

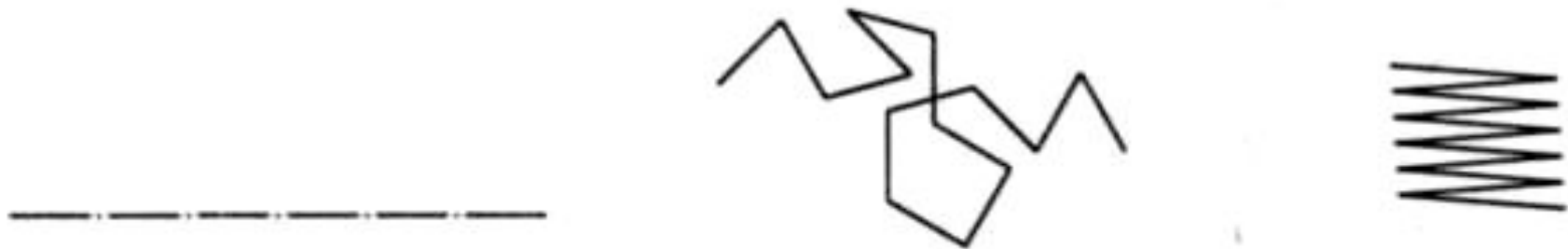
# Некоторые структурные особенности макромолекул

Группа  
ХЕМО-01-18

Крижановский И.  
Н.

# Модель свободно-сочленённой цепи. Допущения.

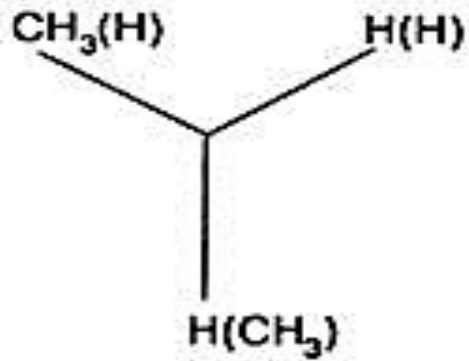
- расстояние между атомами строго фиксировано;
- взаимодействие между заместителями в макромолекуле отсутствует (а следовательно, валентные углы - не фиксированы);
- объемами атомов углерода пренебрегают;
- может происходить относительно свободное вращение звеньев, и направления разных векторов связи не связаны друг с другом.



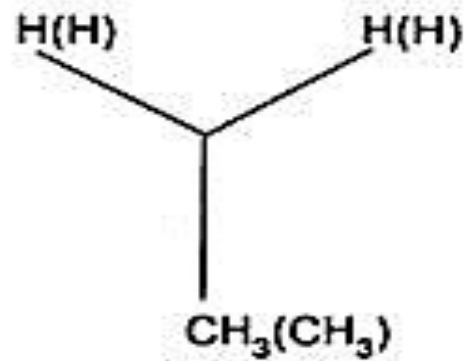
# Гибкость. Механизмы гибкости.

- Кинетическая гибкость – характеризует скорость конформационных переходов, то есть время, нужное для смены локальных конформаций.
- Термодинамическая гибкость – равновесная, определяется химическим строением макромолекул. Отвечает за тепловое движение сегментов. Имеет два механизма:
  - Поворотной-изомерный механизм – для гибкоцепных полимеров. Вращение вокруг простых связей основной цепи.
  - Персистентный механизм – для жёсткоцепных полимеров. Незначительная (несколько градусов) деформация валентных углов и незначительные (до 3 %) изменения длин связи

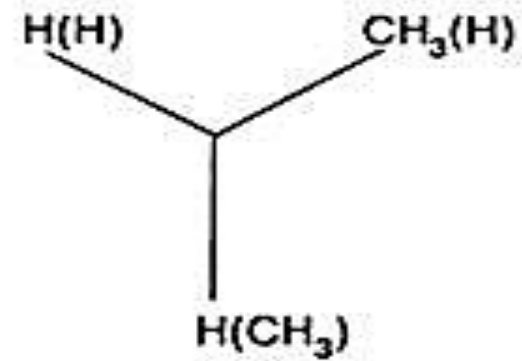
Поворотной-изомерный механизм гибкости (применим к олефинам, одностежковым Гетерополимерам, диенам и некоторым другим).



