

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
1. Особенности строения макромолекул .....	8
1.1. Химическое строение полимеров .....	8
1.2. Методы синтеза высокомолекулярных соединений .....	23
1.3. Гибкость макромолекул .....	25
1.3.1. Внутреннее вращение в молекулах .....	26
1.3.2. Факторы, определяющие гибкость цепи полимера .....	40
1.4. Строение и конформации биологических макромолекул .....	46
1.4.1. Особенности химического строения биополимеров .....	46
1.4.2. Пространственная структура биополимеров .....	69
Вопросы и задания к разделу 1 .....	85
2. Статистическая физика макромолекул .....	86
2.1. Идеальная полимерная цепь .....	86
2.2. Макромолекула с объемными взаимодействиями .....	95
2.2.1. Набухание полимерного клубка с исключенным объемом .....	95
2.2.2. Клубки и глобулы. Переход клубок – глобула .....	106
2.3. Растворы высокомолекулярных соединений .....	118
2.3.1. Теории растворов полимеров .....	118
2.3.2. Фазовые равновесия в растворах полимеров .....	125
2.3.3. Полимерные гели .....	137
Вопросы и задания к разделу 2 .....	139
3. Физические состояния полимеров .....	140
3.1. Кристаллическое состояние полимеров .....	140
3.1.1. Особенности физических состояний полимеров .....	140
3.1.2. Кристаллизация полимеров .....	146
3.1.3. Свободный объем и плотность упаковки полимеров .....	156

3.2. Стеклообразное состояние полимеров .....	160
3.2.1. Переход полимеров из высокоэластического в стеклообразное и вязкотекучее состояние .....	160
3.2.2. Релаксационный характер и механизм процесса стеклования .....	170
3.2.3. Химическое строение полимеров и температура стеклования .....	173
3.2.4. Термомеханический метод исследования полимеров .....	177
3.3. Надмолекулярные структуры в полимерах .....	188
3.4. Высокоэластическое состояние полимеров .....	200
3.4.1. Особенности деформационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии .....	201
3.4.2. Статистическая теория высокоэластичности .....	203
3.5. Кинетика высокоэластической деформации .....	217
3.5.1. Релаксационный характер процессов деформации .....	217
3.5.2. Релаксация напряжений и ползучесть в эластомерах .....	223
3.5.3. Модельный метод изучения кинетики высокоэластической деформации .....	229
Вопросы и задания к разделу 3 .....	238
Библиографический список .....	239

## ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие отражает содержание дисциплины «Физика макромолекул». Необходимость включения учебного курса, посвященного вопросам физики макромолекул, в учебные планы программ подготовки магистров по направлениям «Техническая физика» и «Электроника и наноэлектроника» обусловлена резко возрастающим применением традиционных и новых полимерных материалов в приборах молекулярной и органической электроники, появлением новых методов и устройств диагностики состояния биологических макромолекул в человеческом организме.

В настоящее время наука о макромолекулах является разделом физики, изучающим строение и физические свойства полимеров, термодинамику макромолекул, полимерных сеток, растворов полимеров и релаксационные явления в полимерах. Физика макромолекул оформилась как самостоятельная наука в конце 30-х – начале 40-х годов XX века, хотя природные полимеры и технологии их переработки известны очень давно и широко распространены.

Физика полимеров является частью одного из наиболее быстро развивающихся направлений современной физики — так называемой физики мягкой материи (soft matter), являющейся основой нанотехнологий биологических и полимерных систем. Исследование организации материи на наноуровне в таких системах представляет значительный интерес, так как позволяет решать не только прикладные технологические задачи, но и фундаментальные и мировоззренческие проблемы. Биомолекулярные системы, которые состоят в основном из полимеров (нуклеиновых кислот, белков, полисахаридов), выполняют разнообразные сложные функции, обладают способностью к самоорганизации, их строение воспроизводится при многократном биосинтезе с идеальной точностью. Все это делает биомолекулы идеальным решением проблемы нанотехнологий мягкой материи, которое предоставлено человечеству живой природой. Пока не представ-

ляется возможным полностью воспроизвести уникальные свойства этих объектов, но значительные успехи в создании наноустройств на основе синтетических и природных полимеров уже достигнуты.

Для успешной работы по созданию и применению полимерных материалов в новых областях, в том числе в области разработки физических основ и принципов молекулярной электроники, для целей диагностики биомолекулярных систем необходимы глубокие фундаментальные знания по химии и физике высокомолекулярных соединений. Без таких знаний невозможно успешное освоение не только химии, физической химии и физики полимеров, но и смежных дисциплин, таких, как биологическая химия, биофизика, физические основы молекулярной электроники, материалы медицинской техники и других. Поэтому в учебное пособие «Физика макромолекул» включены современные сведения о строении и свойствах высокомолекулярных соединений, элементы статистической физики макромолекул, информация о теориях растворов полимеров, а также о фазовых и агрегатных состояниях полимерных веществ.

Пособие содержит 3 раздела: особенности строения макромолекул, статистическая физика макромолекул и физические состояния полимеров. Последовательно рассматриваются общие закономерности строения макромолекул, основные факторы, определяющие специфику полимерного состояния вещества, свойства изолированных макромолекул, а также их агрегатов.

Пособие не претендует на исчерпывающую полноту по всем вопросам физики высокомолекулярных соединений, а включает те разделы, без усвоения которых, по мнению автора, невозможно успешно работать в областях физики, диагностики и технологии биомолекулярных систем, создания новой элементной базы медицинской техники и биомолекулярной электроники. Именно эти разделы и составляют основное содержание курса лекций по дисциплине «Физика макромолекул».

При изучении дисциплины предполагается самостоятельное освоение тем «Методы синтеза высокомолекулярных соединений» и «Надмолекулярные структуры в полимерах». Для наиболее успешного их изучения рекомендуется, кроме пособия, использовать дополнительную литературу. Поскольку учебные занятия по дисциплине, кроме лекций, предполагают практические занятия и семинары, то необходимо рассмотрение приведенных в конце каждого раздела заданий на практических занятиях, а также подготовка выступлений на семинарах по темам, предложенным преподавателем или выбранным студентами. Выступления, как правило, должны посвящаться строению и свойствам новых полимерных материалов, физическим основам их применения в электронике и медицине, отражать принципы выбора полимерных материалов для наноэлектроники и устройств медицинской диагностики на основе фундаментальной связи строения и свойств полимеров. При подготовке выступлений студентам рекомендуется использовать современные периодические издания по физике полимеров, указанные преподавателем, а также интернет-ресурсы.

# 1. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

## 1.1. ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

К высокомолекулярным принято относить соединения с молекулярной массой свыше 5000, молекулы которых (называемые макромолекулами) состоят из большого числа одинаковых атомных группировок — повторяющихся звеньев, последовательно соединенных в цепь. Цепное строение макромолекул полимеров является их важнейшей особенностью, которая определяет наличие у полимеров ряда химических и физических свойств, принципиально отличных от свойств низкомолекулярных соединений.

Цепное строение макромолекул делает существенными по величине силы межмолекулярного взаимодействия в полимерных телах, что придает полимерам волокно- и пленкообразующие свойства. Наряду с гибкостью макромолекул цепное строение обуславливает специфическое свойство полимеров — эластичность. Цепное строение и большие размеры макромолекул являются причиной существования стадии набухания, предшествующей образованию полимерного раствора, а также больших значений вязкости растворов полимеров по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений. Химические реакции полимеров также имеют ряд особенностей. Все это дает возможность рассматривать полимерное состояние как особое состояние вещества.

Полимеры имеют огромное значение для цивилизации, поскольку они необыкновенно широко распространены. Многие синтетические материалы (пластики, волокна, пленки, лаки, краски...) и все живые организмы состоят из макромолекул. Клетка функционирует за счет функционирования в ней биомacroмолекул. Но, несмотря на огромное разнообразие свойств и функций высокомолекулярных соединений, их физические свойства определяются тремя главными факторами. Во-первых, это уже упомянутое цепное строение их молекул. Цепное строение означает отсутствие полной свободы трансляцион-

ного движения, поэтому полимерная система имеет пониженную энтропию. Низкая энтропия приводит к тому, что даже небольшое энергетическое воздействие вызывает упорядочение системы, а это делает макромолекулы способными к самоорганизации и, следовательно, к возможности существования живой материи. Во-вторых, большое число звеньев в цепях приводит к появлению специфических «полимерных» свойств (высокоэластичность, набухание при растворении, волокно- и пленкообразование). Число звеньев, кроме того, является большим параметром и наряду с малым параметром — отношением энергии межмолекулярного взаимодействия отдельного звена к энергии связи звеньев в цепи — делает возможным удобное теоретическое описание полимеров, что, разумеется, немаловажно для прогнозирования свойств макромолекулярных систем. И, в-третьих, полимерные цепи обладают гибкостью и, следовательно, могут принимать самые различные пространственные формы, обуславливающие разнообразие функций.

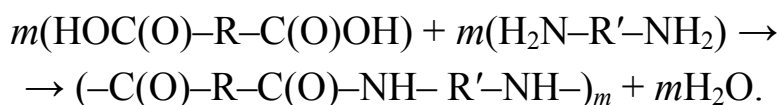
Важно, что макромолекулярные объекты принципиально наноразмерны. Так, клубки и глобулы большинства синтетических и биологических полимеров — типичные нанобъекты, имеющие характерные размеры порядка 100 и 10 нм соответственно. Многие надмолекулярные структуры в полимерах также наноразмерны. Единственный полимерный объект, выходящий за пределы наномира — молекула ДНК, размер нативной глобулы которой порядка 0,5 мкм, а денатурированной — около 10 мкм.

