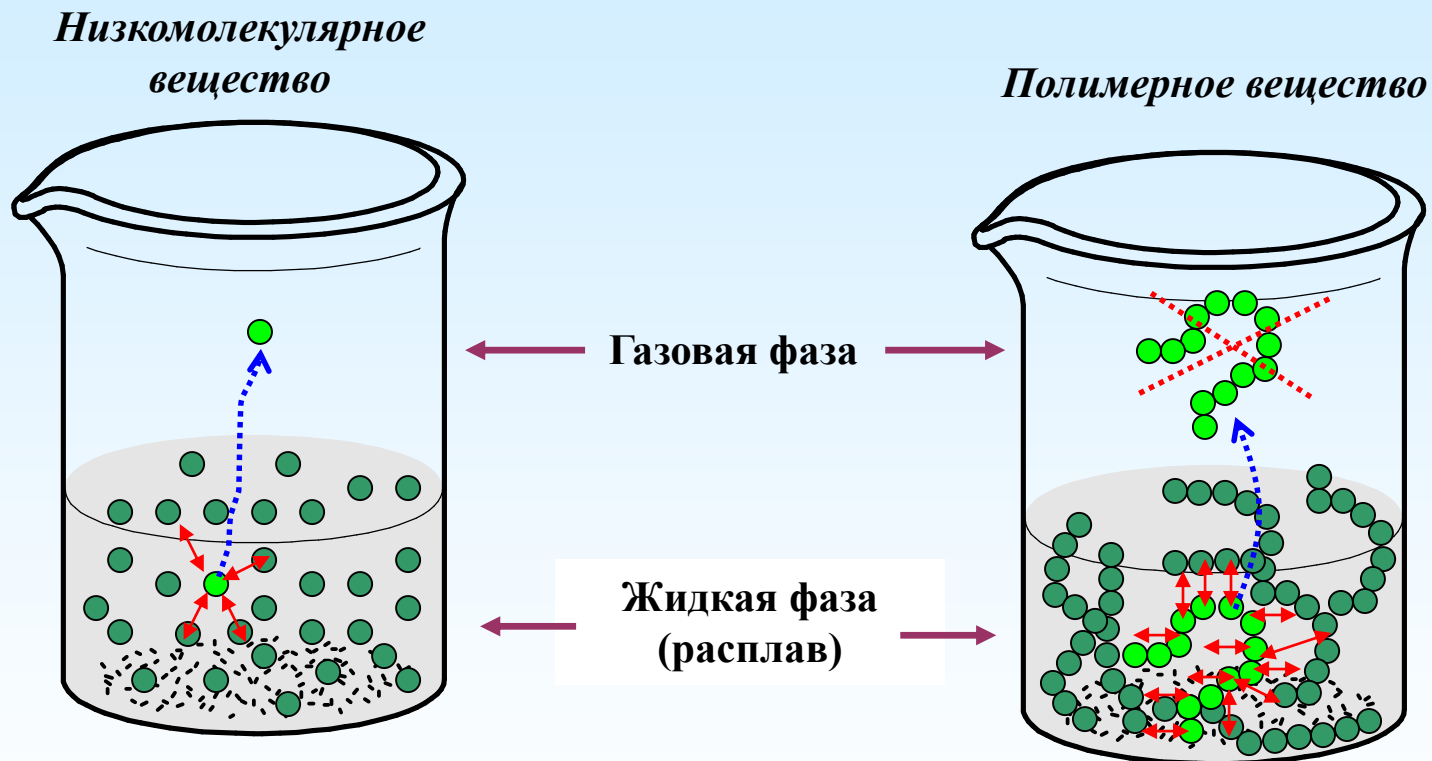


# Основные определения полимерной химии

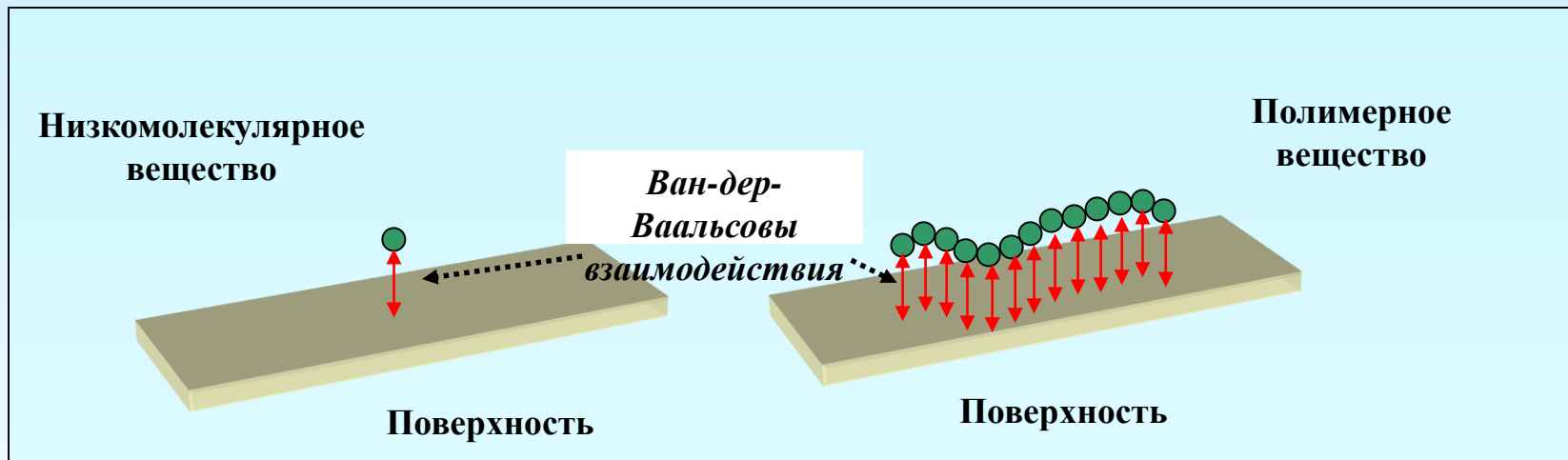
## Природный сополимер - полипептид



## Отсутствие газообразного состояния у полимеров

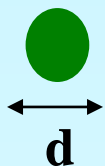


## Адгезионные («клеякие») свойства полимеров

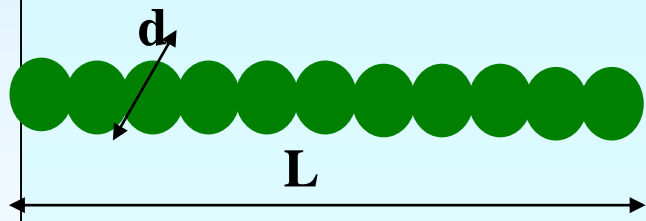




# Основное фундаментальное свойство макромолекул – ГИГАНТСКАЯ АССИМЕТРИЯ

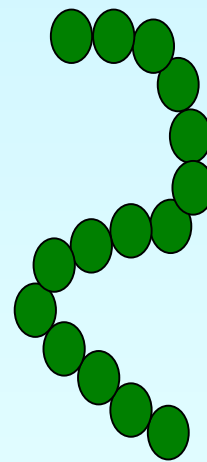
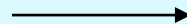
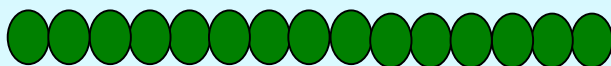


Форма малых молекул  
приблизительно можно считать  
сферической с диаметром  $d$ .



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.

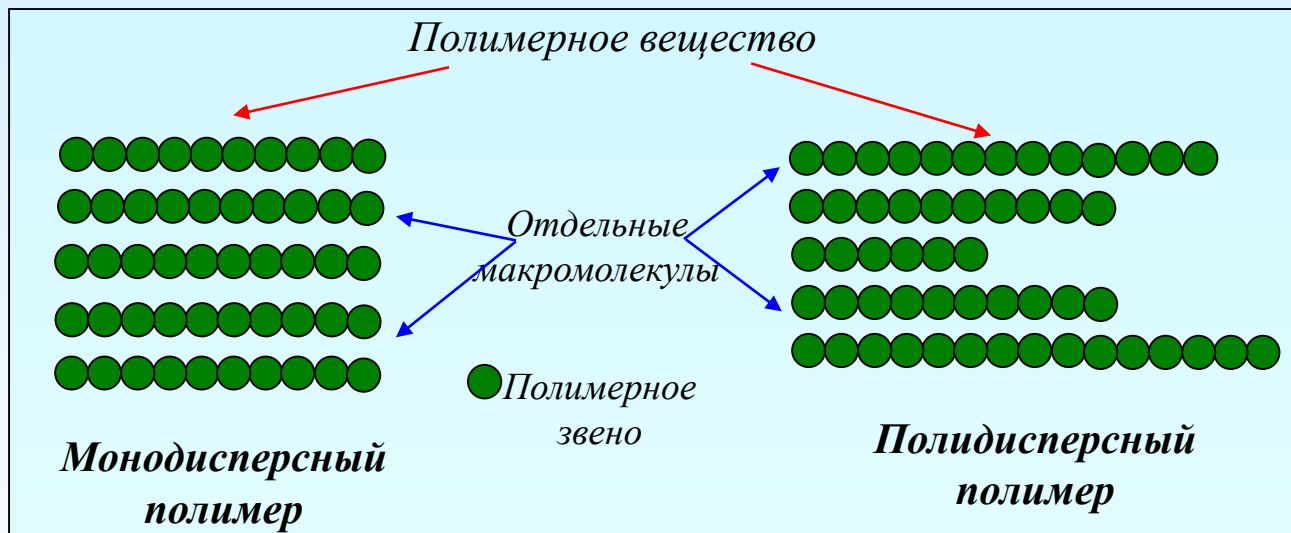
## Следствие асимметрии макромолекул – их ГИБКОСТЬ