*+ цис-гош*

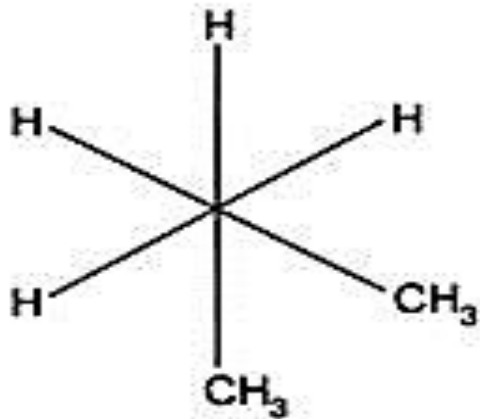


*цис-*

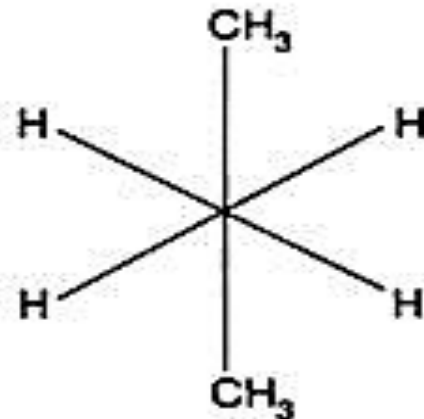


*- цис-гош*

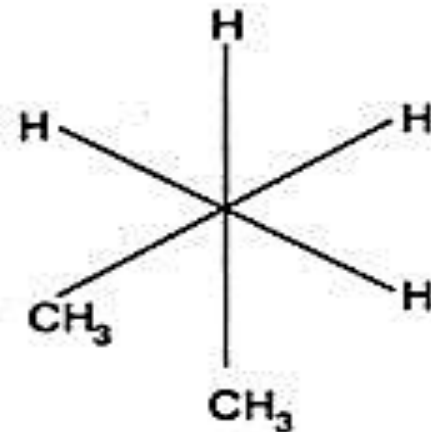