Естественно, что область применения полимеров постоянно расширяется. С 1930-х гг. полимерные материалы применялись как основа для конструкционных материалов разнообразного назначения, волокон и пленок, электрической изоляции, лаков и клеев. Примерно с 1980 г. появились и непрерывно развивались функциональные полимерные материалы: суперадсорбенты, материалы молекулярной электроники, носители информации, оптические материалы, медицинские материалы и т. д. Наконец, с 2000 г. продолжается этап «ум-

ных» (smart) полимеров, способных выполнять различные функции в различных условиях.

Наиболее важные физические свойства полимеров определяются их химическим строением. Рассмотрим в связи с этим некоторые особенности химического строения полимеров, которые и определяют важнейшие и наиболее специфические свойства полимеров.

Полимерами называют соединения, молекулы которых (их называют макромолекулами) представляют собой последовательность большого числа повторяющихся одинаковых атомных группировок, соединенных химическими связями. Повторяющиеся атомные группировки, из которых состоит полимерная цепь, получили название повторяющихся (или мономерных) звеньев. Следует заметить, что довольно часто повторяющееся звено существенно отличается от мономера, путем полимеризации которого получается полимер. Такая ситуация имеет место при получении полимерного соединения по методу поликонденсации, например:



Одним из важнейших параметров полимера является его молекулярная масса  $M$ , которая определяется числом  $N$  повторяющихся звеньев, составляющих макромолекулу:

$$M = p \cdot M_0,$$

где  $M_0$  — молекулярная масса повторяющегося звена.

Параметр  $p$  называется степенью полимеризации. Если значение  $p$  невелико, то вещество, состоящее из таких молекул, представляет собой олигомер. Степень полимеризации может достигать значений  $10^5$  (например, у сверхвысокомолекулярного полиэтилена). В этом случае молекулярная масса макромолекулы может превышать  $10^6$ .

Особенностью синтетических полимеров является то, что молекулярные массы отдельных цепей (макромолекул) могут существенно отличаться от средней молекулярной массы полимера. Реальный по-



лимер представляет собой смесь макромолекул с различной молекулярной массой. Это приводит к тому, что каждый полимер характеризуется своим молекулярно-массовым распределением (ММР). Эта особенность синтетических полимеров отличает их от биополимеров, которые, как правило, имеют строго определенную молекулярную массу.

ММР полимера (рис. 1.1) оказывает существенное влияние на его физико-механические свойства.

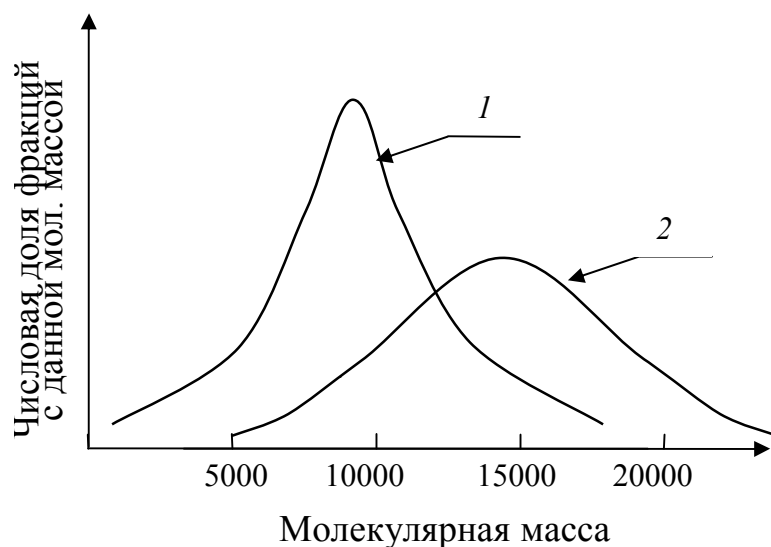


Рис. 1.1. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения для двух разных полимеров

Кривая 1 на рис. 1.1 соответствует ММР полимера, основная масса которого содержит фракции с молекулярной массой около 8000, а доля фракций с меньшими или большими значениями молекулярных масс значительно меньше. ММР такого вида называют узким. Кривая 2 соответствует широкому распределению, когда преобладающая фракция (с молекулярной массой около 15000) не так значительно выделяется по своему содержанию сравнительно с другими фракциями.

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в полимере обуславливает его более высокие прочностные свойства,

повышенную твердость и температуростойкость. Полимеры с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют пониженные значения этих величин и в целом характеризуются худшими механическими свойствами. Поэтому средняя молекулярная масса и ММР являются важными контрольными величинами при получении полимеров с желательными механическими свойствами.

Поскольку молекулярная масса полимера является среднестатистической величиной, то очевидно, что различные методы определения дают и разные ее величины. Если метод определения слабо чувствителен к молекулам малого размера, то значение молекулярной массы получится выше, чем в случае, если метод одинаково чувствителен к макромолекулам любого размера. Поэтому значение молекулярной массы, полученное с помощью какого-либо одного метода, не может точно охарактеризовать соотношение больших и сравнительно малых молекул в данном полимере.

Методы определения молекулярной массы полимера в целом или молекулярных масс отдельных фракций обычно объединяют в две группы: среднечисловые и среднемассовые.

К среднечисловым относят методы, основанные на определении числа молекул в разбавленных растворах полимеров: измерение понижения температуры замерзания раствора (криоскопия), измерение повышения температуры кипения раствора (эбуллиоскопия), определение количества концевых групп в макромолекулах, измерение осмотического давления раствора. Получаемое при этих измерениях значение среднечисловой молекулярной массы  $\bar{M}_n$  представляет собой суммарную массу всех молекул полимера, отнесенную к одной среднестатистической молекуле:

$$\bar{M}_n = \Sigma N_i M_i / \Sigma N_i,$$

где  $i$  изменяется от 1 до  $\infty$ , а  $N_i$  — число молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

К среднемассовым относят такие методы определения молекулярной массы, которые основаны на установлении массы отдельных

макромолекул: измерение скорости седиментации, скорости диффузии, светорассеяния в растворах полимеров. Для расчета среднемассового значения  $\overline{M}_w$  необходимо знать долю данной молекулярной массы в общей молекулярной массе. Общая молекулярная масса составляет  $\sum N_i M_i$ , следовательно, доля каждой молекулярной массы  $x_i$  равна:

$$x_i = N_i M_i / \sum N_i M_i.$$

Если значение каждой молекулярной массы умножить на ее долю в общей молекулярной массе и сложить эти произведения, то полученное значение молекулярной массы называется среднемассовым:

$$\overline{M}_w = M_1 x_1 + M_2 x_2 + M_3 x_3 + \dots = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i.$$

Среднечисловое значение молекулярной массы для полимолекулярного полимера не совпадает со среднемассовым, причем  $\overline{M}_w$  всегда больше  $\overline{M}_n$ .

Для мономолекулярных систем  $\overline{M}_n = \overline{M}_w$ ; отношение  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  является мерой полимолекулярности (полидисперсности).

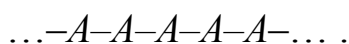
Определение ММР проводят с помощью фракционирования, т. е., разделяя образец полимера на отдельные части, которые содержат близкие по массе макромолекулы. Фракционирование осуществляют на основе различной способности макромолекул разной массы к растворению или осаждению из раствора или при ультрацентрифугировании. Типичные кривые ММР приведены на рис. 1.2.

Макромолекула может быть построена из одинаковых по химическому строению мономерных звеньев или из звеньев разного строения. Полимеры, построенные из одинаковых мономеров, называются гомополимерами. Полимерные соединения, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются сополимерами.

С точки зрения строения основной цепи различают линейные, разветвленные и сетчатые полимеры.

Линейные полимеры имеют длинные цепи, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев. Если обозначить буквой  $A$  по-

вторяющееся звено, то химическую формулу линейного полимера можно представить в виде:



Типичными представителями линейных полимеров являются полиэтилен, политетрафторэтилен, поликапроамид (капрон, нейлон).

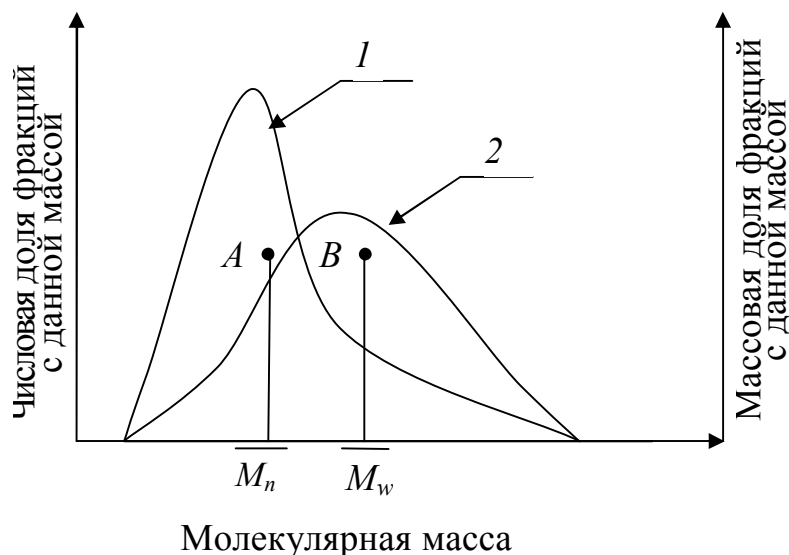
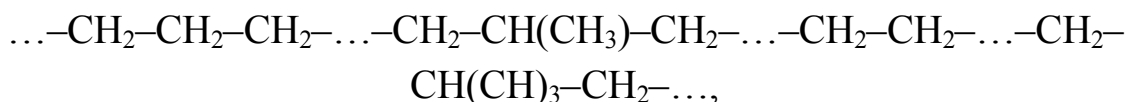


Рис. 1.2. Кривые числового (1) и массового (2) распределения одного образца полимера ( $\overline{M}_n$  и  $\overline{M}_w$  — соответственно среднечисловая и среднemasовая молекулярные массы,  $A$  и  $B$  — центры тяжести площадей, ограниченных соответственно кривыми 1 и 2 и осью абсцисс)

Разветвленный полимер представляет собой длинную цепь (называемую обычно главной или основной) с боковыми ответвлениями (боковые цепи), причем число этих ответвлений и их длина могут варьироваться в очень широких пределах (рис. 1.3).