**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

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

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

$\Delta$  - 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

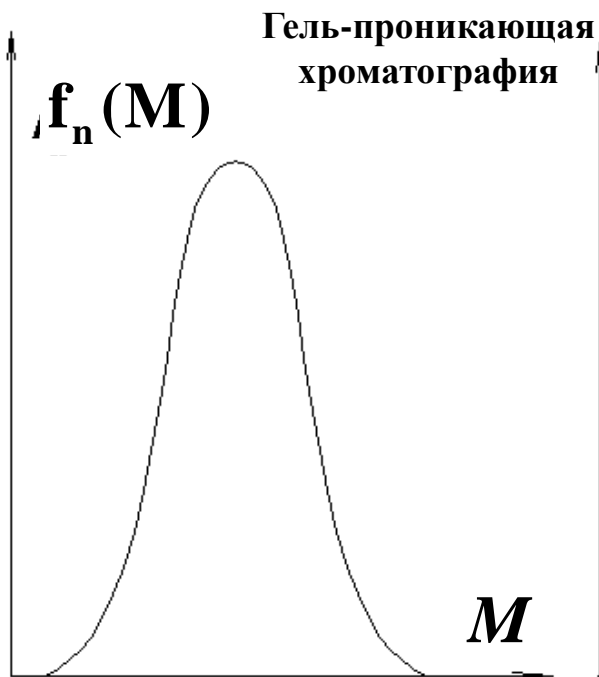
$$M \leq M_i$$

числовая доля  
макромолекул с ММ

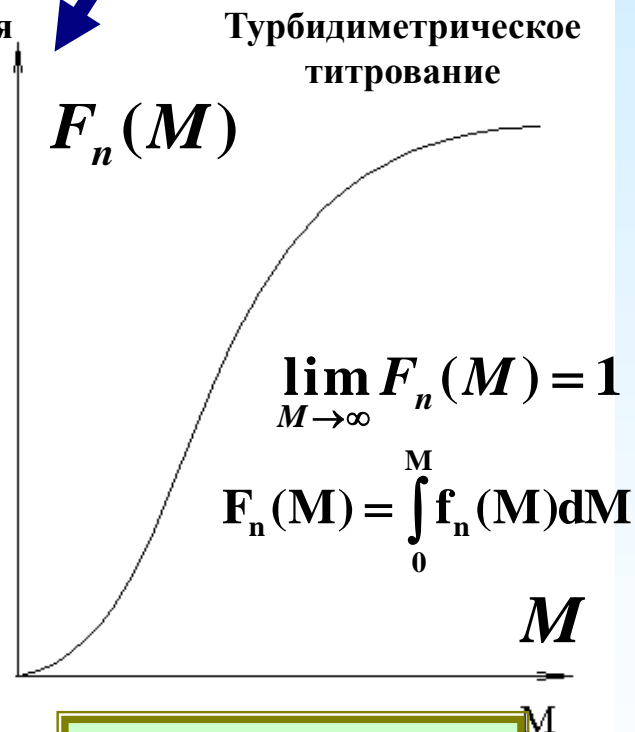
$$M_i \div M_i + dM$$

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

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



числовая  
дифференциальная

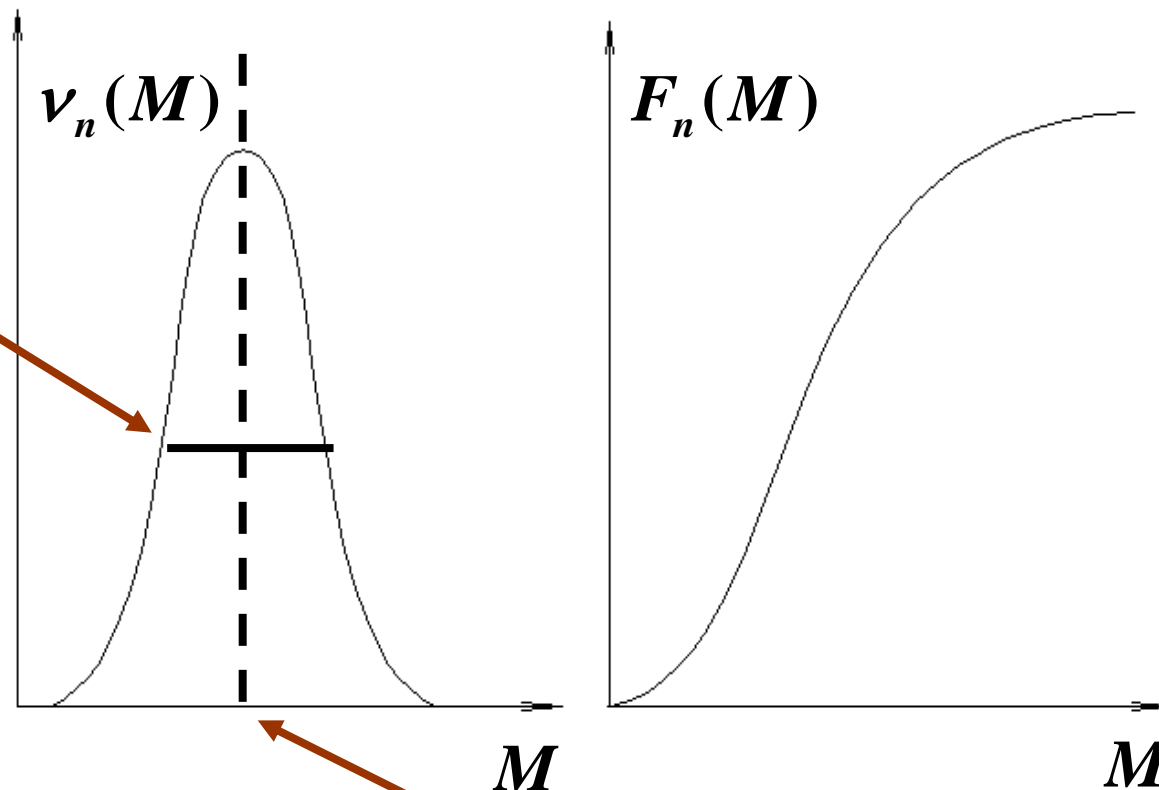


числовая  
интегральная

*Аналогично для весовых дифференциальных и интегральных функций*

# Качественный анализ функций молекулярно-массового распределения

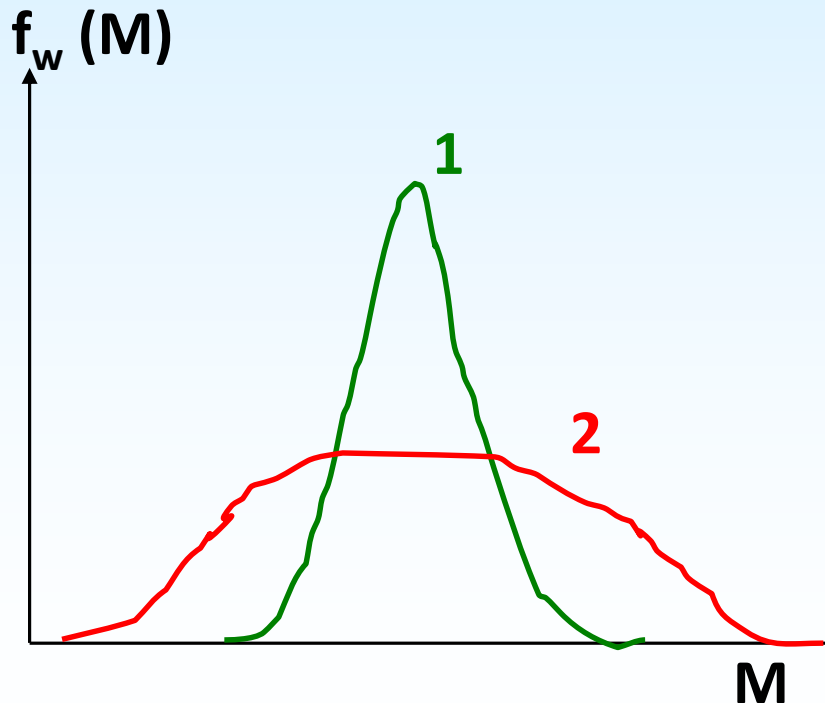
ширина ММР на  
полувысоте -  
характеристика  
полидисперсности  
пропорциональна  
 $K_d$



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

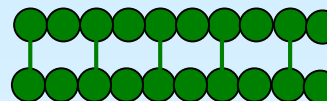
3. Цис-транс изомерия: цис- и транс-изомеры

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

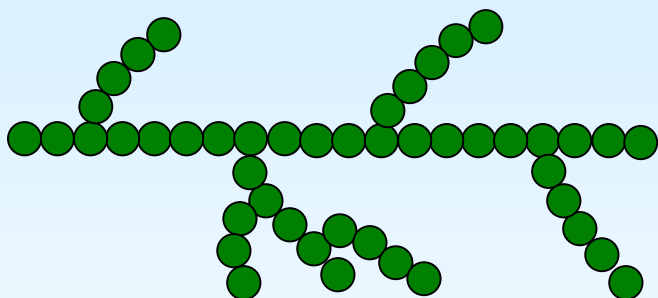
# Изомерия топологии полимерной цепи



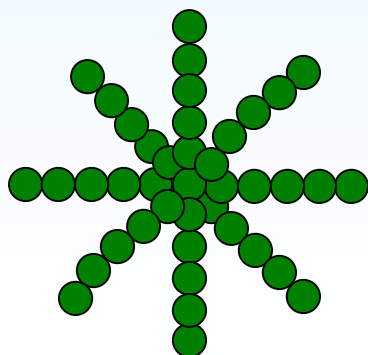
Линейные



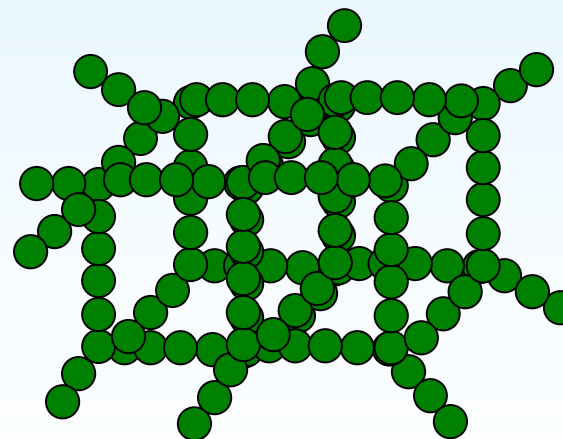
Лестничные



Разветвленные



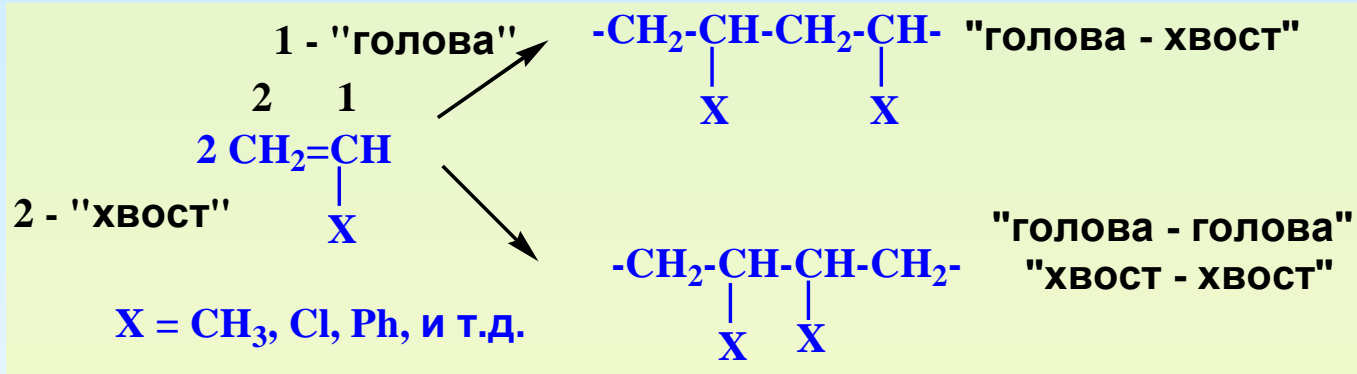
Звездообразные



Сетчатые

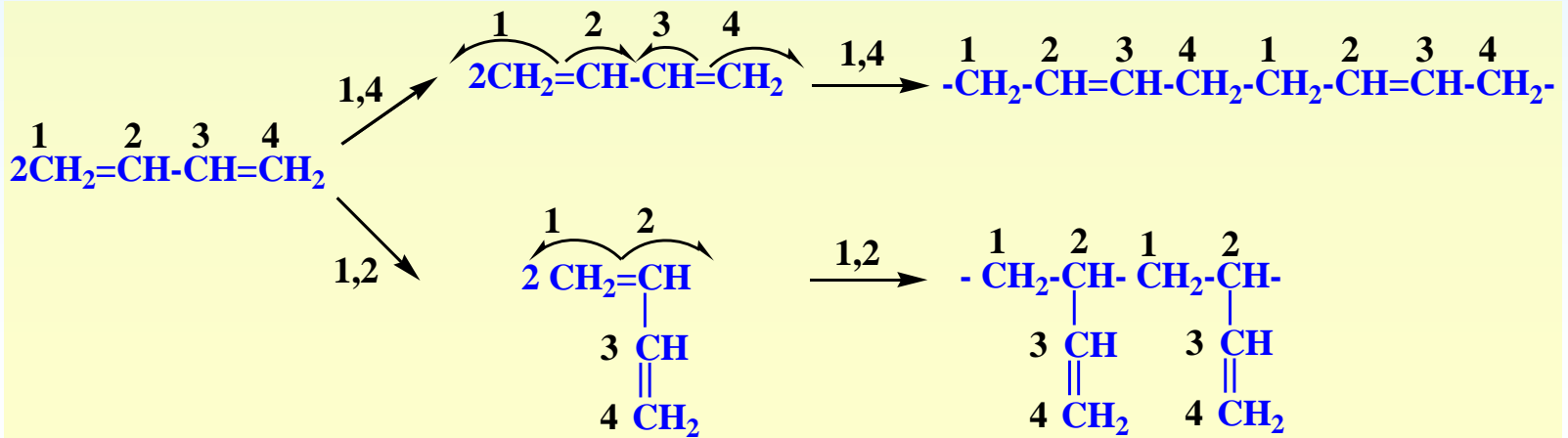
# Изомерия положения звеньев в цепи

## Голова-голова и голова - хвост



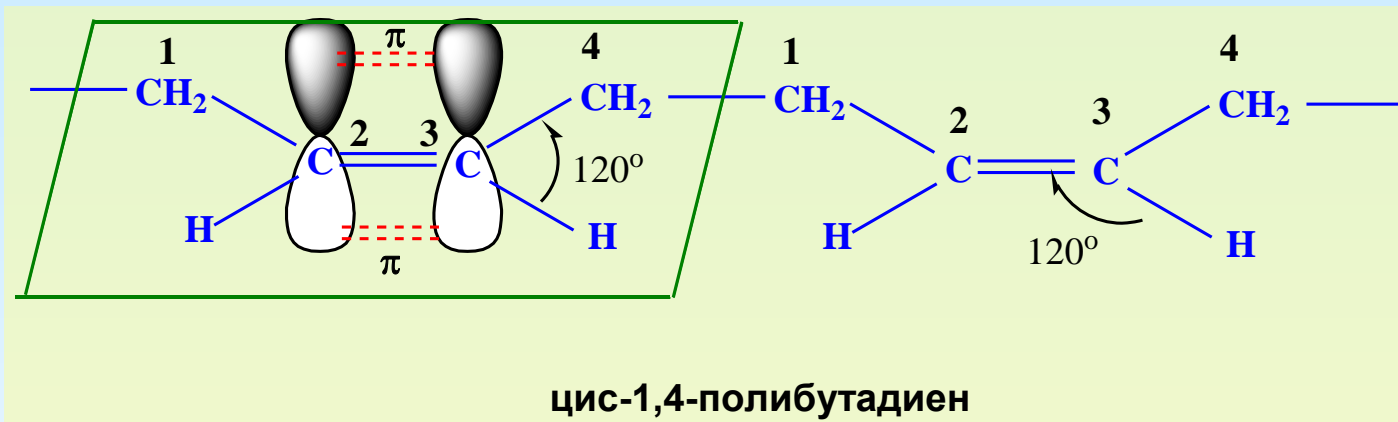
## Изомерия положения двойной связи в цепи