**заслоненные конформации**



*+ транс-гош*

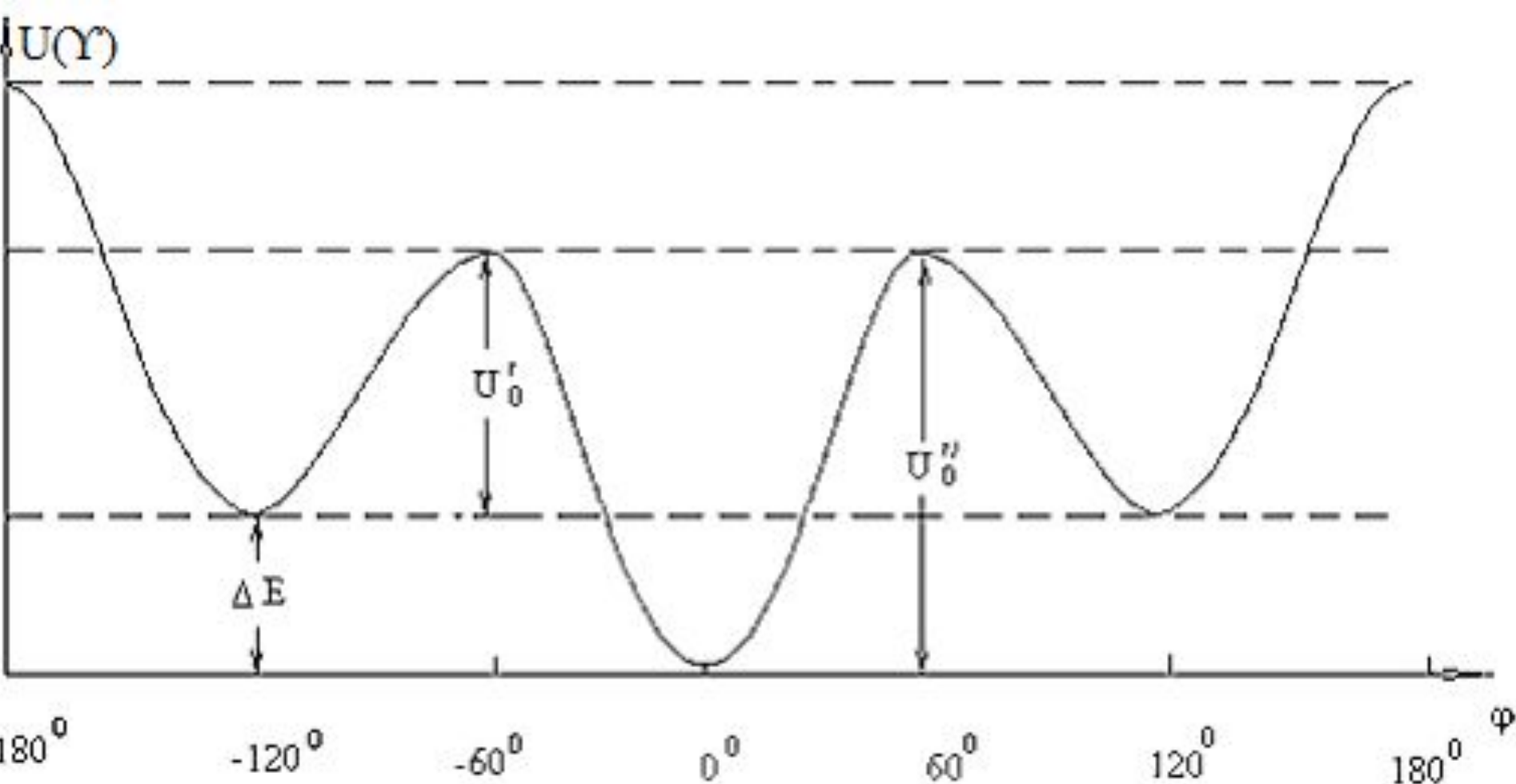


*транс-*

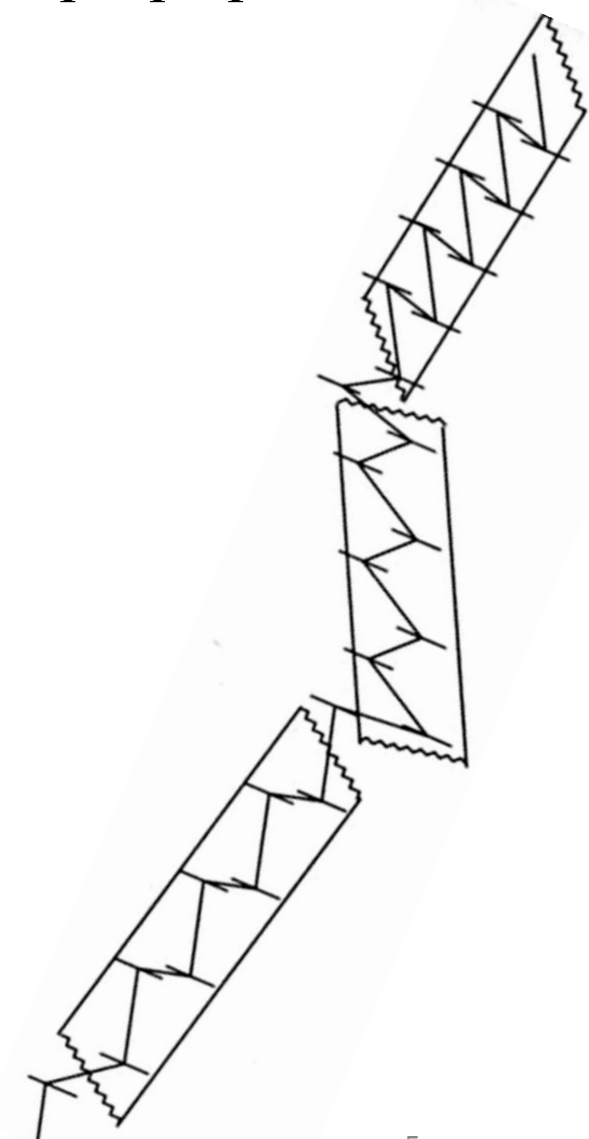
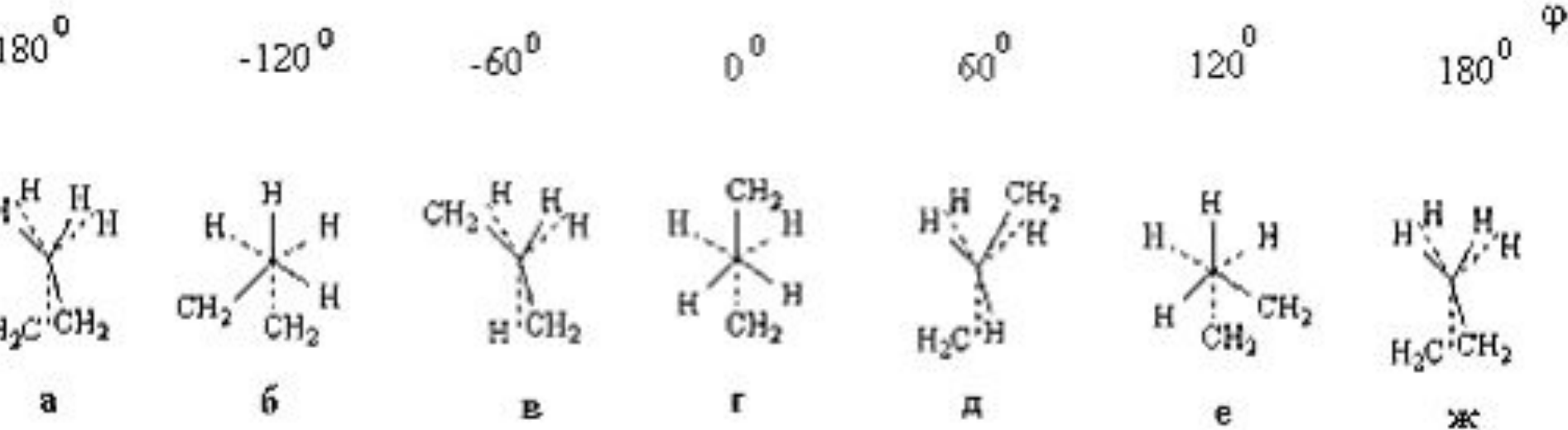