Выделение разветвленных полимеров в отдельную группу высокомолекулярных соединений в значительной мере условно. Так, при наличии даже небольшого числа метильных групп в полиэтилене он считается разветвленным:



тогда как полипропилен, имеющий в каждом мономерном звене метильную группу, относится к линейным полимерам:

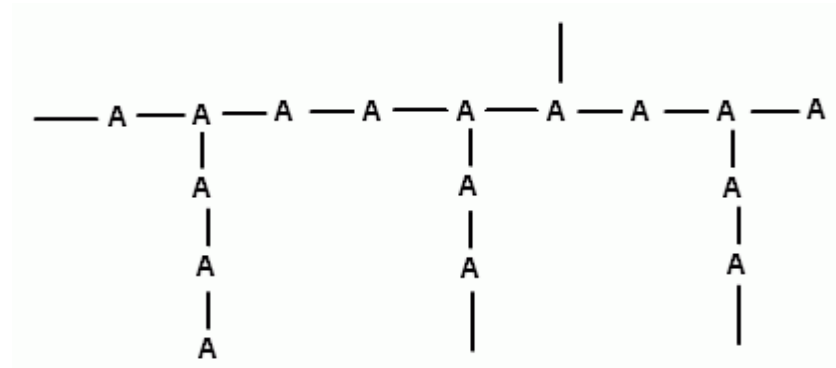
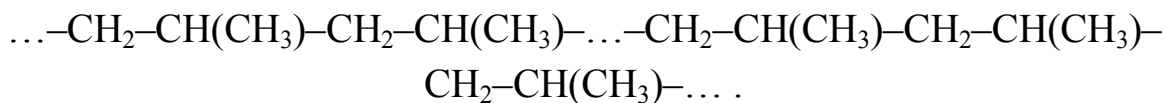
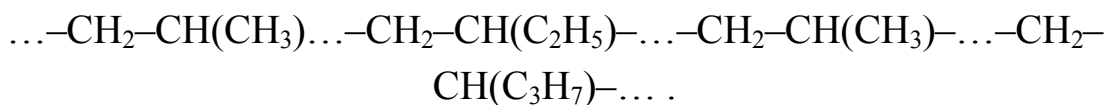


Рис. 1.3. Схематический фрагмент цепи разветвленной макромолекулы

Разветвлениями в полипропилене могут быть, например, этильные или пропильные группы:



В большинстве случаев принято считать разветвленными полимеры, имеющие в ответвлениях не менее двух атомов углерода. Если длина основной цепи значительно превышает длину ответвлений, которые располагаются в каждом мономерном звене, полимеры называются гребнеобразными (к ним относятся, например, полимеры акрилатов и метакрилатов (рис. 1.4)).

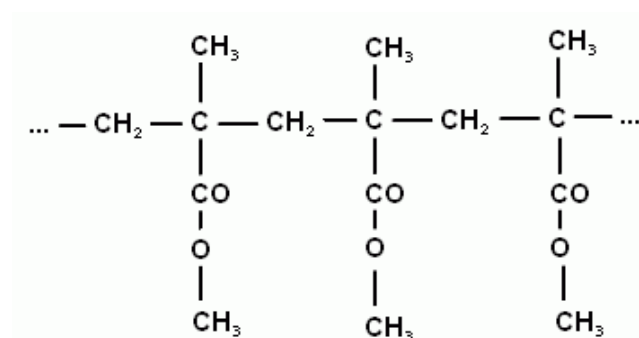


Рис. 1.4. Полиметилметакрилат — пример гребнеобразного полимера

Сетчатыми или пространственными называются полимеры, построенные из длинных цепей, соединенных друг с другом в трехмерную сетку поперечными химическими связями (рис. 1.5).

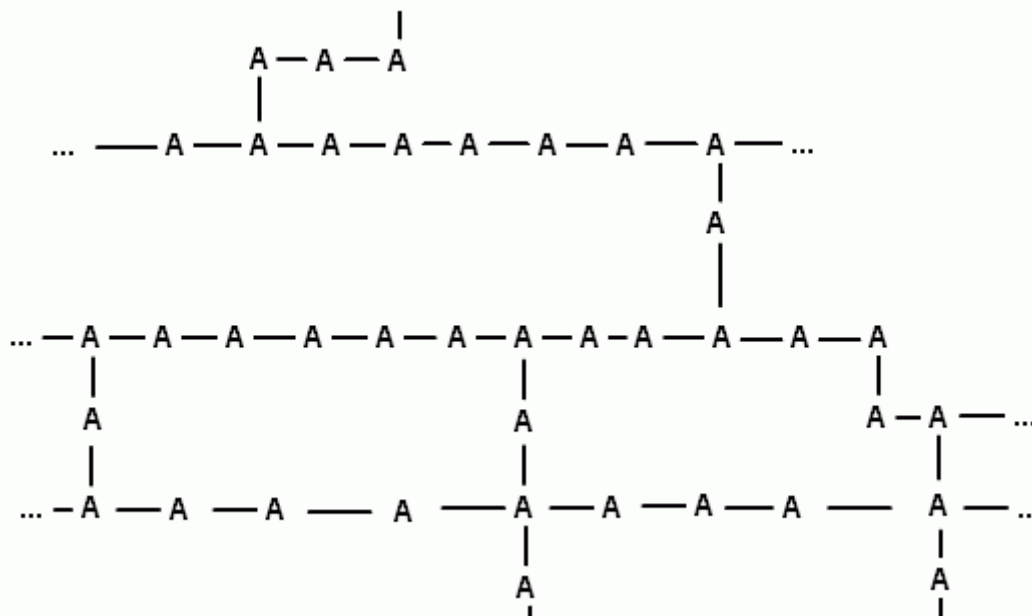
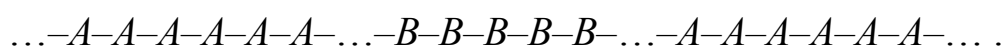


Рис. 1.5. Схематический фрагмент структуры сетчатого полимера

Иногда пространственные полимеры неправильно называют «трехмерными молекулами». Между тем общеизвестно, что молекула — это наименьшая частица вещества, обладающая его основными химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Молекула состоит из одинаковых или различных атомов, соединенных в одно целое химическими связями, и всегда имеет определенный размер. Для линейных и разветвленных полимеров понятие «молекула» сохраняется, но относится к частице очень большого размера, который, тем не менее, может быть измерен. В пространственном полимере все «молекулы» химически связаны друг с другом и не способны к самостоятельному существованию. Если употреблять термин «трехмерная молекула», то логично молекулой следовало бы называть кусок пространственного полимера любых размеров, что неверно. Следовательно, при наличии пространственной сетки понятие «молекула» теряет физический смысл. Сетка — это беспорядочное химическое соединение в пространстве большого числа атомов.

Сополимеры также могут быть линейными, разветвленными и сетчатыми. В молекулах сополимеров звенья из различных мономеров могут располагаться в цепи беспорядочно (по закону случая) или регулярно. Первые сополимеры называются статистическими или нерегулярными, вторые — регулярными.

Линейные сополимеры, в которых звенья каждого типа образуют достаточно длинные непрерывные последовательности (блоки), называются блок-сополимерами:



Разветвленные сополимеры, главная цепь которых состоит из одних мономеров, а боковые ответвления — из других мономеров, называются привитыми (графт) сополимерами (рис. 1.6).

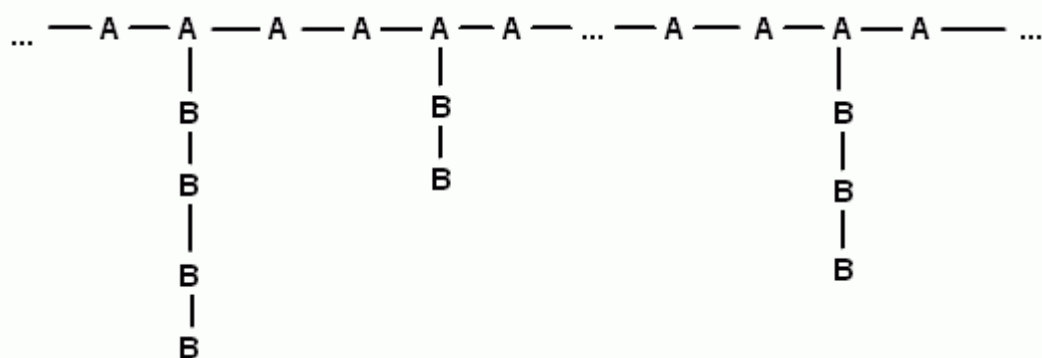


Рис. 1.6. Схематический фрагмент цепи привитого сополимера *A* — звенья мономера, образующего основную цепь, *B* — звенья привитого мономера

По химическому строению главной цепи все полимеры делятся на гомоцепные и гетероцепные.

Гомоцепными называют полимеры, главные цепи которых построены из одинаковых атомов, например, из атомов углерода, серы, фосфора. Если главная цепь макромолекулы построена только из атомов углерода, такие полимерные соединения называются карбоцепными.