### Полимеризация бутадиена

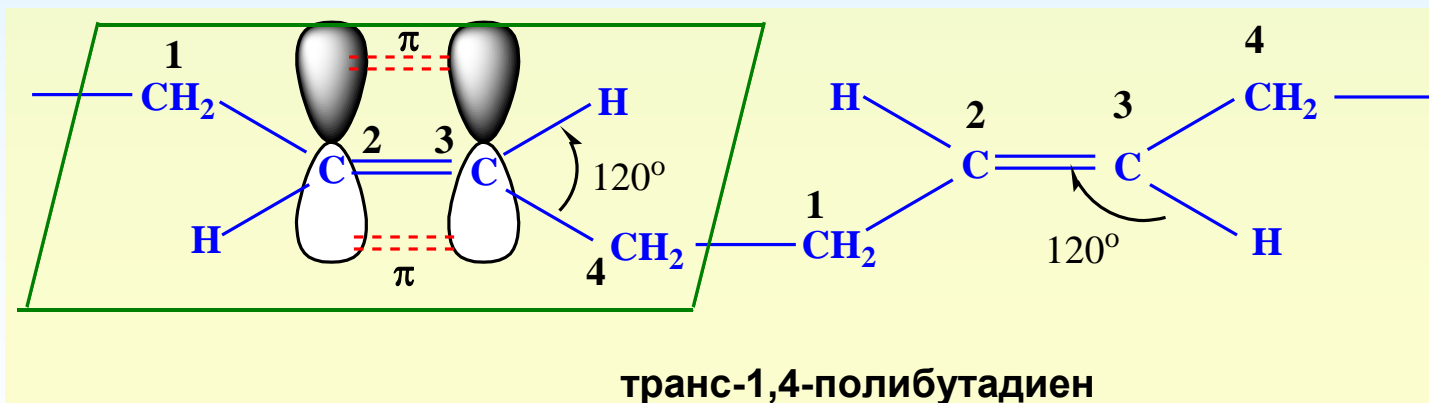




## Цис- Транс- изомерия



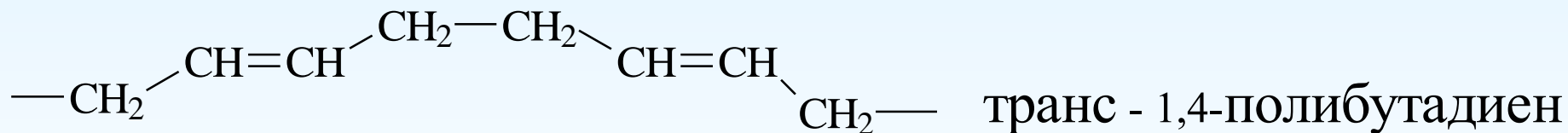
## Каучук ( $T_{\text{стеклования}} = -106^{\circ}\text{C}$ )



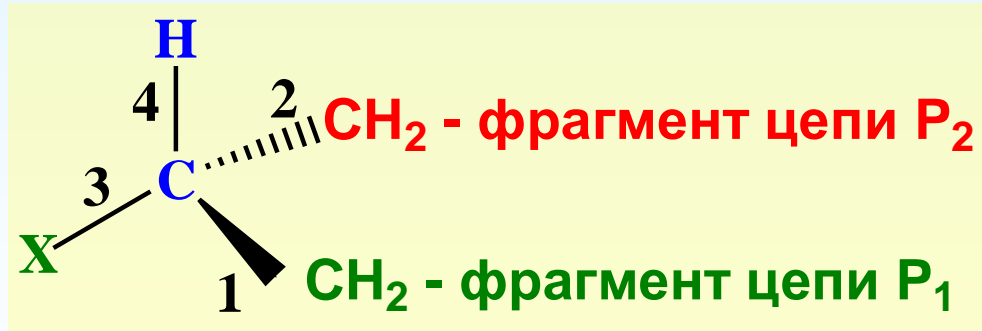
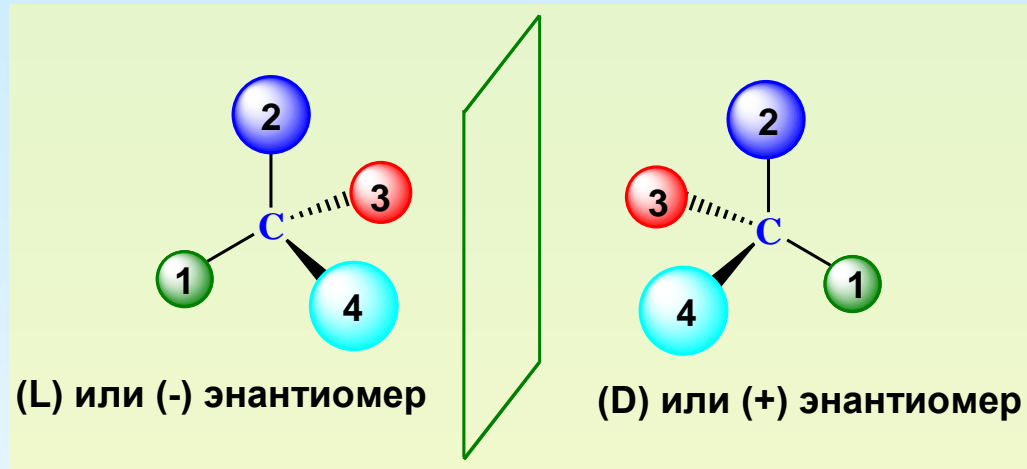
## Пластик ( $T_{\text{плавления}} = +80^{\circ}\text{C}$ )

# КОНФИГУРАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

## 3. цис- и транс-изомеры



## Стереοизомерия

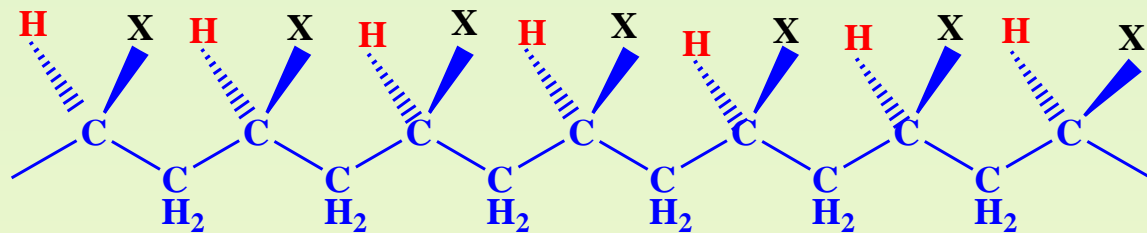
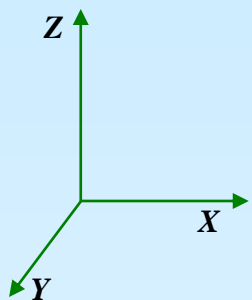


**ПСЕВДОСИММЕТРИЧНЫЙ** атом углерода

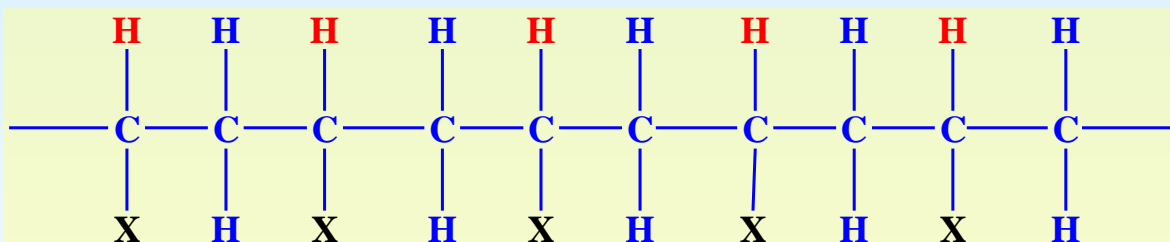
# Стереοизомерия – изо- и синдио- изомеры

Вид сверху

## Изотактические полимеры



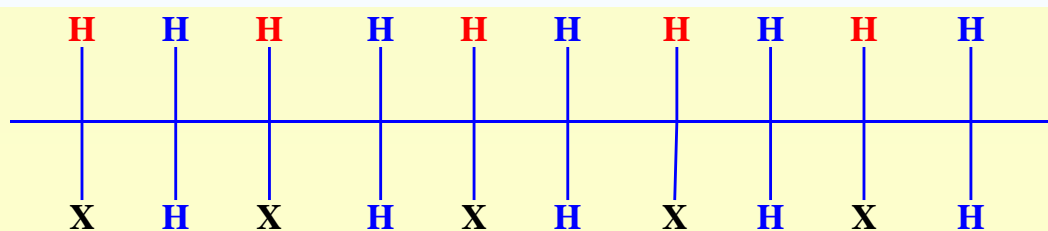
1 - Изотактический полимер, пространственная структура



2 - Изотактический полимер, вид сверху



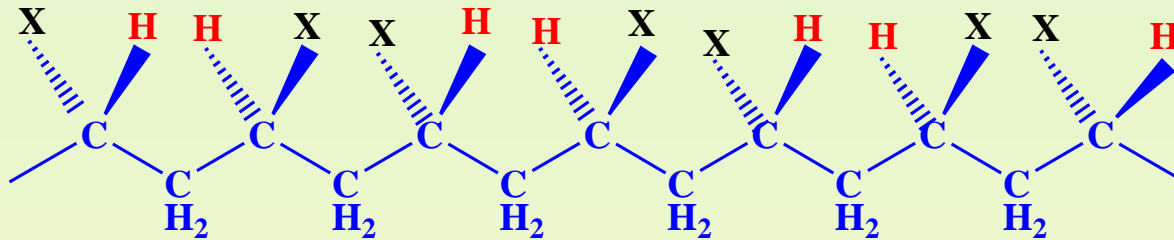
*uuuuuu*  
*dddddd*



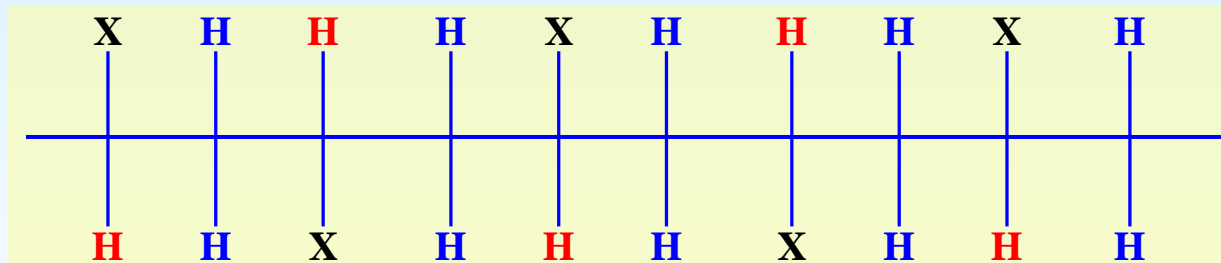
3 - Изотактический полимер, проекция Фишера

# Стереοизомерия – изо- и синдио- изомеры

## Синдиотактические полимеры



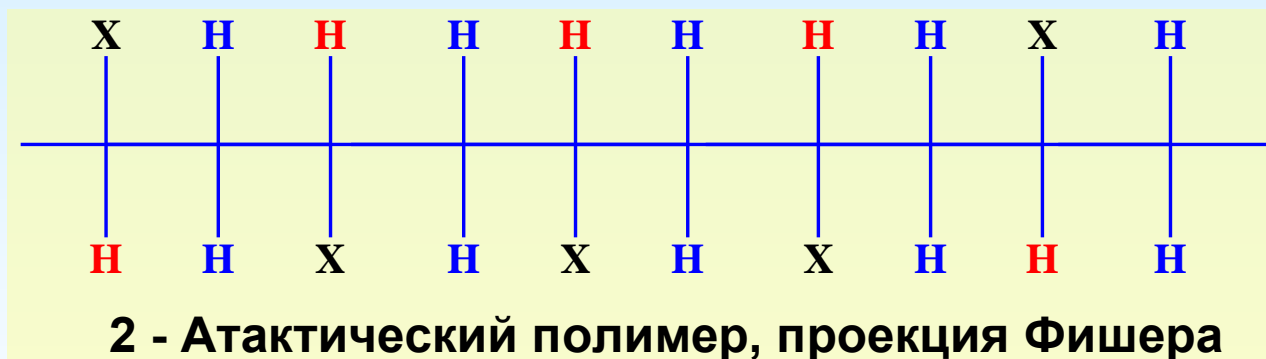
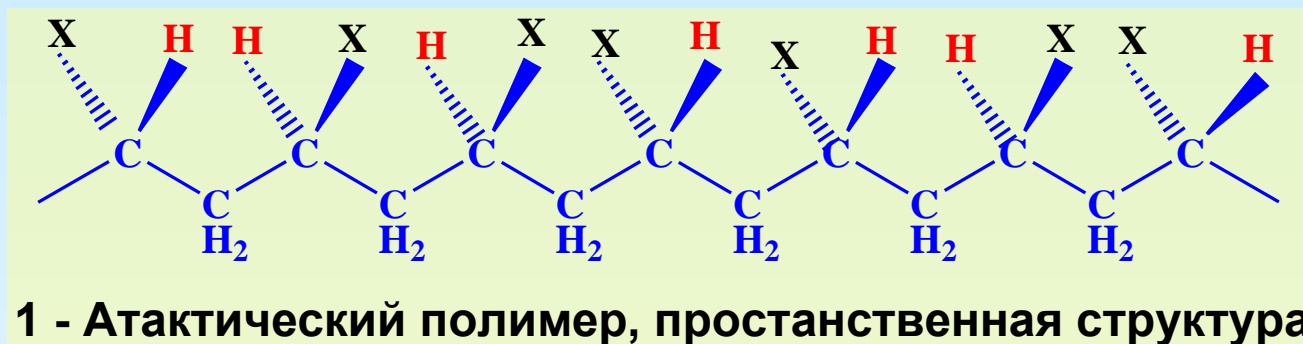
1 - Синдиотактический полимер, пространственная структура