*- транс-гош*

**скрещенные конформации**



$U_0$  – потенциальный барьер вращения.



Контурная длина макромолекулы  
(свободно-сочленённая цепь):

$L$  – длина одной связи;  
 $n$  – количество звеньев.

$$L = n * L$$

Среднеквадратичное расстояние между концами  
цепи (модели с фиксированным валентным углом):

$L$  – длина одной связи;  
 $n$  – количество звеньев;  
 $\delta$  – валентный угол.

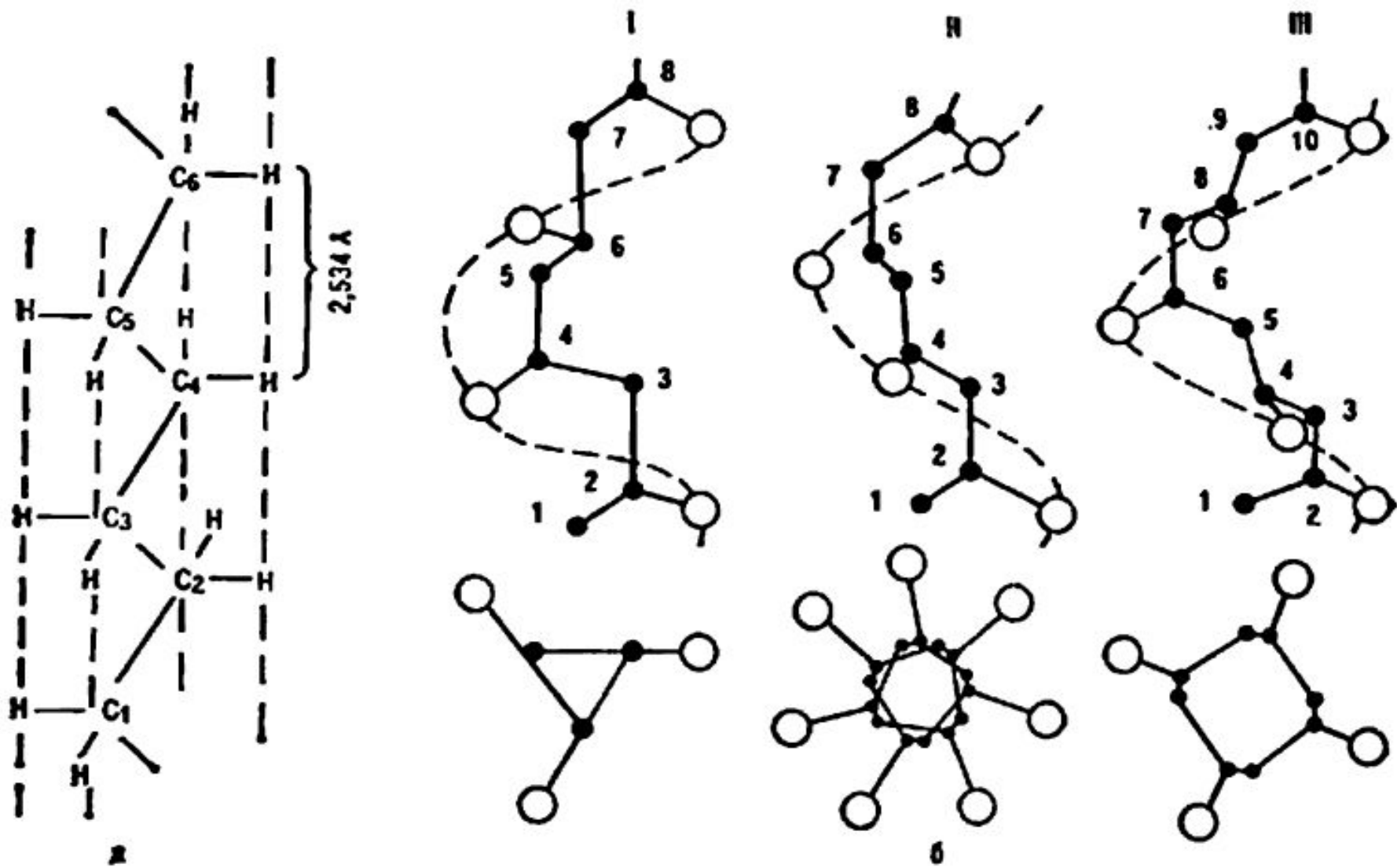
$$\langle R^2 \rangle = n * L^2 * \frac{1 + \cos\delta}{1 - \cos\delta}$$

Среднеквадратичное расстояние между концами  
цепи (модели с фиксированным валентным  
углом и заторможенным вращением):

$L$  – длина одной связи;  
 $n$  – количество звеньев;  
 $\delta$  – валентный угол;  
 $\varphi$  – торсионный угол.

$$\langle R^2 \rangle = n * L^2 * \frac{1 + \cos\delta}{1 - \cos\delta} * \frac{1 + \langle \cos\varphi \rangle}{1 - \langle \cos\varphi \rangle}$$

$$\text{Где } \langle \cos\varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos\varphi \exp(-U(\varphi)/kT) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp(-U(\varphi)/kT) d\varphi}$$



$X_y$  - степень свёрнутости, где  $X$  - число звеньев,  $y$  - число витков.

Рис. 1.9. Схематическое изображение плоской *транс*-конформации полиэтиленовой цепи (а) и различные спиральные конформации в изотактических полнолефинах (б) с различными заместителями R (светлые кружки):

I - в тригональных спиралях R = -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; II - в гептагональных спиралях R = -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>; III - в тетрагональных спиралях R = -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Где

$\tau_p$  - время, необходимое для  
изменения локальной конформации;

$\tau_0$  - величина, близкая к  $10^{-14}$ ;

$U_0''$  - величина барьера вращения.

$$\tau_p = \tau_0 * e^{\frac{U_0''}{kT}}$$

Факторы, влияющие на кинетическую гибкость:

- 1) Межцепное физическое равновесие (кин. Гибкость в растворах всегда выше чем в телах);
- 2) Наличие сшивок – чем их больше, тем меньше гибкость;
- 3) ММ полимера – чем длиннее, тем гибче.

Гибкие связи: C—O, C—S, C—Si, C—C=C.

Ещё более гибкие связи: Si—O, P—O,

P—N.