Гетероцепными называются полимеры, главная цепь которых построена из различных атомов, например:

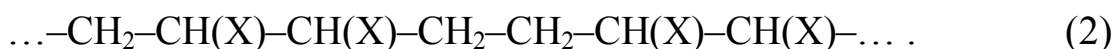
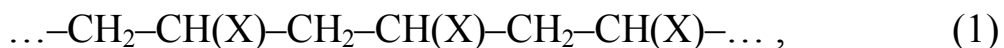


## *Регулярные и нерегулярные полимеры*

Если в цепи полимера наблюдается монотонное чередование звеньев, т. е. наблюдается совершенный дальний порядок в расположении звеньев по цепи, то полимер называют регулярным. При отсутствии такого порядка полимер называют нерегулярным.

Нерегулярность в строении полимерной цепи может обуславливаться разными причинами.

Во-первых, нерегулярность цепи может явиться следствием различного способа последовательного присоединения друг к другу одних и тех же мономерных звеньев. Так, при реакции полимеризации звенья могут соединяться по схеме 1 или по схеме 2:



Присоединение по первой схеме называется «голова к хвосту», по второй — «голова к голове».

При полимеризации мономеры большей частью соединяются по типу «голова к хвосту», однако отдельные мономеры в некоторых участках цепи могут соединяться по второму типу, что нарушает регулярность цепи. Такая нерегулярность встречается, например, у поливинилхлорида, полистирола и у некоторых других полимеров.

Во-вторых, нерегулярность цепи может обуславливаться разной степенью разветвленности, так как места присоединения боковой цепи, число ответвлений и их длина могут быть различными в силу случайных факторов, воздействующих на процесс полимеризации. Разветвленные полимеры построены, как правило, очень нерегулярно.

В-третьих, нерегулярность цепи может быть следствием беспорядочного чередования мономеров различного химического строения. Этот вид нерегулярности присущ сополимерам. При совместной полимеризации нескольких мономеров они могут присоединяться друг к другу случайным образом.



## Конфигурационная изомерия

Изомерией в химии называют явление, заключающееся в существовании веществ, одинаковых по составу и молекулярной массе, но различных по строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие этого, по физическим и химическим свойствам. Конфигурация — это определенный порядок пространственного расположения атомов в молекуле.

Кроме регулярности в порядке расположения звеньев в цепи полимера может существовать и другой вид регулярности — стереорегулярность. Стереорегулярными называют полимеры, у которых все звенья и все заместители расположены в пространстве в каком-либо определенном порядке. Если такой порядок отсутствует, то такой полимер стереонерегулярен. При неодинаковом, но упорядоченном пространственном расположении звеньев или заместителей возникает конфигурационная изомерия полимеров, к которой относятся цис- и транс-изомерия.

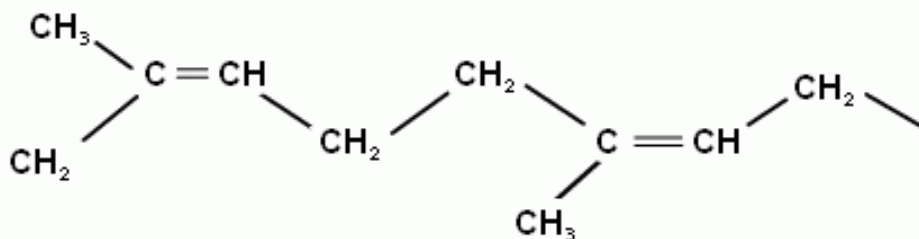


Рис. 1.7. Цис-изомер полиизопрена (натуральный каучук)

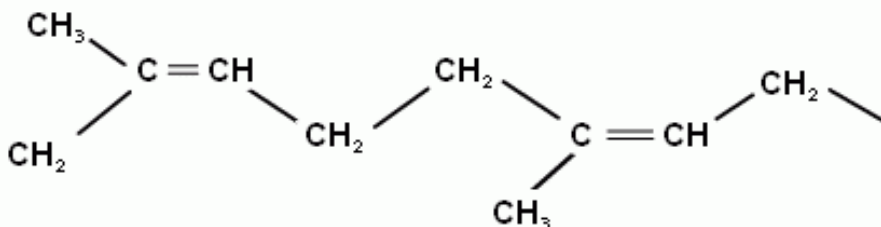


Рис. 1.8. Транс-изомер полиизопрена (гуттаперча)

Цис- или транс-изомерия характерны для полимеров, содержащих в главной цепи двойные связи. В цис-изомерах цепи атомов уг-

лерода располагаются относительно плоскости каждой двойной связи по одну и ту же сторону (рис. 1.7), в транс-изомерах — по разные (рис. 1.8). Полимер, в цепи которого мономерные звенья соединены беспорядочно в цис- и транс- положениях, стереонерегулярен.

В данном случае уже это простейшее различие в конфигурации обоих регулярных полимеров предопределяет их основные физические свойства. Цис-изомеры полиизопрена представляют собой натуральный каучук — полимер растительного происхождения, который относится к группе эластомеров — высокомолекулярных соединений, обладающих способностью к большим обратимым деформациям в широком температурном интервале от комнатных до отрицательных температур ( $T_{ст} \leq -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Молекулярная масса натурального каучука  $\sim 2 \cdot 10^6$ , плотность  $\sim 0,91\text{ г/см}^3$ . Транс-изомер полиизопрена (продукт жизнедеятельности гуттаперчевых растений) при комнатной температуре (ниже  $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) — твердый кожеподобный продукт с молекулярной массой  $\sim 5 \cdot 10^4$  и плотностью  $\sim 0,95\text{ г/см}^3$ .

Изотактической принято называть такую конфигурацию, при которой заместители  $A$  и  $B$  в группе  $-(A)C(B)-$  располагаются в пространстве так, что при перемещении вдоль цепи они накладываются один на другой при совмещении углеродных атомов двух соседних звеньев цепи (рис. 1.9, *a*).

Для синдиотактического строения такое совмещение заместителей происходит не для соседних звеньев, а только для звеньев, между которыми в цепи находится одно звено противоположной пространственной конфигурации (рис. 1.9, *б*).

Полимеры, у которых группы  $-(A)C(B)-$  расположены в пространстве не регулярно, называются атактическими.

Физические свойства изо- или синдиотактических полимеров существенно отличаются от соответствующих свойств атактических полимеров. Например, атактический полистирол представляет собой аморфный полимер, который не может быть закристаллизован. Изотактический полистирол является частично кристаллическим.

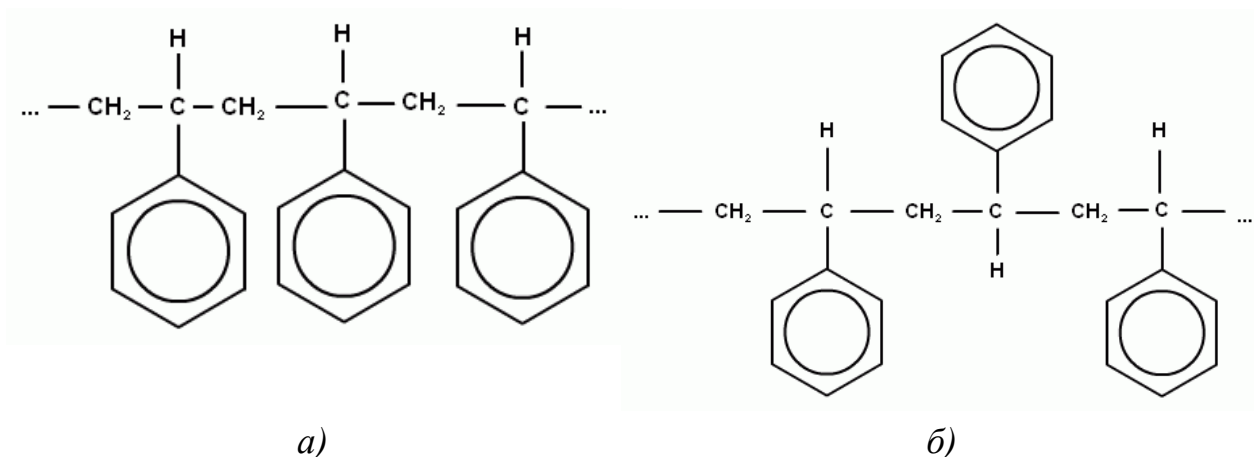


Рис. 1.9. Изотактическая (а) и синдиотактическая (б) конфигурации молекулы полистирола

### Классификация полимеров



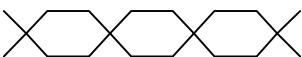



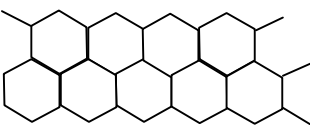
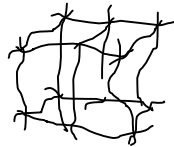
Сложившаяся классификация полимеров основана на следующих признаках: природе атомов основной цепи и полимера в целом, количестве и распределении повторяющихся звеньев, строении основной цепи и конфигурации повторяющегося участка (табл. 1.1).