2 - Синдиотактический полимер, проекция Фишера

*ldldldldldldldld*

## Атактические полимеры



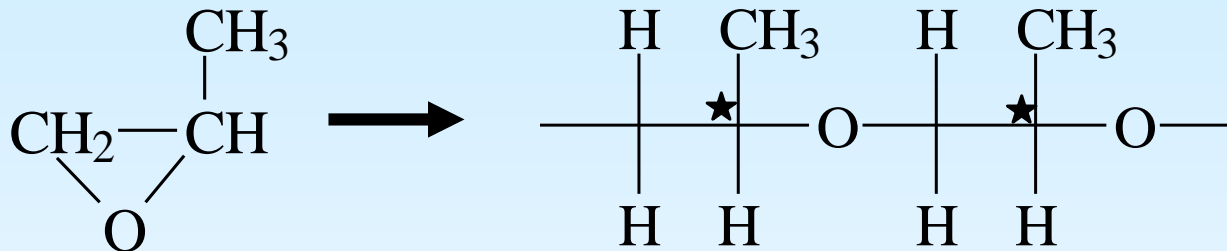
*ldlldddlddldldldldl*

**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**

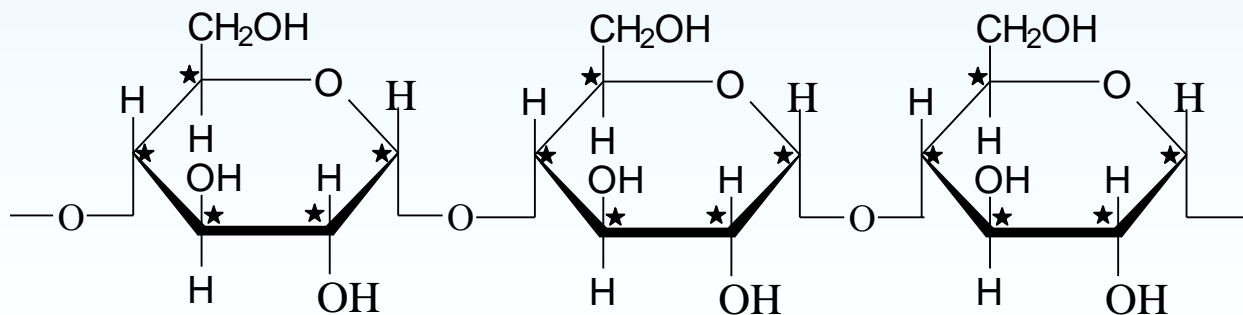
# КОНФИГУРАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ

*примеры истинно асимметрических атомов углерода*

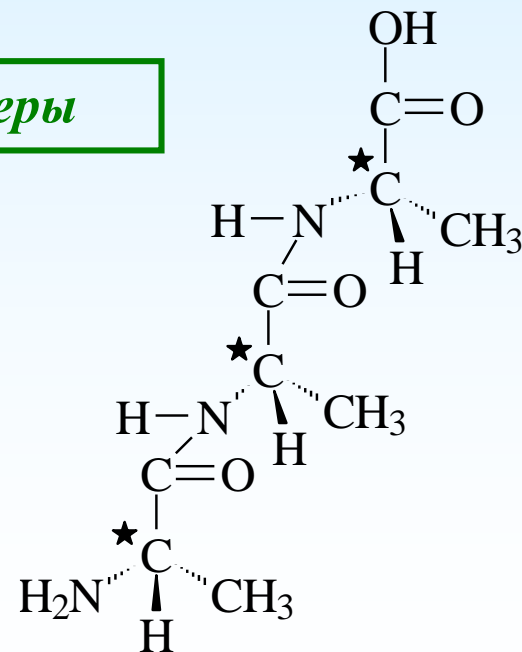
*синтетические  
полимеры*



*биополимеры*



поли-1,4- $\alpha$ , *d*-глюкопиранозид (амилоза)

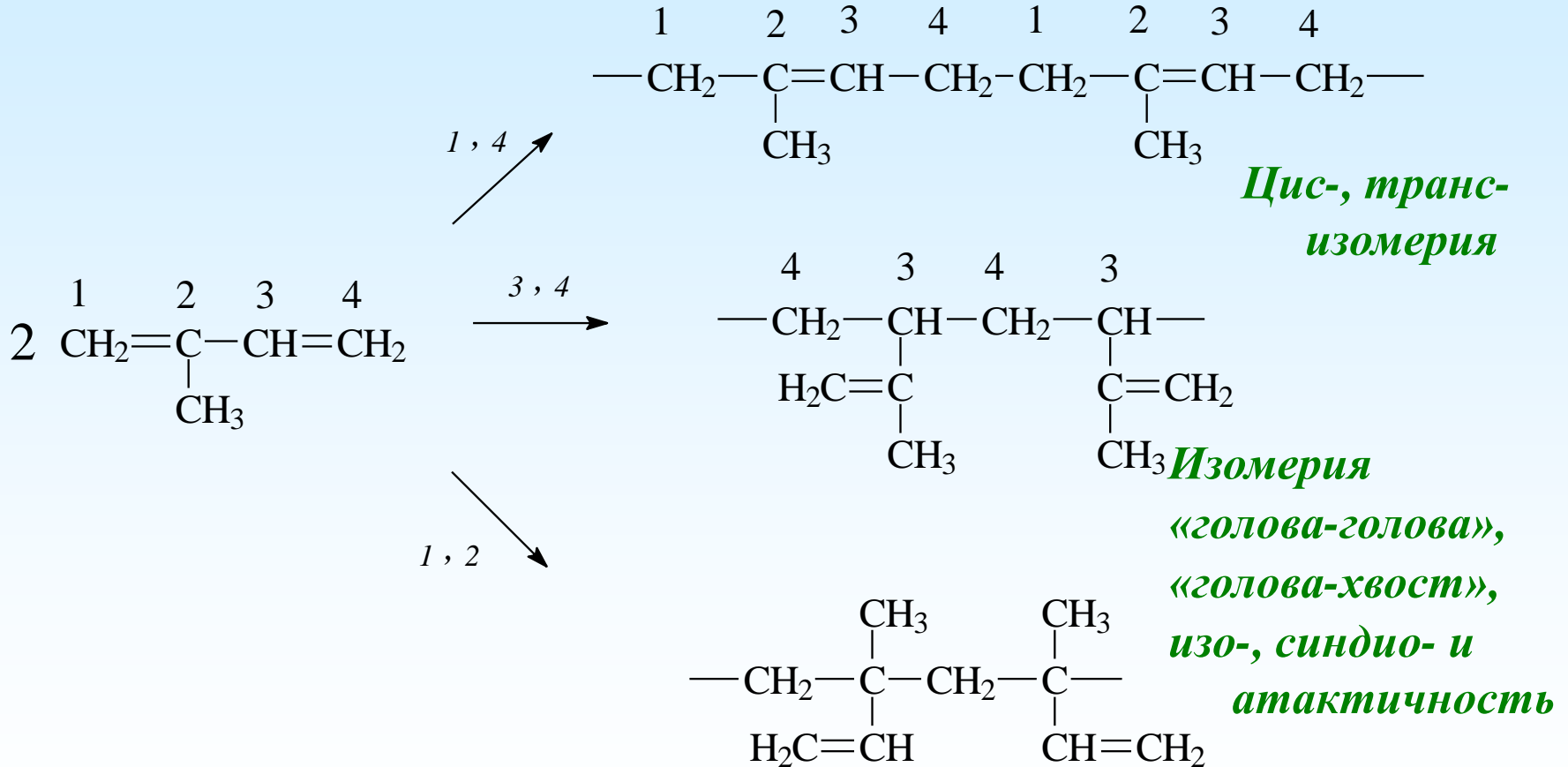


поли-*l*-аланин

# Задача № 3

Перечислите все возможные изомеры для полиизопрена

Ответ:



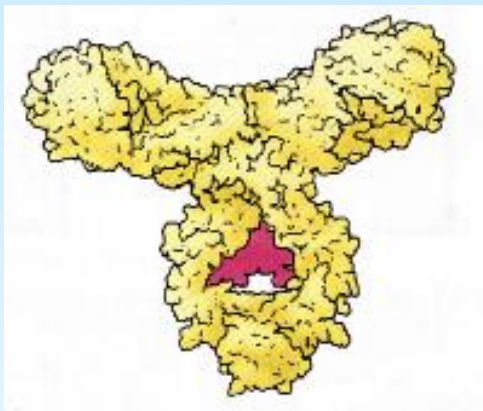


# **КОНФОРМАЦИЯ**

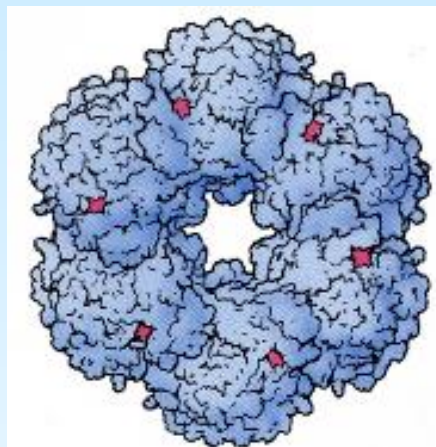
**Взаимное расположение атомов и атомных групп, которое может быть изменено без разрыва связей основной цепи за счет внутреннего вращения вокруг химических связей**

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

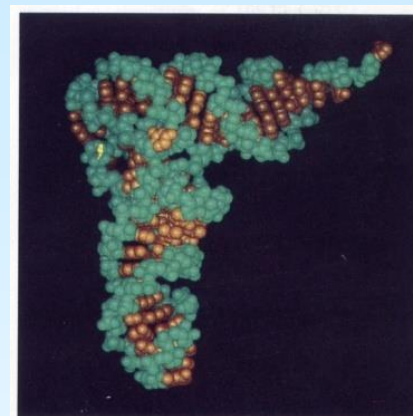
# «Необычные» свойства биологических полимерных макромолекул



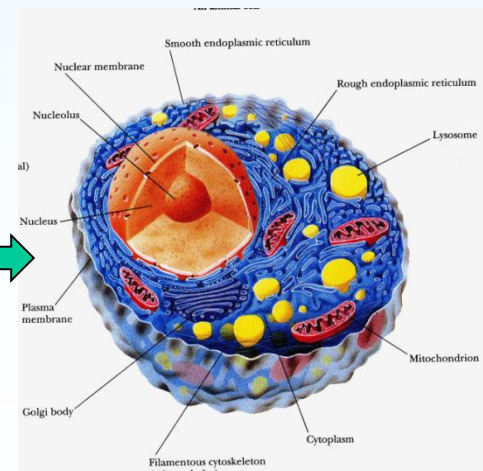
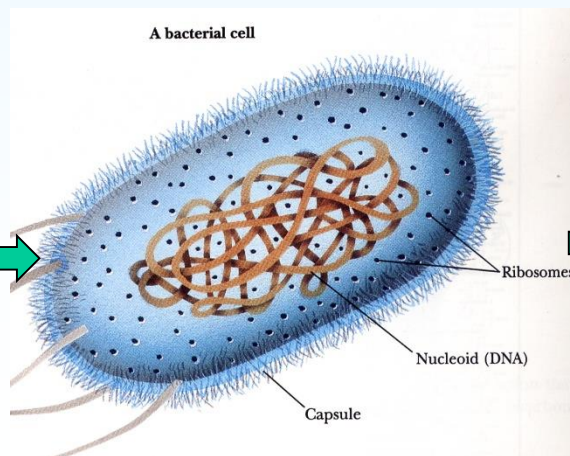
*иммуноглобулин*

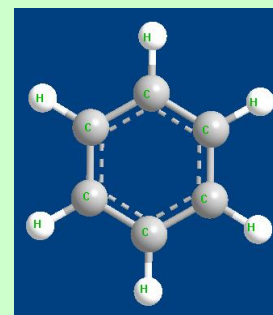
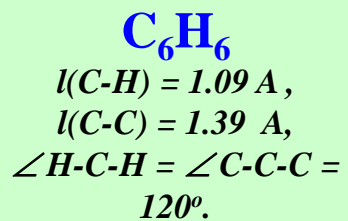
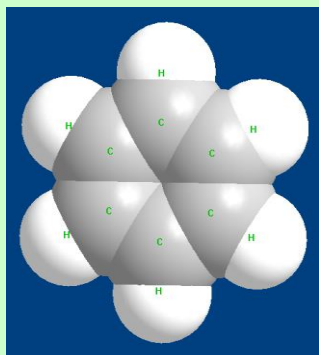
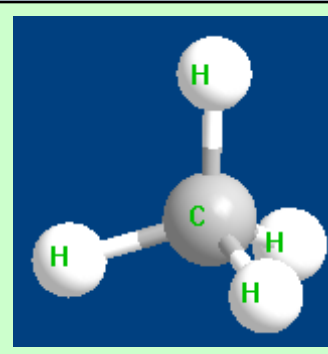
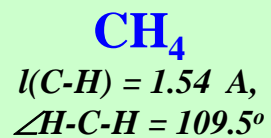
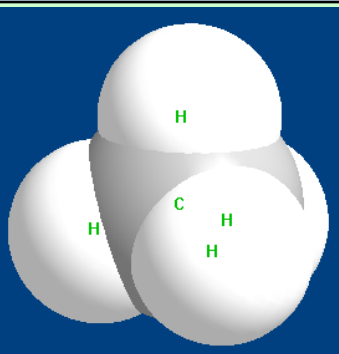
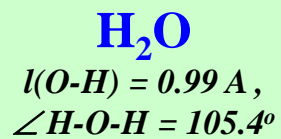
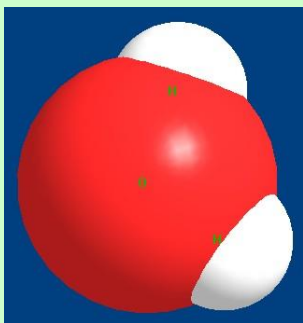