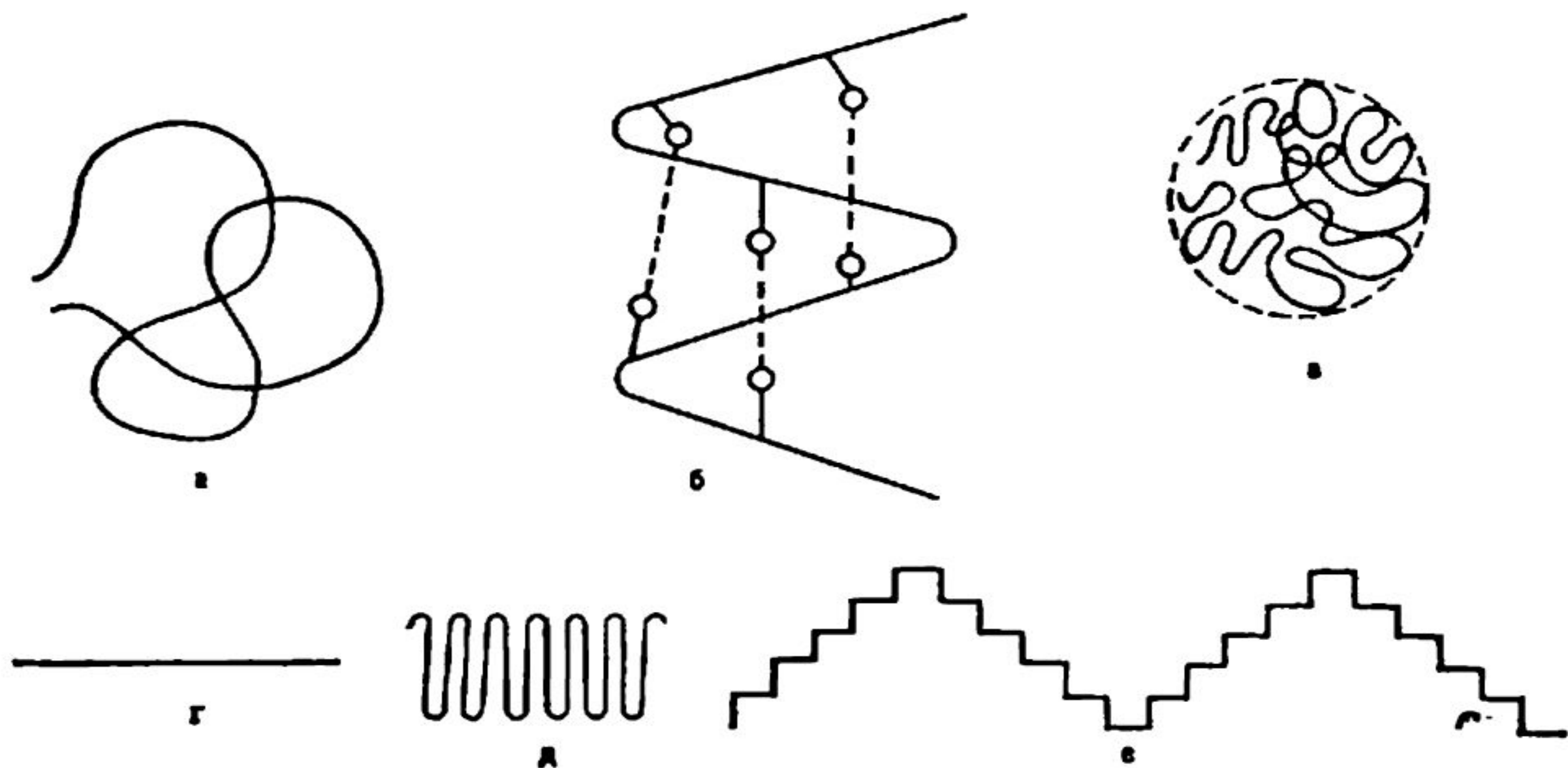


Рис. 1.10. Конформации макромолекул:

**а** — статистический клубок; **б** — спираль (О — заместители, между которыми образуются водородные связи); **в** — глобула; **г** — струна; **д** — складчатая; **е** — коленчатый вал

Где

$L$  – контурная длина;

$l^*$  - длина сегмента Куна;

$n^*$  - число звеньев в сегменте;