Таблица 1.1

### Классификация полимеров

Принцип классификации	Классы	Примеры
1	2	3
По химическому составу	Органические (построены из атомов С, Н, N, О, Hal)	Полиэтилен $-(CH_2)_n-$ Полихлорвинил $-CH_2CHCl)_n-$
	Неорганические (не содержат связей С-Н)	Линейные модификации S, Se
	Элементоорганические	Полиорганосилоксаны $-(P(R)_2=N)_n-$ Полиорганосилоксаны $-(Si(R)_2O)_n-$

Окончание табл. 1.1

1	2	3	
По природе атомов основной цепи	Гомоцепные	Линейная модификация серы Карбоцепные полимеры	
	Гетероцепные	Полифосфонитрилхлорид -(PCl <sub>2</sub> =N) <sub>n</sub> - Полидиметилсилоксан -(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> -	
По повторяющемуся звену	Гомополимеры	-AAAAAAAAAA-	
	Сополимеры	Статистические -AABABBAABABBB- Чередующиеся -ABABABABABAB- Блок-сополимеры -AAAAAAA-BBBB- Привитые сополимеры -AAAAAAAAAAAAA-	
По строению основной цепи	Линейные	Однотяжевые 	
	Двухтяжевые макромолекулы	Двухтяжевые	Лестничные полимеры 
			Спирополимеры 
	Разветвленные	Статистические 	
		Гребнеобразные 	
		Звездообразные 	
	Сшитые (сетчатые)	Плоские (паркетные) 	
Пространственные 			

## 1.2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Процессы получения высокомолекулярных соединений (ВМС), как правило, состоят из двух этапов:

- получение мономера;
- превращение мономера в полимер.

Молекула мономера должна содержать кратные связи (неустойчивый цикл или реакционноспособные функциональные группы — не менее двух).

Наиболее важными видами сырья для производства мономеров является нефть, попутные и природный газы, дающие наиболее чистые соединения. Несколько меньшее значение имеют продукты сухой перегонки каменного угля и некоторых других видов твердого топлива.

Для синтеза ВМС применяются два метода — полимеризация и поликонденсация.

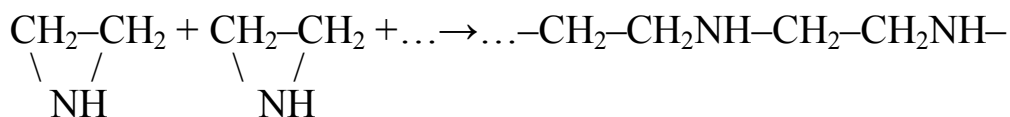
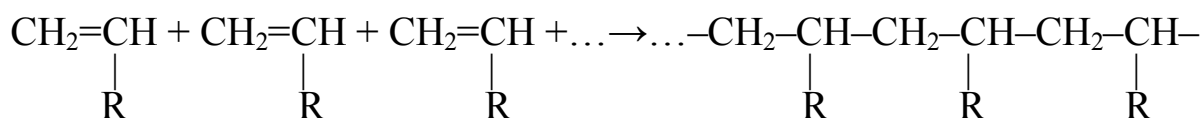
Полимеризация является по существу частным случаем реакции присоединения и заключается в соединении между собой большого числа мономерных молекул, содержащих кратные связи или циклы, без выделения существенных количеств побочных продуктов, вследствие этого полимер и мономер имеют один и тот же элементный состав.

Поликонденсацию можно рассматривать как реакцию замещения. При поликонденсации процесс образования ВМС сопровождается отщеплением низкомолекулярных продуктов ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$  и др.). При этом молекула каждого мономера должна содержать не менее двух функциональных групп ( $OH$ ,  $COOH$ ,  $Cl$ ,  $NH_2$  и т. д.), способных реагировать с функциональными группами таких же или других мономеров. В отличие от продуктов полимеризации продукты реакции в этом случае имеют иной элементный состав по сравнению с исходными, что объясняется выделением низкомолекулярных продуктов во время реакции.

В зависимости от условий реакции и природы мономеров и тот, и другой процесс может идти обратимо.

Кроме различий в стехиометрии, то есть в составе образующихся продуктов, реакции полимеризации и поликонденсации различаются механизмом процесса. Полимеризация — особый тип цепных процессов, при котором развитие кинетической цепи сопровождается ростом материальной цепи макромолекулы, тогда как поликонденсация представляет собой совокупность бимолекулярных реакций, кинетически не связанных друг с другом.

Так как процесс полимеризации состоит в последовательном многократном присоединении мономеров друг к другу, то в эту реакцию вступают только соединения, имеющие в своей молекуле кратную связь: C=C; C=O; C≡N; C≡C и т. д. или цикл:



По числу участвующих в полимеризации типов мономеров различают гомополимеризацию (один мономер) и сополимеризацию (два и более разных типов мономеров).

Процесс полимеризации протекает с разрывом одних валентных связей и возникновением новых. При этом, в зависимости от условий реакции и природы мономеров, может происходить гомолитическое расщепление, приводящее к образованию свободных радикалов, или гетеролитический разрыв с образованием ионов. В соответствии с этим различают: 1) радикальную полимеризацию, в которой активным центром является свободный радикал, а растущая цепь представляет собой свободный макрорадикал, и 2) ионную полимеризацию, при которой активными центрами являются ионы или поляризован-

ные молекулы, а растущие макромолекулы представляют собой макроионы.

Ионная полимеризация подразделяется на анионную, если концевой атом растущей цепи несет отрицательный заряд, и катионную, если этот атом заряжен положительно. В состав активного центра ионной полимеризации вместе с заряженным концом растущей цепи входит противоположно заряженный компонент (противоион). Когда противоион принимает непосредственное участие в актах роста цепи, образуя с присоединяющейся молекулой мономера координационный комплекс или циклическое переходное состояние, говорят о координационно-ионной полимеризации. При этом часто получаются стереорегулярные полимеры.

Полимеризационные процессы, кроме того, делятся на цепные и ступенчатые. В первом случае реакция протекает по законам цепных реакций и не сопровождается образованием низкомолекулярных полимеров. При ступенчатой полимеризации реакция протекает ступенчато с постепенным нарастанием молекулярной массы.

Тему «Методы синтеза высокомолекулярных соединений» следует более подробно изучить самостоятельно [7, 8, 11, 12].

### **1.3. ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ**

Взаимосвязь между физическими свойствами и химическим строением полимеров очень сложна. Для понимания этой связи необходимо, прежде всего, рассмотреть такое понятие, как гибкость макромолекулы или гибкость цепи полимера.

Вплоть до 1934 г. существовало представление о макромолекулах, как об очень длинных жестких палочках. С точки зрения этих представлений невозможно было объяснить ряд очень важных свойств полимерных материалов. Поэтому, например, для объяснения способности каучука к очень большим обратимым деформациям выдвигалась гипотеза о спиралевидной форме его макромолекулы, которая при приложении нагрузки распрямляется, а при снятии снова сворачивается в спираль.

Эти представления не были научно обоснованы.

Правильное представление о форме макромолекулы появилось в связи с открытием особого вида теплового движения — внутреннего вращения отдельных частей молекулы относительно друг друга.

### 1.3.1. Внутреннее вращение в молекулах

Рассмотрим явление внутреннего вращения на примере простых органических соединений: этана и его производных.

В молекуле этана атомы углерода связаны с атомами водорода ковалентными связями ( $\sigma$ -связями). Это обуславливает тетраэдрическое расположение заместителей, причем угол между направлением  $\sigma$ -связей (валентный угол) составляет  $109^{\circ}28'$ . Схематическое изображение молекулы этана представлено на рис. 1.10.

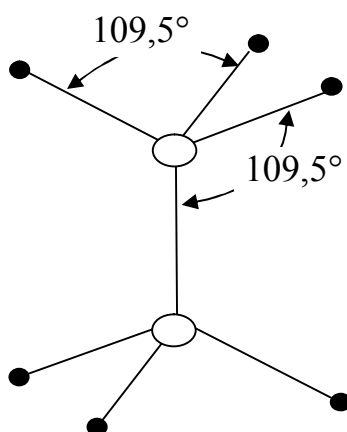


Рис. 1.10. Схематическое изображение молекулы этана:  $\circ$  — атомы углерода,  $\bullet$  — атомы водорода

Еще в 1875 г. голландский химик Вант-Гофф высказал предположение о возможности неограниченного свободного вращения обеих метильных групп вокруг направления соединяющей их химической связи. Такое вращение одной части молекулы относительно другой получило название внутреннего вращения в молекуле. Свободное вращение — это вращение без изменения энергии молекулы. В моле-



куле этана все атомы водорода равноценны, и поэтому можно предположить, что при любом их расположении в пространстве потенциальная энергия молекулы должна быть одинаковой, т. е. вращение — свободно. Однако в действительности внутреннее вращение в молекуле этана не свободно, вследствие взаимодействия между химически не связанными друг с другом соседними атомами.

При тепловом движении непрерывно изменяется пространственное расположение атомов. Каждому положению атомов соответствует определенная величина потенциальной энергии молекулы, которая определяется всеми взаимодействиями между атомами, электронами и ядрами.

При повороте группы  $\text{CH}_3$  молекулы этана вокруг линии, соединяющей атомы углерода, изменяется потенциальная энергия  $U = f(\varphi)$ , где  $\varphi$  — угол поворота.