*глутаминсинтетаза*



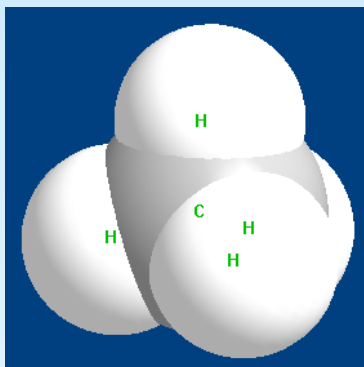
*Фенилаланиловая  
t-РНК дрожжей*



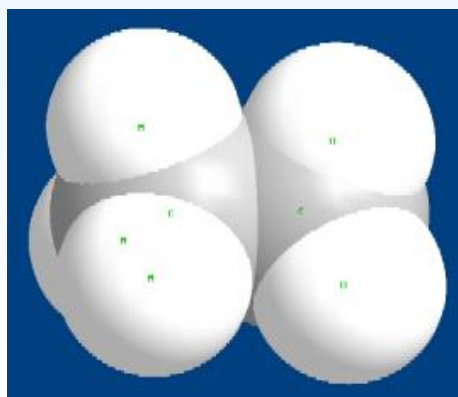
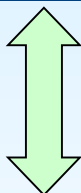
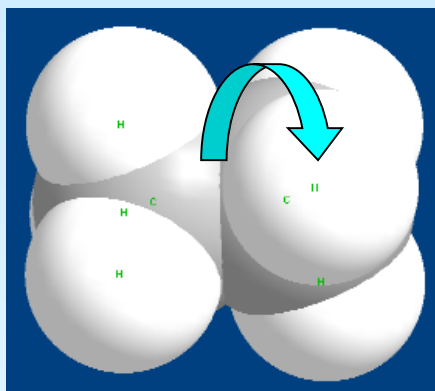


# Потеря фиксированной формы при образовании углеродной цепи

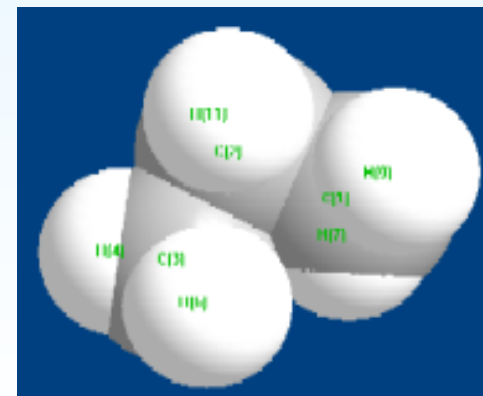
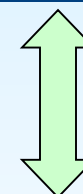
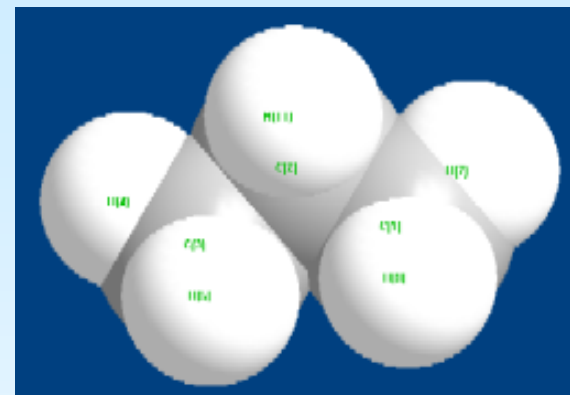
*метан*



*этан*

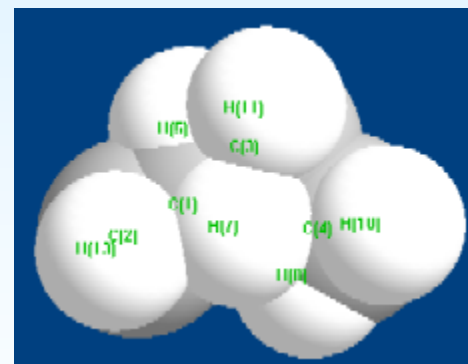
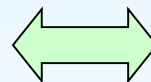
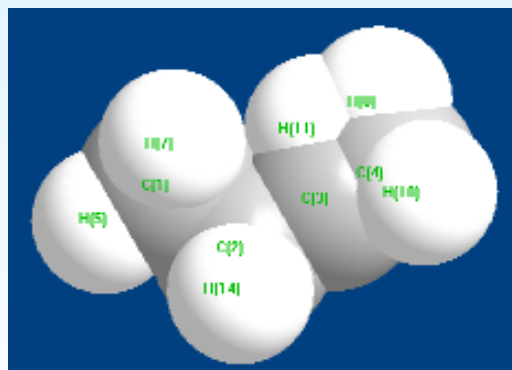
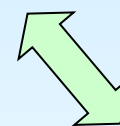
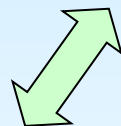
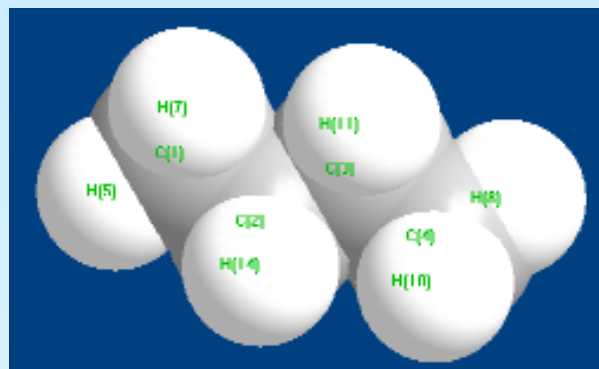


*пропан*



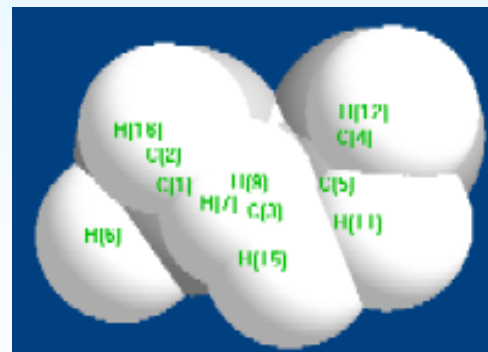
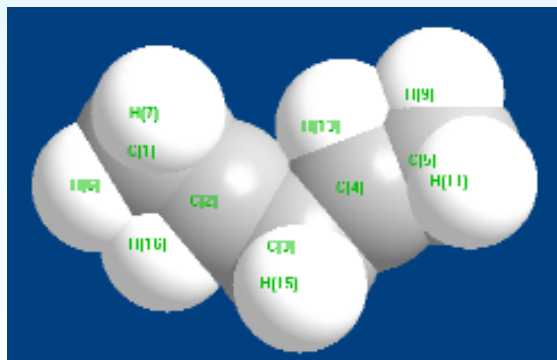
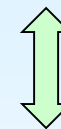
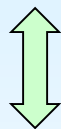
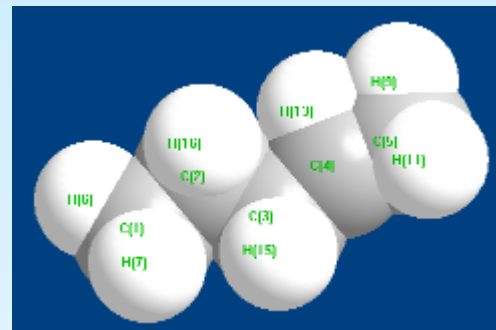
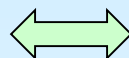
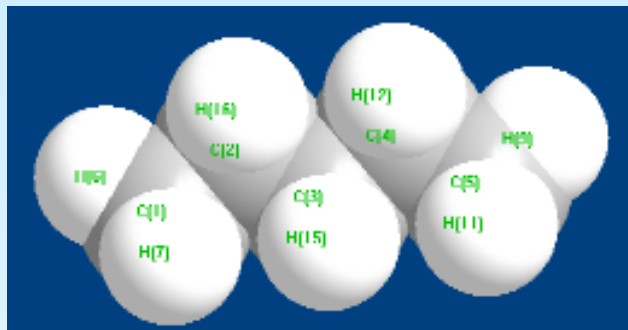
# Потеря фиксированной формы при образовании углеродной цепи

## бутан

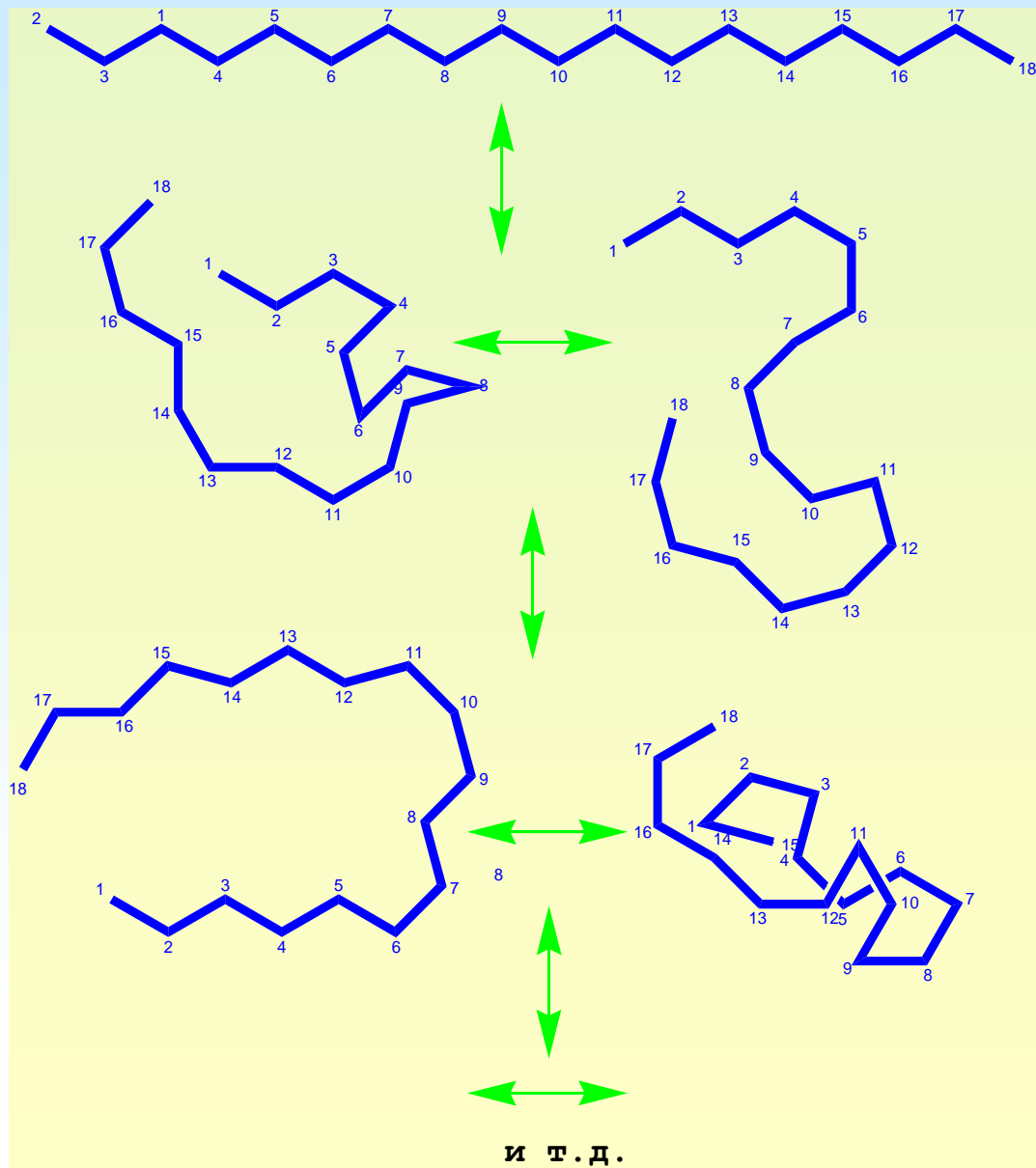
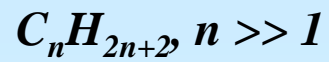


# Потеря фиксированной формы при образовании углеродной цепи

*пентан*



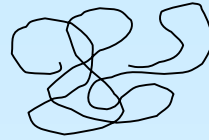
# Потеря фиксированной формы при образовании углеродной цепи





# КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ синтетических полимеров

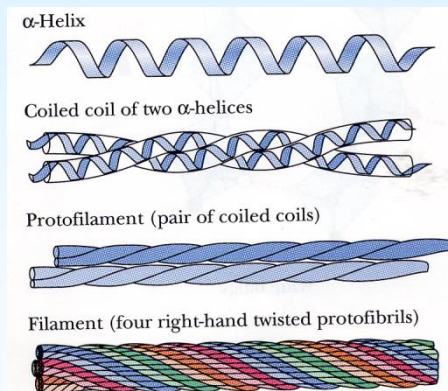
—  
стержень  
(«жесткая»  
конструкция)



макромолекулярный  
клубок  
(«мягкая и рыхлая»  
конструкция)

●  
глобула  
(«жесткая и плотная»  
конструкция)

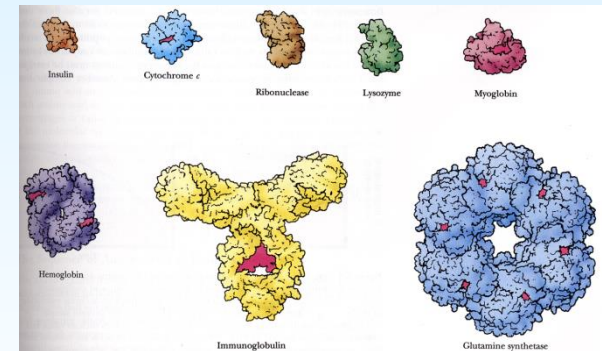
# КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ биологических полимеров



стержень  
(фибрилярные  
белки)