$\sqrt{\langle R \rangle^2}$  - расстояние между концами цепи;

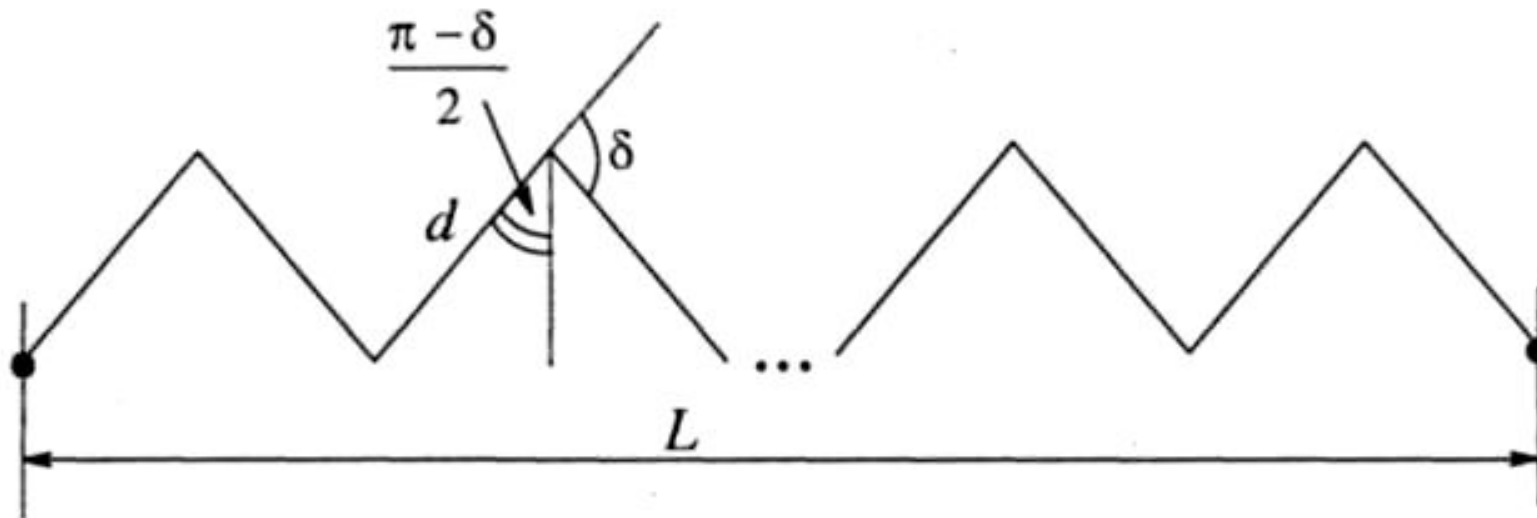
$n$  – число звеньев в макромолекуле;

$d$  – длина связи С—С.

$$L = l^* \frac{n}{n^*}$$

$$\sqrt{\langle R \rangle^2} = l^* \sqrt{\frac{n}{n^*}}$$

$$L = 2nd \sin \frac{\pi - \delta}{2}$$



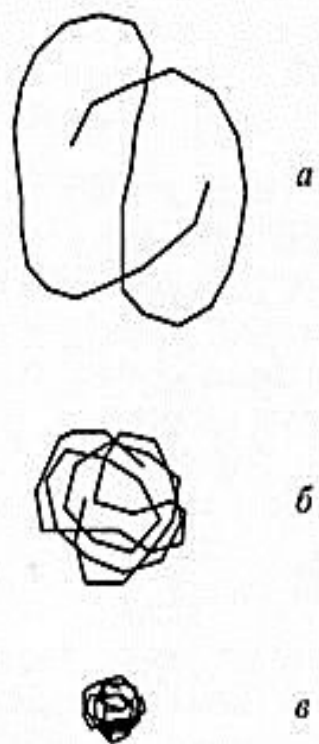


Рис. 2.10. Условное изображение набухшего клубка (*a*), идеального клубка (*б*) и глобулы (*в*). Во всех случаях контурная длина цепи одинакова