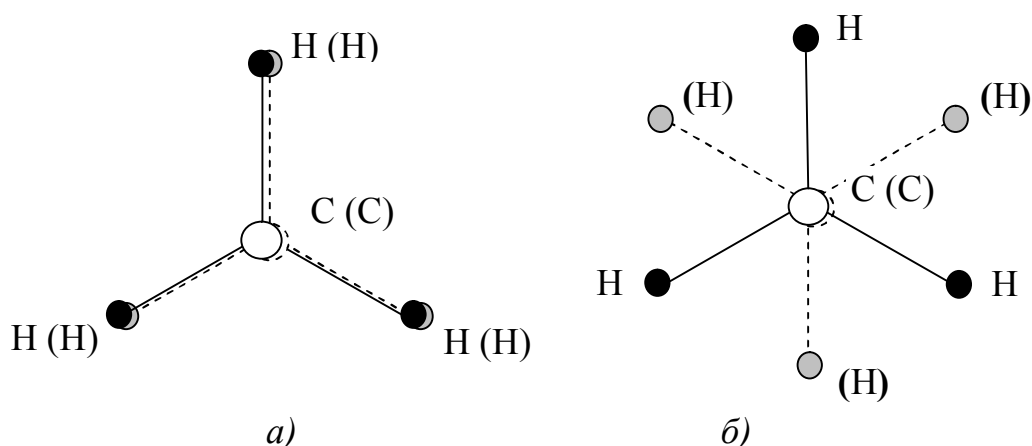


Рис. 1.11. Цис- (а) и транс- (б) формы молекулы этана (вид вдоль оси  $\text{C}-\text{C}$ )

Предположим, что при расположении атомов в молекуле этана так, как это показано на рис. 1.11, а, величина потенциальной энергии молекулы равна  $U_1$ . Чтобы перейти в новое положение, предельно отличное от данного, одна  $\text{CH}_3$  группа должна повернуться относительно другой на  $60^\circ$  (рис. 1.11, б).

Этому новому расположению соответствует значение потенциальной энергии, равное  $U_2$ . При следующем повороте  $\text{CH}_3$ -группы на  $60^\circ$  молекула снова воспроизводит положение, представленное на рис. 1.11, *a*.

Из геометрических соображений ясно, что различные положения одной метильной группы относительно другой энергетически не равноценны, т. е.  $U_1 \neq U_2$ . Самым невыгодным является положение, при котором атомы водорода двух метильных групп располагаются точно друг над другом так, как это показано на рис. 1.11, *a*, потому что в этом случае между ними проявляются силы отталкивания, стремящиеся перевести эти атомы в наиболее энергетически выгодное, устойчивое положение, изображенное на рис. 1.11, *б*.

Если принять относительную потенциальную энергию молекулы при расположении атомов, отвечающем рис. 1.11, *б*, равной 0, то потенциальная энергия, соответствующая модели рис. 1.11, *a*, имеет максимальное значение. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от величины угла поворота  $\varphi$  метильной группы представлена на рис. 1.12.

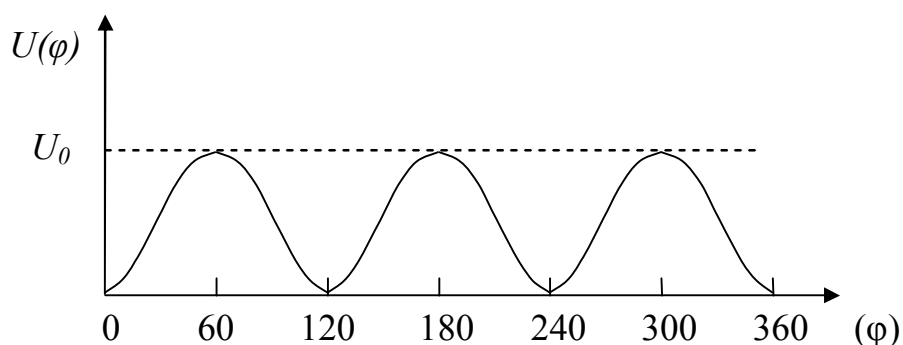


Рис. 1.12. Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от величины угла поворота  $\varphi$  метильной группы

Для молекул меньшей степени симметрии по сравнению с молекулой этана, таких как *n*-бутан ( $\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{—CH}_2(\text{CH}_3)$ ) или дихлорэтан  $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$ , кривая  $U=f(\varphi)$  имеет более сложную форму

(рис. 1.13). На этой кривой имеется три минимума, отвечающих углам  $\varphi = 0, 120$  и  $240^\circ$ , но глубина этих минимумов неодинакова (внизу рисунка схематически изображены проекции молекулы, соответствующие разному расположению атомов хлора и водорода в пространстве; жирные точки — атомы хлора).

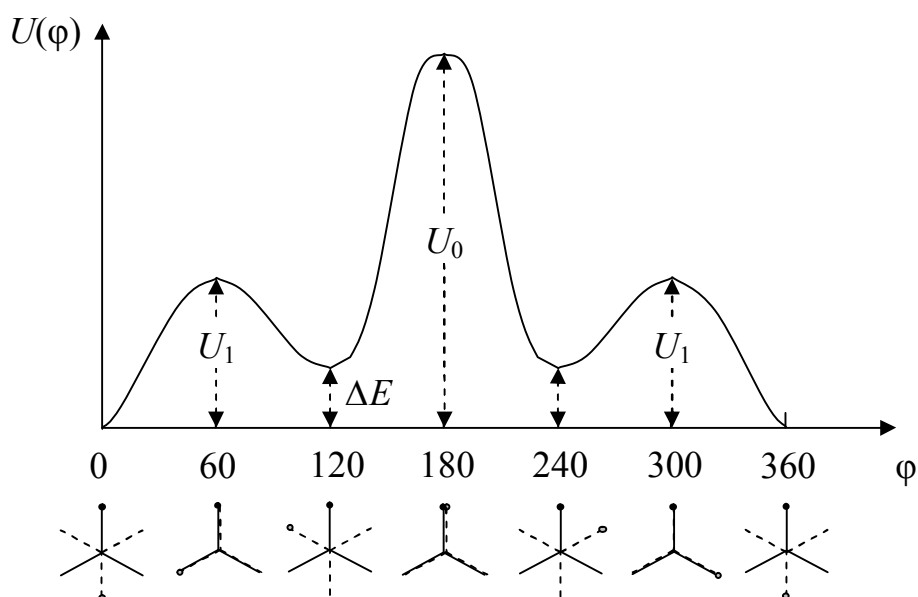


Рис. 1.13. Зависимость потенциальной энергии молекулы 1,2-дихлорэтана от величины угла поворота хлорметильных групп друг относительно друга

Самый глубокий минимум соответствует плоской, так называемой транс-форме, которая обладает центром симметрии. Два других минимума соответствуют скошенным формам, или гош-формам. Они получаются из транс-формы поворотом на  $\pm 120^\circ$  и являются зеркальным отображением друг друга. Энергии двух гош-форм одинаковы и превышают энергию транс-формы примерно на 2–3,3 кДж/моль.

Энергия, необходимая для перехода молекулы из положения с минимальным значением потенциальной энергии в положение, соответствующее ее максимальному значению, называется потенциальным, или активационным барьером вращения.

Вследствие наличия потенциального барьера, вращение групп в молекуле этана или 1,2-дихлорэтана становится неравномерным. В

обычных условиях молекула стремится перейти из энергетически наименее выгодного положения в наиболее выгодное.

Переход же из наиболее выгодного положения (потенциальная яма) в наименее выгодное (горб) возможен только в том случае, если кинетическая энергия молекулы превышает величину потенциального барьера.

При небольшом запасе кинетической энергии группы молекулы не могут выйти из положений, соответствующих минимуму потенциальной энергии (они как бы задерживаются в этих положениях). В этом случае вращения не происходит, группы молекул только колеблются относительно положений с минимальным значением энергии. Такое явление получило название заторможенного или ограниченного внутреннего вращения.

Заторможенное вращение отдельных групп в молекулах может происходить не только вокруг направления одинарной связи C–C, но и вокруг направления связей C–O, O–N, Si–O и других, причем величина потенциального барьера вращения обычно обуславливается взаимодействием атомов, химически не связанных друг с другом, но связанных с атомами, образующими связь, вокруг которой происходит вращение.

Величины потенциальных барьеров  $U_0$  рассчитаны на основе термодинамических свойств газов, т. е. для изолированных молекул. Приведенные ниже в табл. 1.2 значения  $U_0$  показывают, что для большинства органических соединений величина потенциального барьера вращения составляет 4–18 кДж/моль.

Для молекулы этана потенциальный барьер сравнительно невелик, и при комнатной температуре кинетическая энергия достаточна для осуществления свободного вращения ( $kT \approx 2,4$  кДж/моль). Поэтому этан фактически представляет собой смесь молекул, атомы которых могут занимать различное пространственное положение. Переход из одного положения в другое осуществляется  $\sim 10^{10}$  раз в секунду, т. е. очень быстро, поэтому выделить молекулы этана с разным рас-

положением атомов практически невозможно. Однако спектроскопическими методами можно доказать реальность их существования.

Таблица 1.2

**Значения потенциальных барьеров вращения**

Соединение	$U_0$ , кДж/моль
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ (этан)	11,7
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ (пропан)	14,2
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (пропилен)	8,2
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (изобутан)	16,3
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (пентан)	18,4
$\text{H}_3\text{C}-\text{CF}_3$ (трифторбутан)	15,5
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ (метанол)	4,5
$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$ (метилмеркаптан)	4,5
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ (метиламин)	7,9
$\text{H}_3\text{C}-\text{SiH}_3$ (метилсилан)	7,1
$\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$ (перфторэтан)	18,2

Повышенные значения потенциального барьера вращения наблюдаются при увеличении числа групп  $\text{CH}_3$  в молекуле, а также в присутствии атомов хлора или фтора, расположенных несимметрично. Эти значения понижаются, если рядом с одинарной связью, вокруг направления которой происходит вращение, находится двойная связь (смотри, например, бутан и бутилен). Потенциальные барьеры вращения вокруг связей  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{S}$ ,  $\text{C}-\text{Si}$  и  $\text{C}-\text{N}$  сравнительно невелики.

*Конфигурация и конформация молекул*

Молекула любого вещества имеет химическое строение, которому соответствует строго определенное пространственное расположение атомов — определенная конфигурация. На рис. 1.14 схематически изображена конфигурация молекулы этилена.