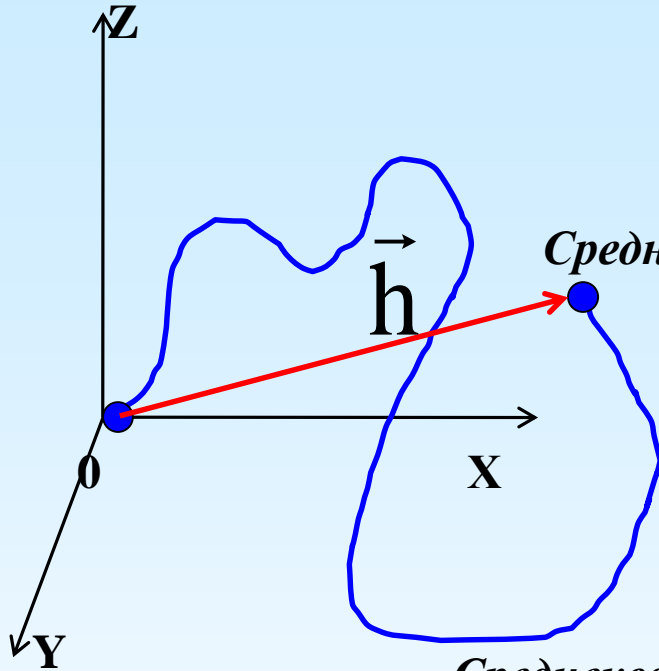
макромолекулярный  
клубок  
(денатурированные  
биополимеры)



глобула  
(глобулярные белки)



# Статистический клубок – количественное описание

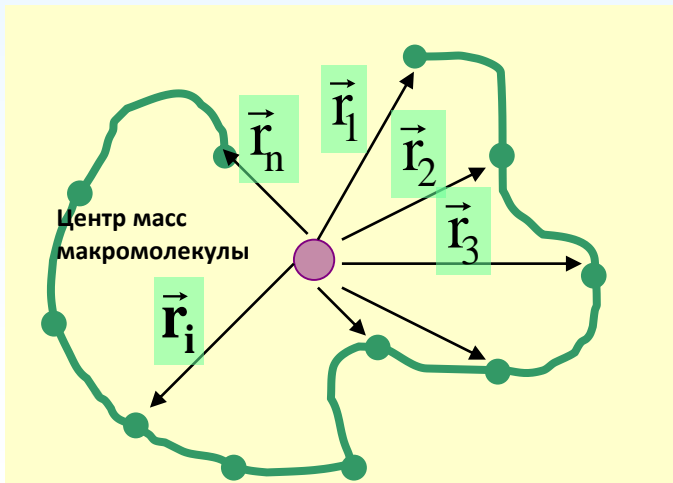


$$\langle \vec{h} \rangle = 0$$

*Среднеквадратичное расстояние между концами цепи*

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

*Среднеквадратичный радиус инерции*

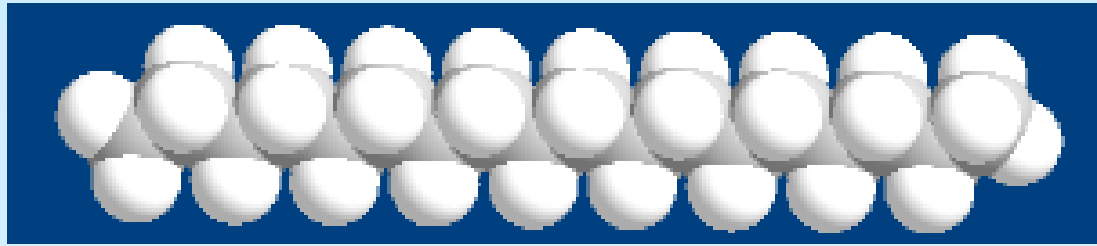


$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \langle \vec{r}_i^2 \rangle$$

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

# 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*



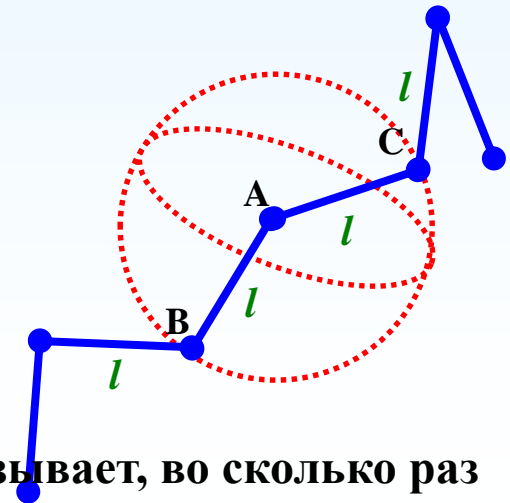
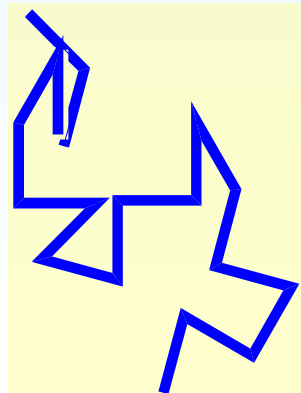
$L$  - контурная длина цепи (расстояние между концами цепи полностью вытянутой макромолекулы)

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

*Свободно-сочлененная цепь*

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

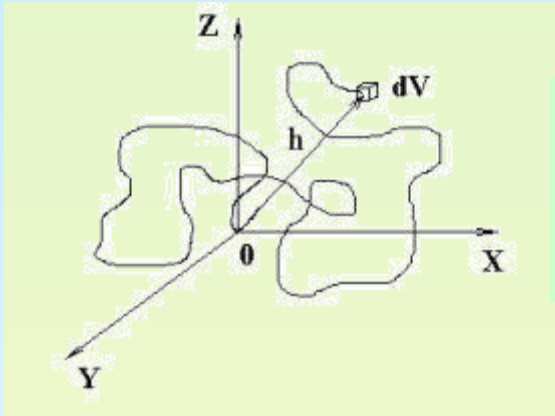
$$L = \sum_{i=1}^n l = nl$$



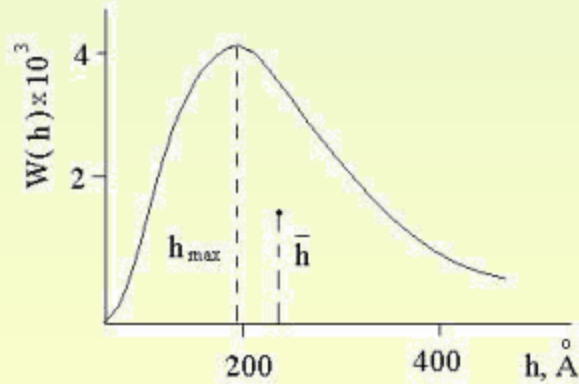
$$s = \frac{L}{\langle h^2 \rangle^{1/2}} = \frac{nl}{l\sqrt{n}} = \sqrt{n}$$

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

# Модель свободно-сочленённой цепи – функции распределения звеньев внутри клубка

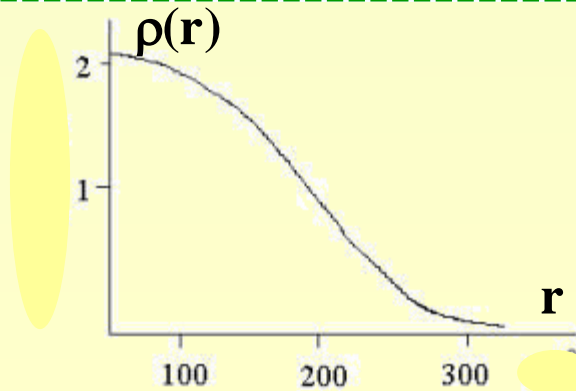


$$W(\vec{h})dV = \left[ \frac{3}{2\pi nl^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3h^2}{2nl^2}} dx dy dz = \left[ \frac{3}{2\pi \langle h^2 \rangle} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3h^2}{2\langle h^2 \rangle}} dx dy dz$$



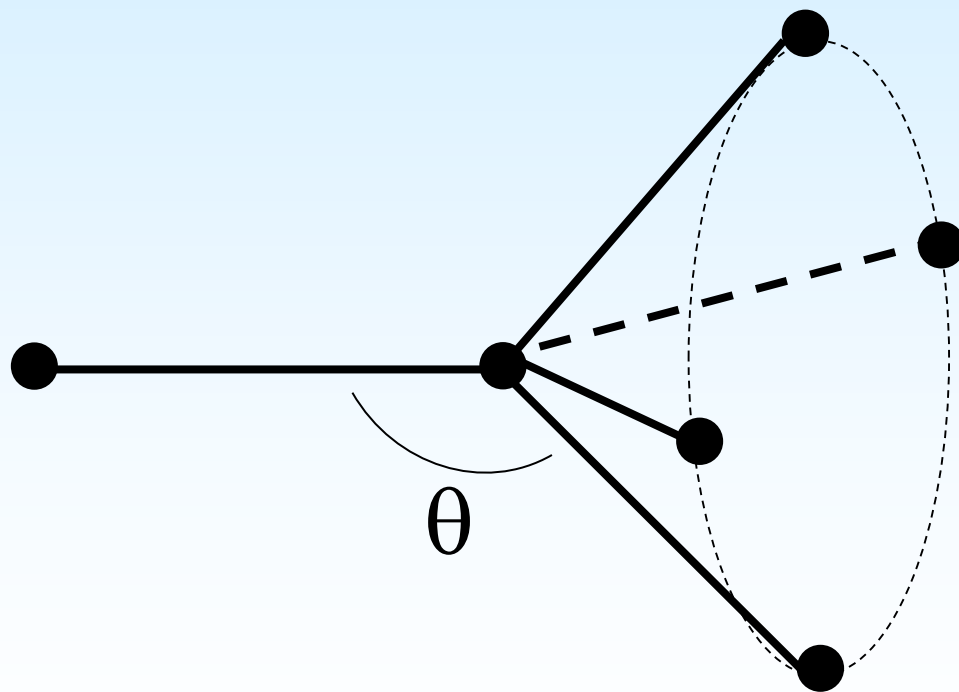
$$W(h)dV = 4\pi h^2 \left[ \frac{3}{2\pi nl^2} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3h^2}{2nl^2}} dh \sim Ah^2 e^{-bh^2} dh$$

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



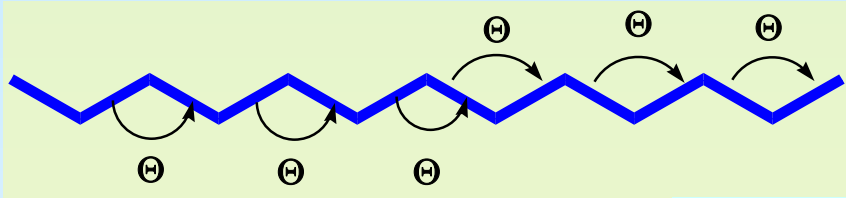
$$\rho(r) = n \left[ \frac{3}{2\pi \langle R_g^2 \rangle} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3r^2}{2\langle R_g^2 \rangle}}$$

**специфика поворотной  
изомерии для звеньев  
полимерной цепи**

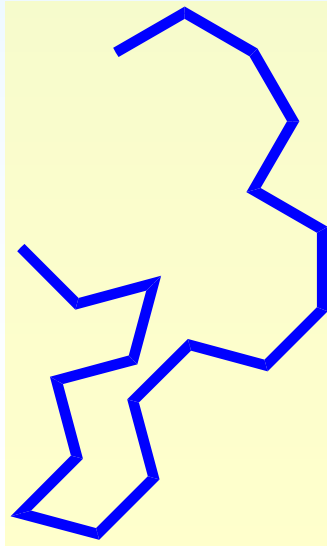
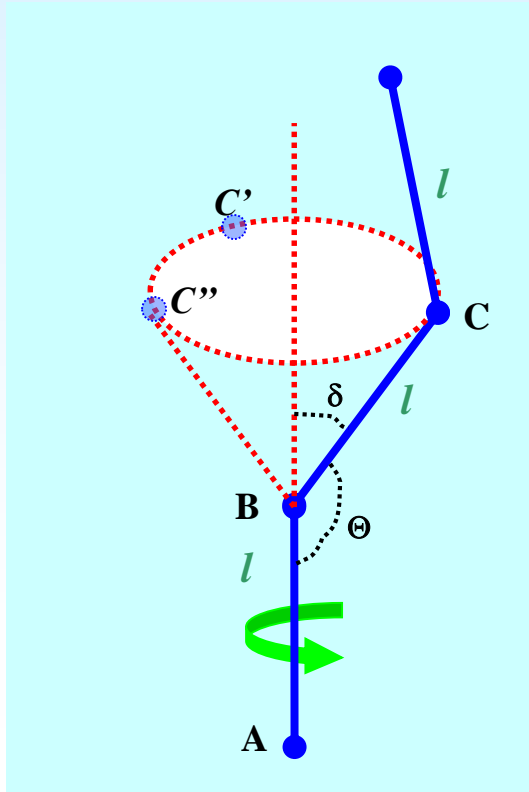
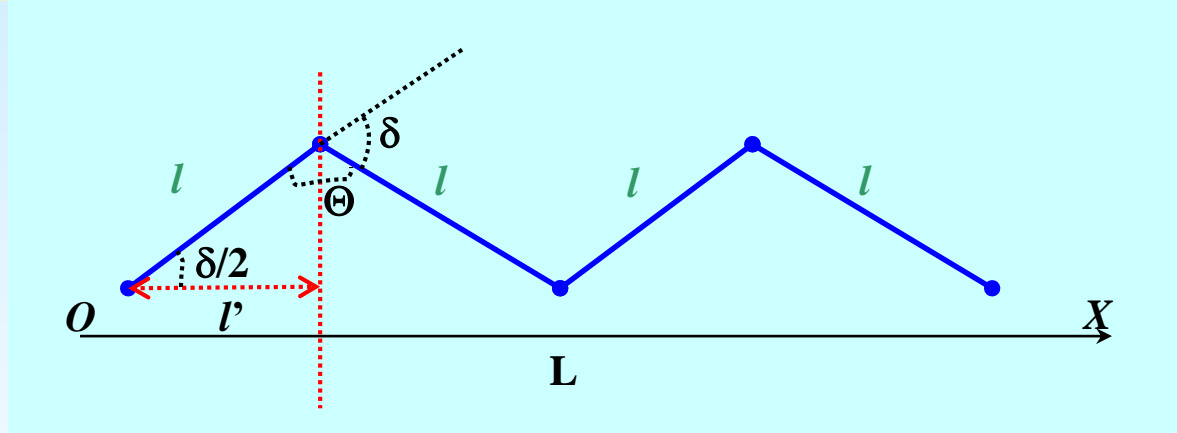