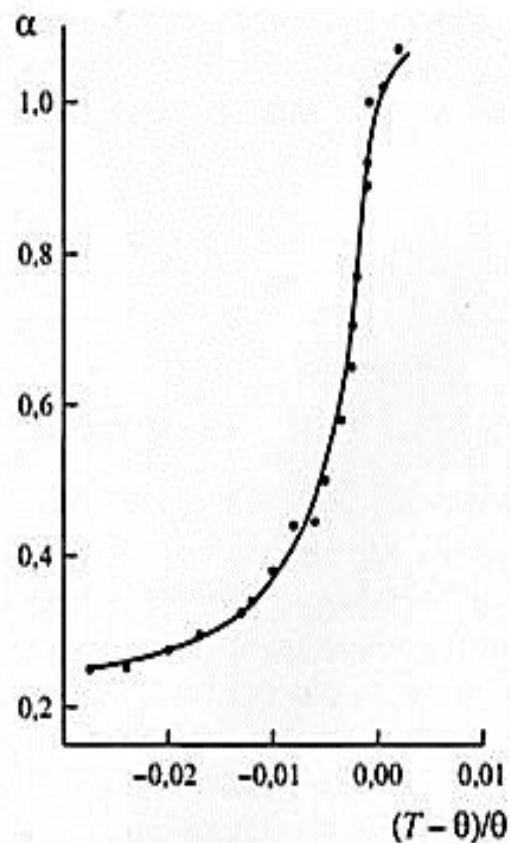


Рис. 2.11. Зависимость размера макромолекулы от температуры при переходе глобула – клубок (точки – экспериментальные данные, сплошная линия – теория). Пояснения в тексте

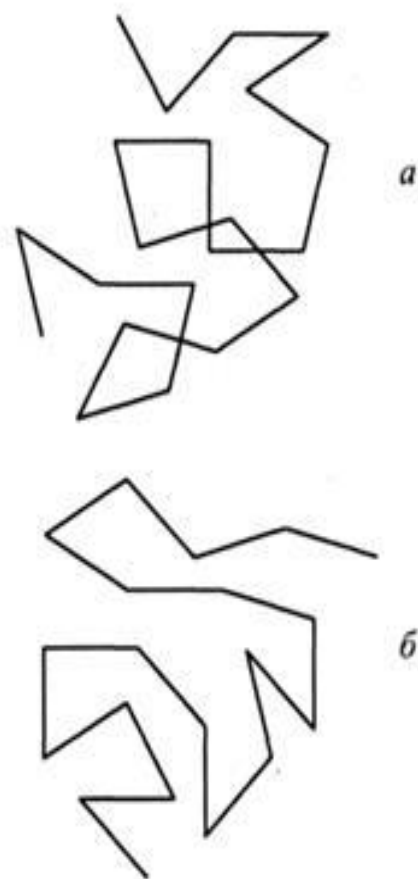


Рис. 2.7. Конформации свободно сочлененной цепи с самопересечениями (*a*) и без пересечений (*б*)

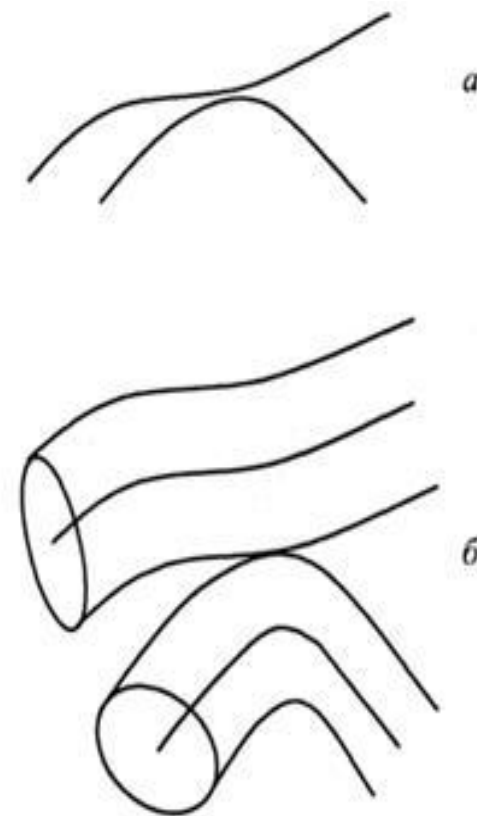


Рис. 2.8. Сближение несольватированных (*a*) и сольватированных (*б*) цепей