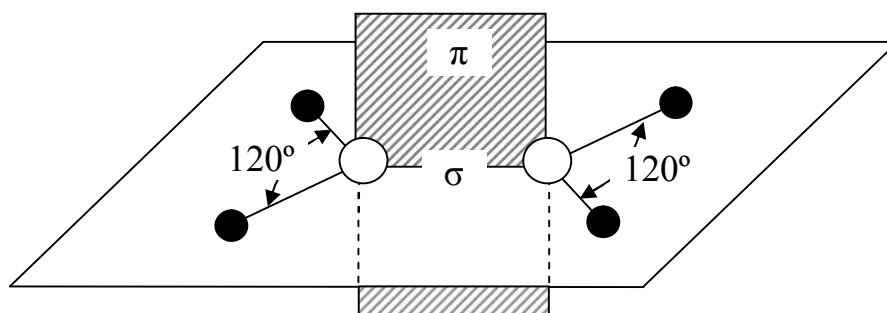


Рис. 1.14. Конфигурация молекулы этилена

Двойная связь осуществляется двумя парами электронов, принадлежащими связываемым углеродным атомам. Одна пара электронов образует обычную ковалентную  $\sigma$ -связь, вторая пара — так называемую  $\pi$ -связь. Особая конфигурация электронного облака  $\pi$ -связи обуславливает фиксированное направление остальных четырех ковалентных  $\sigma$ -связей при двух углеродных атомах. Эти связи расположены в одной плоскости под углом  $120^\circ$  относительно друг друга и относительно направления  $\sigma$ -связи между атомами углерода, связанными двойной связью.

Соединения с двойной связью, в которых атомы углерода имеют два разных заместителя, обладают пространственной изомерией (стереоизомерией), обусловленной различным расположением заместителей относительно двойной связи. Это упоминавшаяся выше цис-транс-изомерия.

Цис-транс-изомеры имеют разные физические и химические свойства:

цис-дихлорэтилен — полярный,  $T_{\text{кип}} = 48^\circ\text{C}$ ;

транс-дихлорэтилен — неполярный,  $T_{\text{кип}} = 60^\circ\text{C}$ .

В отличие от соединений с двойными связями, у насыщенных соединений даже с разными заместителями у одного атома углерода цис- и транс-изомеров в большинстве случаев не обнаружено. Отсутствие стереоизомеров обусловлено очень быстро происходящим внутренним вращением групп относительно друг друга. Однако если потенциальные барьеры достаточно велики, то даже для насыщенных

соединений оказывается возможным выделить молекулы с определенной пространственной конфигурацией.

Вокруг двойной связи также может происходить вращение отдельных групп, но для его осуществления необходимо разорвать  $\pi$ -связь, что, естественно, требует большой энергии. Поэтому при обычной температуре внутреннего вращения не происходит. Но при достаточно высоких температурах, когда энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией химической связи, возможно взаимное превращение цис- и транс-изомеров.

Таким образом, повороты одной части молекулы относительно другой могут сопровождаться или не сопровождаться разрывом химических связей. В первом случае до и после поворота молекула имеет разные конфигурации.

Изменение формы молекул под влиянием теплового движения или под действием внешнего поля, не сопровождающееся разрывом химических связей, называется конформационным превращением. Формы молекул, переходящие друг в друга без разрыва химических связей, называются конформациями, или поворотными изомерами.

Представление о внутреннем вращении молекул полимеров впервые было введено Куном, Марком и Гуттом, которые предположили возможность свободного вращения звеньев относительно друг друга.

Рассмотрим изолированную цепь, в которой атомы углерода связаны только  $\sigma$ -связями. Вследствие теплового движения каждое звено может вращаться относительно соседнего звена. Предположим, что валентные углы в цепи не фиксированы, и вращение вокруг  $\sigma$ -связей является свободным. Такая модельная цепь называется свободно сочлененной. Очевидно, что звенья свободно сочлененной цепи могут принимать в пространстве произвольное положение, независимо от положения соседних звеньев. Такая цепь может принимать любые конформации, т. е. является предельно гибкой (рис. 1.15).

Как уже упоминалось выше, в реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне определенную величину, которая при вращении может изменяться лишь незначительно. В цепи с фиксированным значением валентных углов положение каждого последующего звена оказывается зависимым от положения предыдущего. Поэтому, даже если предположить наличие свободного вращения, такая цепь принимает меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная цепь, но она также способна сильно изгибаться.

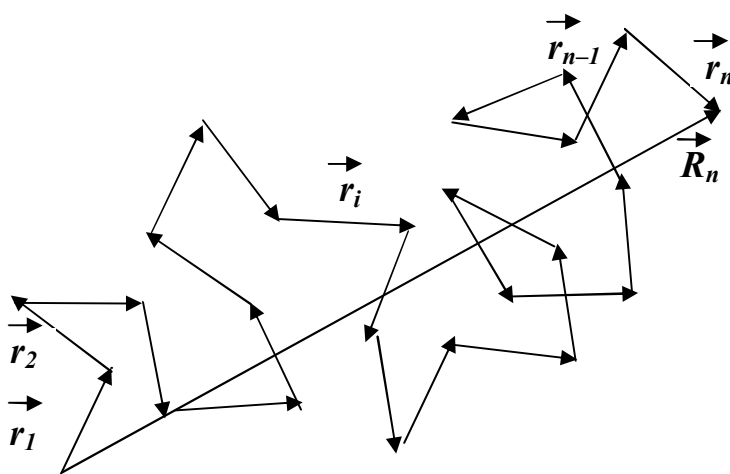


Рис. 1.15. Конформация свободно сочлененной цепи

С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель показали, что внутреннее вращение в молекулах полимеров заторможено вследствие взаимодействия химически не связанных между собой атомов. Это может быть взаимодействие между атомами одной и той же цепи (внутримолекулярное взаимодействие) или между атомами звеньев соседних цепей (межмолекулярное взаимодействие).

Межмолекулярным принято называть взаимодействие между молекулами, химически не реагирующими друг с другом. Существует и внутримолекулярное взаимодействие, т. е. нехимическое взаимодействие звеньев молекулы. Эти взаимодействия принято делить на ионное, ориентационное, деформационное и дисперсионное. Кроме того, между соседними молекулами, а также между определенными



группами одной и той же молекулы могут образовываться и водородные связи.

Ионное взаимодействие — это электростатическое притяжение или отталкивание заряженных частиц. Энергия ионного взаимодействия убывает обратно пропорционально расстоянию между ионами:

$$U \sim q^2/r,$$

где  $q$  — заряд ионов,  $r$  — расстояние между ионами. Такое взаимодействие проявляется на достаточно больших расстояниях (дальнедействующие силы).

Ориентационным называется взаимодействие между незаряженными молекулами дипольного строения. Энергия такого взаимодействия описывается формулой:

$$U_{op} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6},$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — дипольные моменты взаимодействующих молекул,  $r$  — (здесь и далее) расстояние между взаимодействующими частицами.

Деформационным называется взаимодействие между полярной молекулой и неполярной, поляризующейся в поле диполя. Поляризация проявляется в смещении электронов в неполярной молекуле и образовании так называемого наведенного диполя. Энергия такого взаимодействия записывается в виде:

$$U_{def} = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6},$$

где  $\mu$  — дипольный момент,  $\alpha$  — поляризуемость.

Рассмотренные виды взаимодействия относятся к электростатическому взаимодействию. Однако в отличие от ионного ориентационное и деформационное взаимодействия проявляются только на очень малых расстояниях, так как энергия этих взаимодействий убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния между молекулами (близкодействующие силы).

Дисперсионное взаимодействие играет основную роль при отсутствии зарядов, дипольных или высших (квадрупольных) электри-

ческих моментов у взаимодействующих молекул. Оно существует всегда и связано с взаимодействием мгновенных электрических диполей и квадрупольей, возникающих в молекулах вследствие вращательного движения электронов. Дисперсионные силы также относятся к близкодействующим силам, проявляющимся на расстояниях, сравнимых с межатомными (энергия взаимодействия также убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния).

Из всех приведенных выше, единственным видом взаимодействия, зависящим от температуры, является ориентационное. С повышением температуры тепловое движение нарушает ориентацию диполей, а абсолютное значение энергии взаимодействия уменьшается; при бесконечно большой температуре значение энергии становится равным нулю.

Дисперсионное взаимодействие проявляется между любыми молекулами, но у полярных молекул на него накладывается ориентационное взаимодействие. Поэтому общая энергия взаимодействия между полярными молекулами или полярными группами больше, чем между неполярными.

Особым типом взаимодействия, занимающим промежуточное положение между химическим и нехимическим, является взаимодействие атомов, приводящее к образованию водородной связи. Атом водорода имеет значительно меньший объем по сравнению с другими атомами, поэтому его ядро может на очень малое расстояние приблизиться к атомам, связанным ковалентной связью. Если при этом атом водорода химически связан с каким-либо электроотрицательным атомом, то при сближении двух молекул до расстояния, на котором становится возможным переход протона, последний притягивается к обоим электроотрицательным атомам сближенных молекул. Такая форма связывания двух атомов разных молекул через водород называется водородной связью (рис. 1.16).

Энергия водородной связи больше энергии ориентационного или дисперсионного взаимодействия примерно в 2–3 раза и составля-

ет  $\approx 20\text{--}40$  кДж/моль. Водородную связь способны образовывать группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NHCO}-$  и другие. Наличием водородных связей между молекулами обусловлена ассоциация молекул в жидком и в парообразном состоянии, увеличение вязкости жидкостей и изменение ряда других свойств веществ. Известны также случаи существования устойчивых внутримолекулярных водородных связей атомов одной и той же молекулы (например, в молекулах полиамидов, полиуретанов и др.).