**Для диады связей  
вращение последующей  
связи относительно  
предшествующей  
возможно в пределах  
окружности, заданной  
валентным углом  $\theta$**

Модель цепи с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением

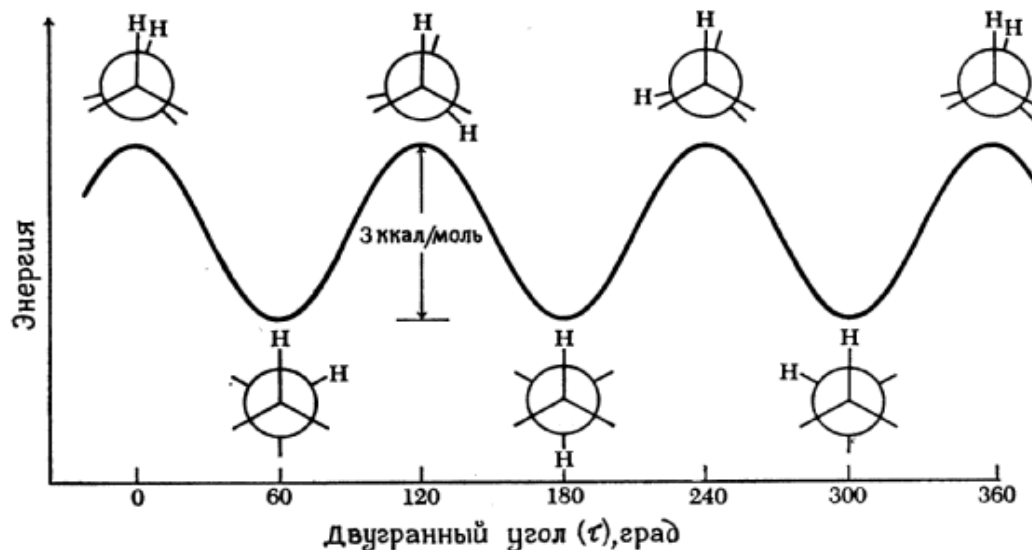
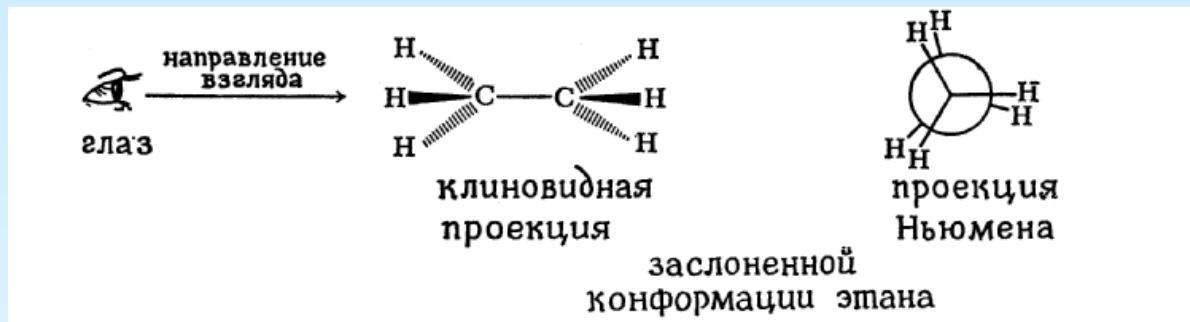


$$\langle \mathbf{h}^2 \rangle^{1/2} = l \sqrt{n} \sqrt{\frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta}}$$



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

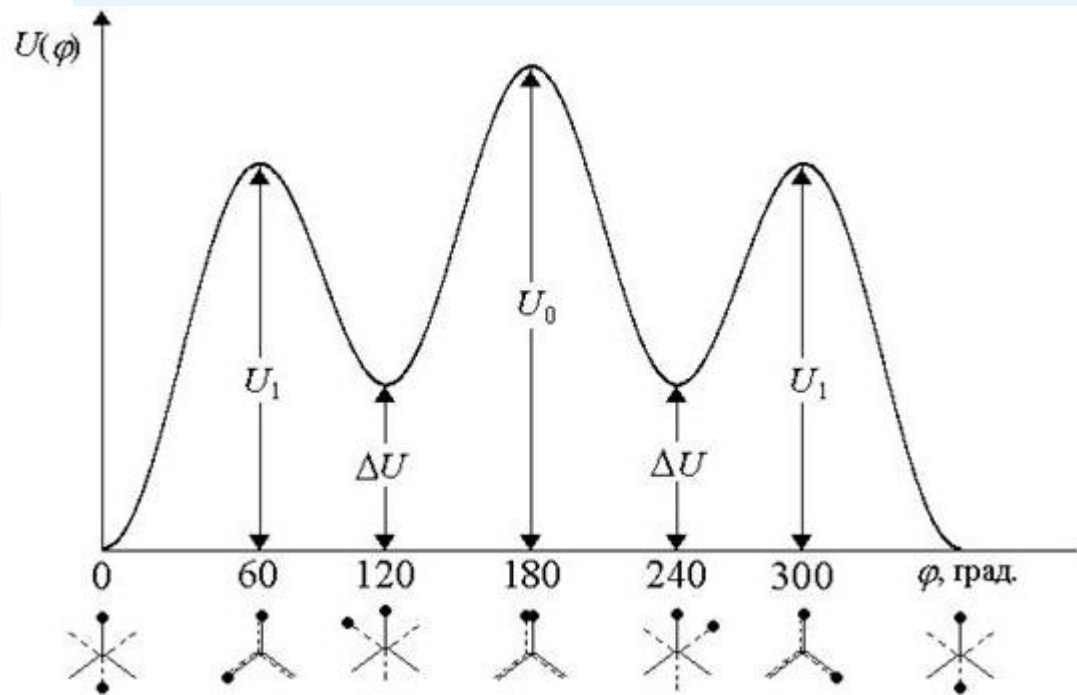
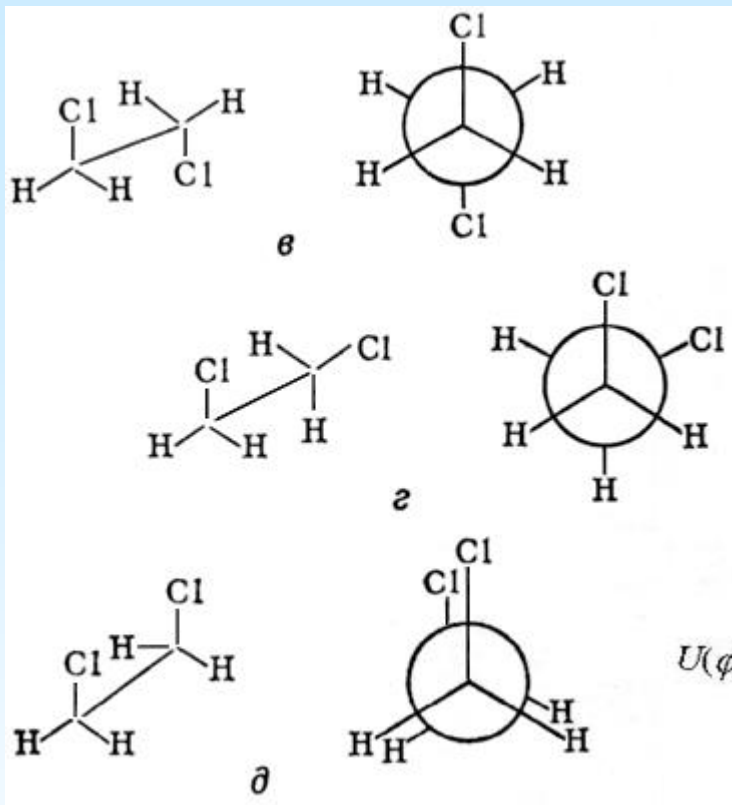
# Заторможенность вращения вокруг С-С связей. Конформационный анализ молекулы этана.



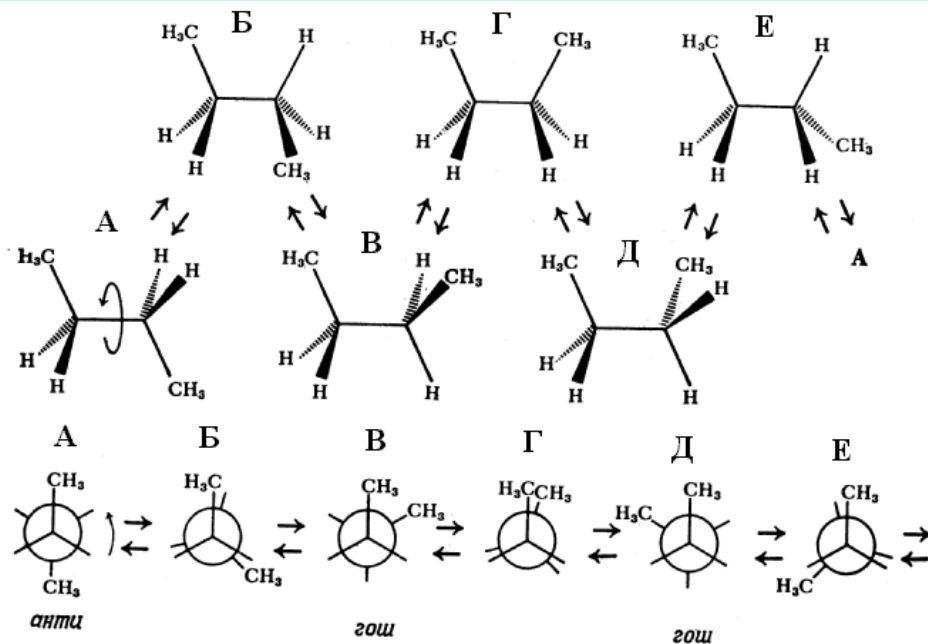
Энергетический профиль вращения вокруг связи С—С в этане.

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

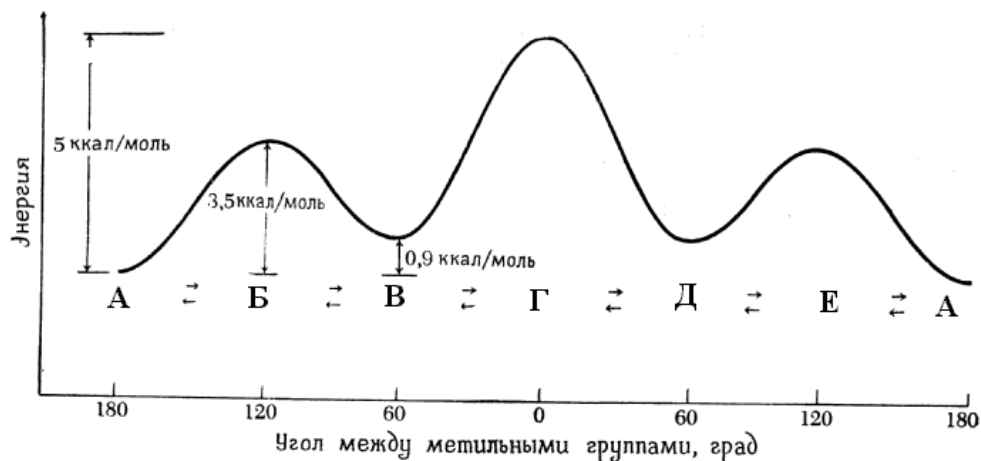


# Заторможенность вращения вокруг С-С связей. Конформационный анализ молекулы бутана (модель участка цепи полиэтилена).



Конформационное распределение в *n*-бутане.

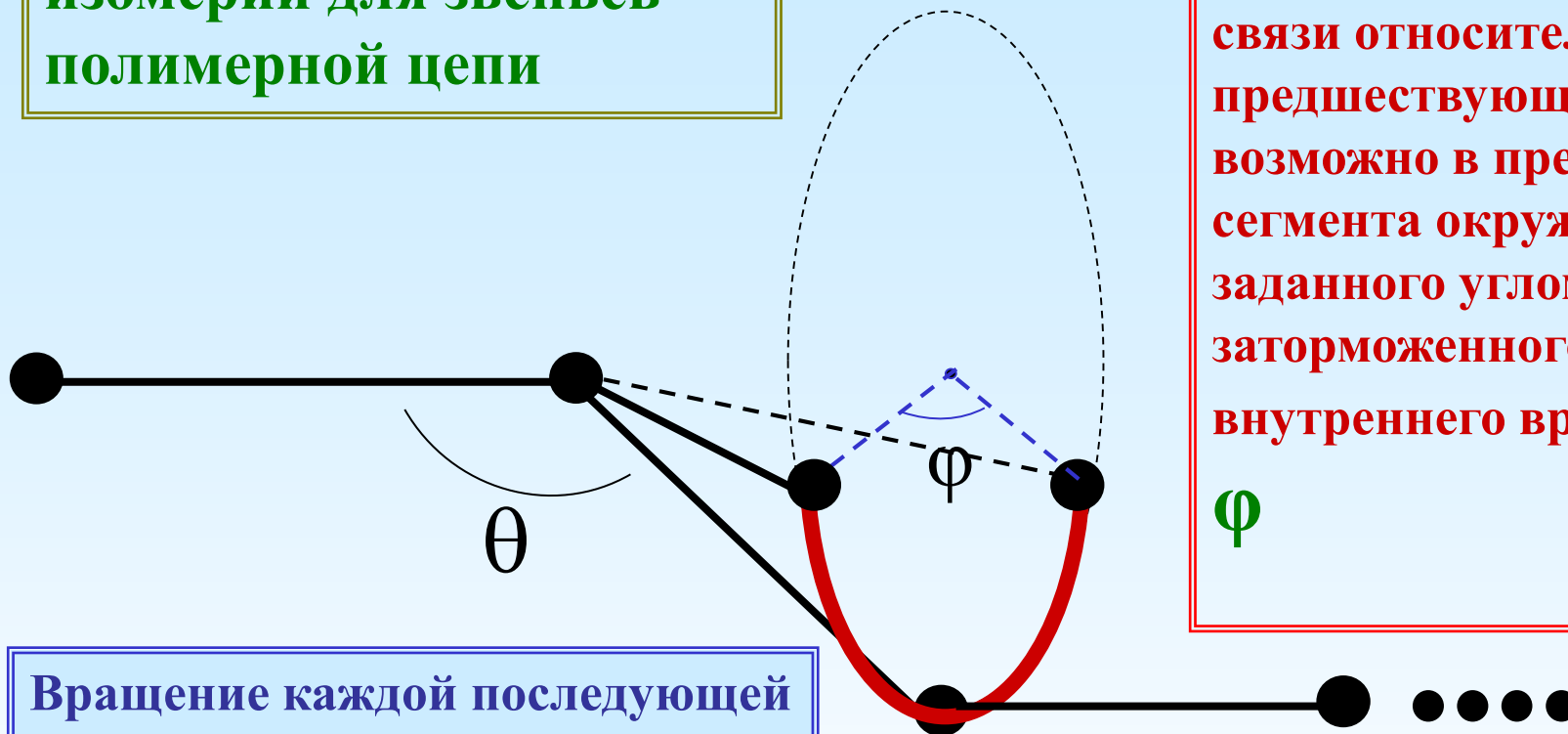
Переход происходит в результате вращения в направлении, показанном изогнутой стрелкой. Конформации А, В и Д являются заторможенными, а Б, Г и Е — заслоненными.



Барьер вращения вокруг центральной связи С—С в бутане



специфика поворотной  
изомерии для звеньев  
полимерной цепи

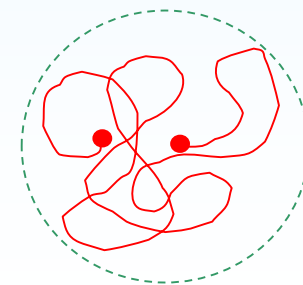


В полимерной цепи  
вращение последующей  
связи относительно  
предшествующей  
возможно в пределах  
сегмента окружности,  
заданного углом  
заторможенного  
внутреннего вращения

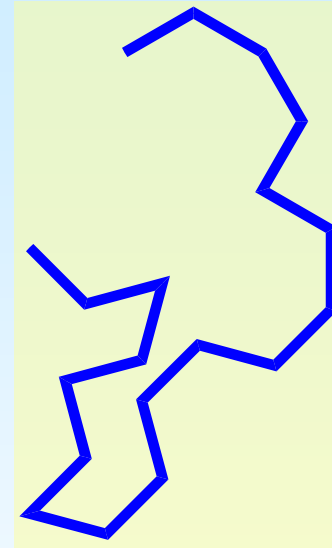
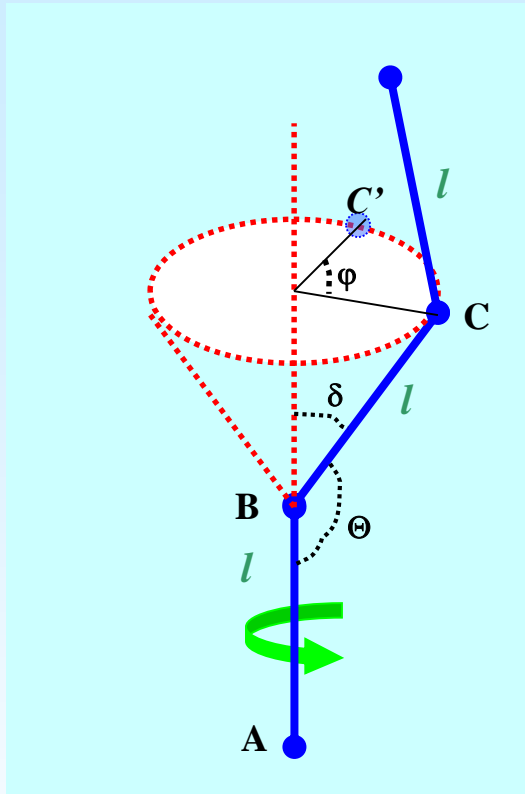
$\phi$

Вращение каждой последующей  
связи относительно  
предшествующей определяет  
гибкость макромолекулы

Макромолекула  
сворачивается в  
макромолекулярный  
клубок



**Модель цепи с фиксированными валентными углами**  
**и заторможенным внутренним вращением**

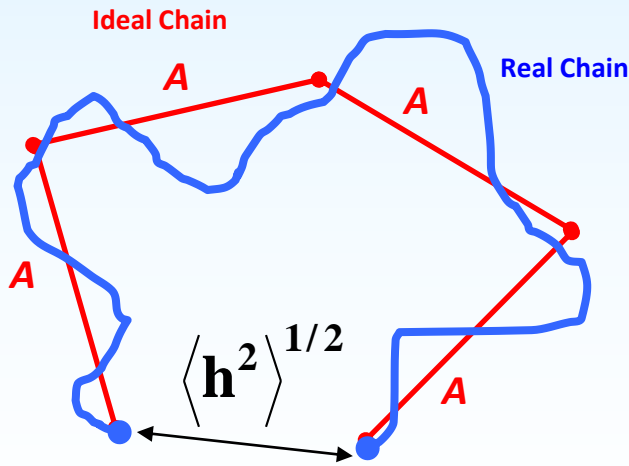


$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1 + \cos \delta}{1 - \cos \delta}} \sqrt{\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle}}$$

**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.



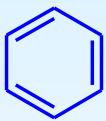

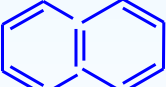
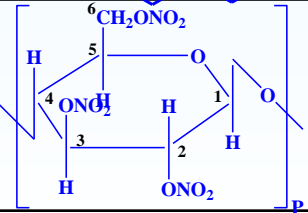

$$\langle h^2 \rangle_{\text{идеал}}^{1/2} = \langle h^2 \rangle_{\text{реал}}^{1/2} = A \sqrt{N}$$

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

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

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

## 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	$\text{---}[\text{NH---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---}]_p\text{---}$ 	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?

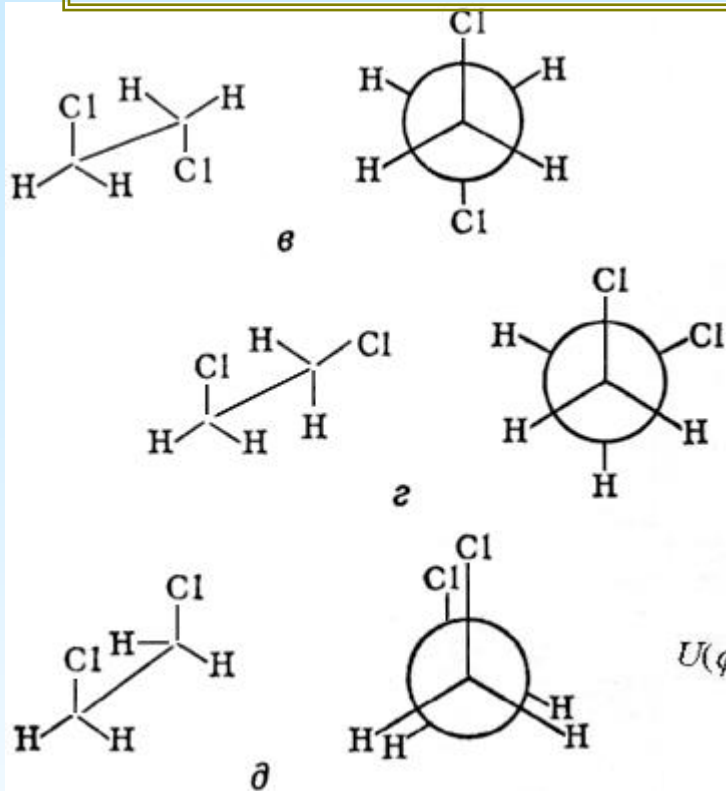
## Ответ:

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

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

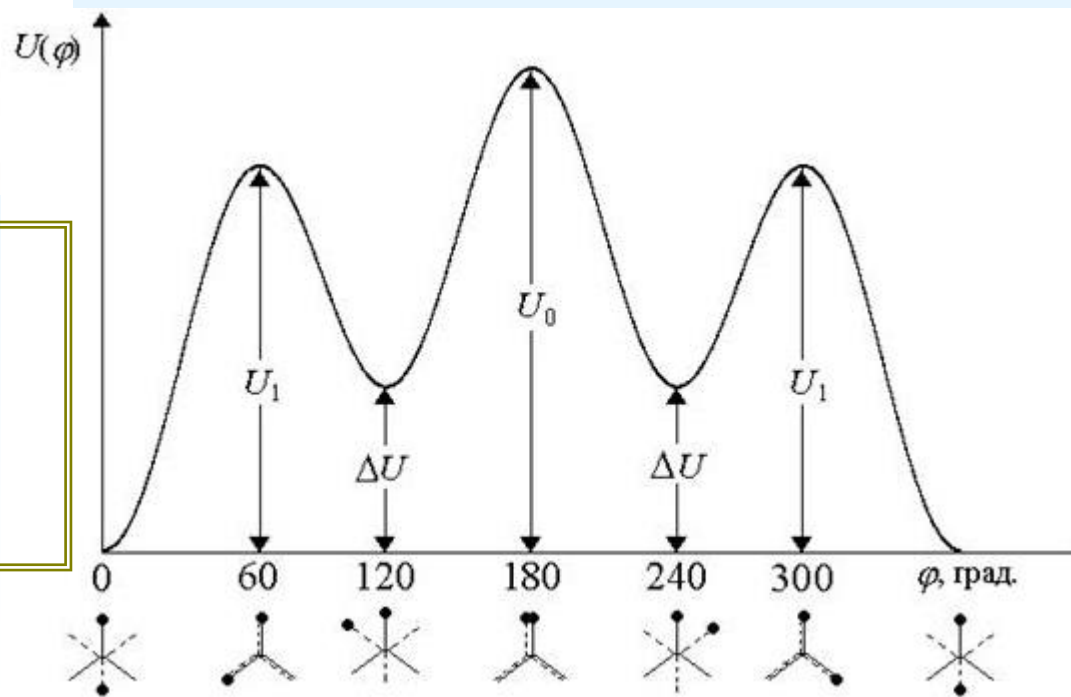
(а)  $L = 200$  нм;  $\langle h \rangle = 200$  нм;  $S = 10$ ;

# Кинетическая и термодинамическая гибкость



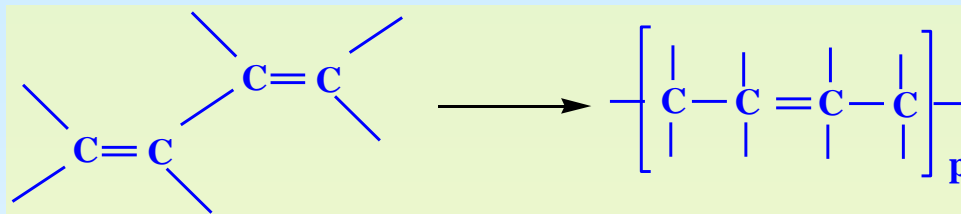
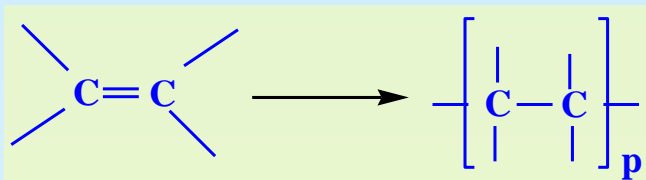
Величина  $\Delta U$  определяет термодинамическую гибкость. Чем меньше  $\Delta U$ , тем больше термодинамическая гибкость макромолекулы.

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

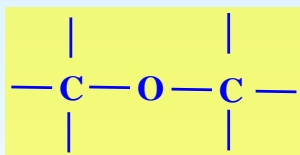


# Основные классы наиболее распространенных полимеров

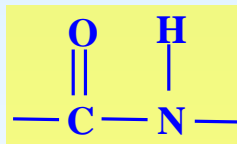
## Карбоцепные



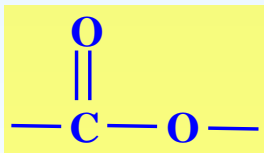
## Гетероцепные



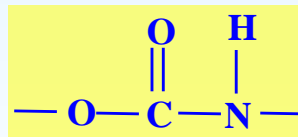
**Полиоксиды**



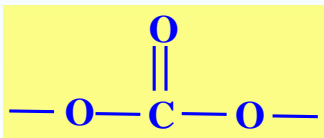
**Полиамиды**



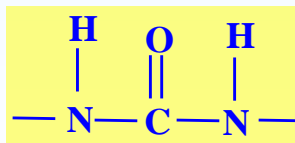
**Полиэфиры**



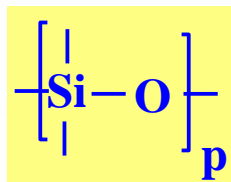
**Полиуретаны**



**Поликарбонаты**



**Полимочевины**



**Полисилоксаны и др.**