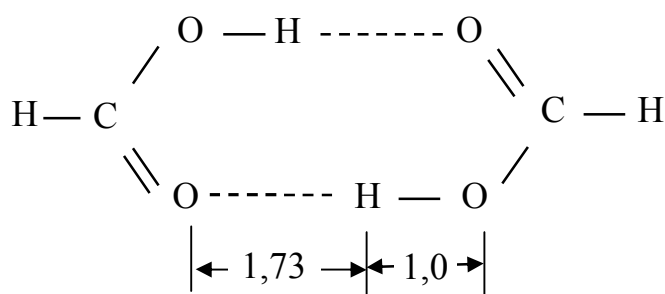


Рис. 1.16. Схема образования водородной связи между двумя молекулами муравьиной кислоты (приведенные числа указывают длину ковалентной и водородной связей в ангстремах)

В реальных системах молекулы полимеров окружены другими себе подобными молекулами, поэтому между ними всегда существует тот или иной вид межмолекулярного взаимодействия, который оказывает влияние на степень заторможенности вращения. Однако учет этого взаимодействия является сложной задачей. Поэтому для количественных расчетов ограничиваются учетом только внутримолекулярного взаимодействия химически не связанных между собой атомов и групп одной и той же цепной молекулы полимера. Различают два вида внутримолекулярного взаимодействия:

— взаимодействие ближнего порядка, т. е. взаимодействие атомов и групп, расстояния между которыми малы, например, между атомами соседних звеньев;

— взаимодействие дальнего порядка, т. е. взаимодействие между атомами или атомными группировками звеньев, расположенных в цепи на значительных расстояниях друг от друга. Оно проявляется в случае, если длинная цепь свернута в клубок. Тогда звенья, разделенные большими отрезками цепи, могут случайно сблизиться, и между ними может возникнуть притяжение или отталкивание.

Торможение свободного вращения вызывается взаимодействием ближнего порядка.

Потенциальная энергия молекулы полимера при конформационном повороте одной части молекулы относительно другой вследствие внутримолекулярного взаимодействия изменяется. Для каждой цепной молекулы можно в принципе построить график зависимости  $U = f(\varphi)$ . Вид кривой зависит от химического строения полимера. Обычно это кривые сложной формы с несколькими минимумами.

Если одно положение звена цепи характеризуется потенциальной энергией  $U_1$ , а другое положение, которое звено принимает в результате теплового движения, энергией  $U_2$ , то энергия перехода из одного положения в другое равна разности  $\Delta U = U_2 - U_1$  (рис. 1.17).

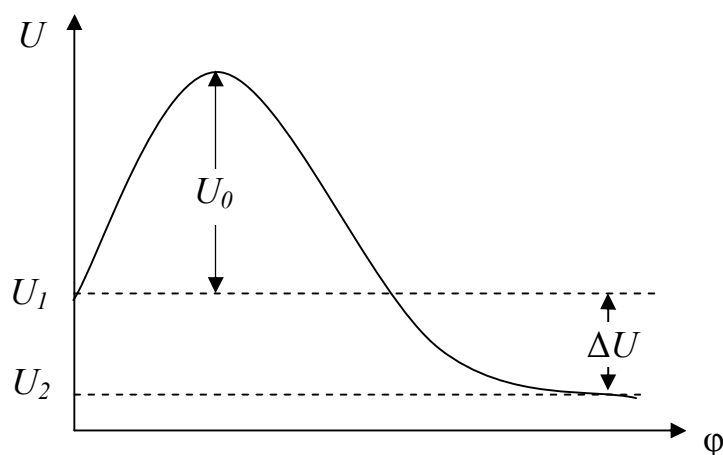


Рис. 1.17. Обобщенный вид изменения потенциальной энергии макромолекулы при повороте звеньев относительно друг друга

Разность энергий  $\Delta U$  определяет гибкость цепи полимера, реализуемую при термодинамическом равновесии — термодинамиче-

скую гибкость. Термодинамическую гибкость характеризуют отношением среднеквадратичных размеров свернутой в клубок макромолекулы к размерам клубка при абсолютно свободном вращении звеньев.

Термодинамическая гибкость цепи дает представление о способности цепи к конформационным превращениям. Но кроме способности изгибаться, существенна скорость перехода из одного положения в другое. Скорость конформационных превращений зависит от соотношения величины активационного или потенциального барьера вращения  $U_0$  и энергии внешних воздействий (тепловое движение, механические или другие силовые поля). Чем больше величина  $U_0$ , тем медленнее осуществляются повороты звеньев, тем меньше проявляется гибкость цепи полимера. Гибкость цепи, которая определяется величиной  $U_0$ , называется кинетической гибкостью. Термодинамическая и кинетическая гибкость могут не совпадать: при высокой термодинамической гибкости цепи скорость поворотов звеньев может быть невелика, т. е. цепь может вести себя, как жесткая.

Повороты звеньев и переход их от расположения, соответствующего одному минимуму энергии, к расположению, соответствующему другому минимуму энергии, могут происходить только при наличии необходимого запаса энергии. При этом звенья в пространстве принимают не любые положения, а лишь некоторые, разрешаемые наличием взаимодействия. Таким образом, реальная цепь полимера, вследствие внутримолекулярного взаимодействия, принимает меньшее число конформаций, т. е. она менее гибкая, чем свободно сочлененная цепь, в которой происходит свободное вращение.

Однако если макромолекула не обладает необходимым запасом энергии, то повороты звеньев не происходят, а наблюдается своеобразное тепловое движение звеньев, проявляющееся в их крутильных колебаниях относительно положения с минимальной энергией. Эти колебания также обуславливают гибкость цепной макромолекулы; чем они интенсивнее, тем молекула более гибкая.

Длинная гибкая изолированная цепь вследствие теплового движения звеньев сворачивается; при одинаковой длине цепи, в зависимости от ее термодинамической гибкости, степень свернутости цепей различного химического строения может быть различной.

### **1.3.2. Факторы, определяющие гибкость цепи полимера**

Основными факторами, определяющими гибкость макромолекулы, являются величина потенциального барьера вращения, молекулярная масса полимера, размер заместителей, частота пространственной сетки и температура.

#### *Потенциальный барьер вращения*

Как уже указывалось выше, величина потенциального барьера вращения зависит от внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Поскольку учет межмолекулярного взаимодействия очень сложен, то при теоретических расчетах обычно рассматривают поведение изолированной макромолекулы и полагают, что значения потенциальных барьеров вращения в цепях полимеров равны величинам, рассчитанным на основе термодинамических свойств газообразных низкомолекулярных аналогов.

Следует заметить, что это не совсем корректный подход. Межмолекулярное взаимодействие, которое всегда наблюдается у реальных полимеров, может резко изменить величину потенциального барьера, рассчитанную из данных только внутримолекулярного взаимодействия. Поэтому цепи, жесткие в изолированном состоянии, будучи окружены себе подобными цепями, становятся более гибкими. Так, например, изолированные цепи полиакриловой и полиметакриловой кислот вследствие сильного внутримолекулярного взаимодействия групп  $-COOH$  должны быть жесткими. В конденсированной фазе межмолекулярное взаимодействие групп  $-COOH$  снижает потенциальный барьер вращения, цепи становятся гибкими и принимают свернутую глобулярную форму. Возможно и обратное явление, когда цепи, гибкие в изолированном состоянии, в конденсированной

фазе вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия становятся более жесткими.

Однако, несмотря на сложность учета межмолекулярного взаимодействия, величины потенциальных барьеров, рассчитанные для низкомолекулярных газообразных соединений (они были приведены выше в табл. 1.2), позволяют сравнивать между собой и полимеры.

Рассмотрим это на конкретных примерах.

У предельных высокомолекулярных углеводородов значения  $\Delta U$  и  $U_0$  невелики, следовательно, их цепи обладают высокой термодинамической и кинетической гибкостью. К таким соединениям относятся полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен. Особенно низки значения потенциальных барьеров вращения у полимеров, в цепи которых рядом с одинарной имеется двойная связь. Примерами таких полимеров являются полиизопрен, полибутадиен, обладающие очень гибкими цепями.

Введение в молекулы полимера заместителей, содержащих полярные группы, приводит к увеличению внутри- и межмолекулярных взаимодействий. При этом большое значение имеет степень полярности введенных групп, расстояния между ними вдоль цепи и симметричность расположения. Наибольшей полярностью обладают группы  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ , имеющие дипольный момент  $\mu \approx 3,4 D$ , менее полярны группы  $-\text{CCl}$ ,  $-\text{OH}$  —  $\mu \approx 1,8-1,9 D$  ( $1 D = 10^{-10}$  эл.ст.ед. $\cdot 10^{-8}$  см =  $10^{-18}$  эл.ст.ед. $\cdot$ см =  $0,33 \cdot 10^{-29}$  Кл $\cdot$ м). Поскольку группы  $-\text{OH}$  способны к образованию водородных связей, это приводит к повышенным значениям энергии как внутри-, так и межмолекулярного взаимодействия.

Если полярные группы расположены вдоль цепи настолько близко друг к другу, что между ними возможно взаимодействие, то некоторые расположения звеньев цепи в пространстве оказываются энергетически более устойчивыми. Переход в другие положения, т. е. изменение конформации цепей, требует преодоления больших потенциальных барьеров. Поэтому цепи этих полимеров являются наиболее

жесткими. Примерами таких полимеров могут служить полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливиниловый спирт.

Если полярные группы расположены вдоль цепи редко (на больших расстояниях друг от друга), то взаимодействие между ними практически не проявляется. Значения потенциальных барьеров вращения в таких полимерах невелики, и макромолекулы обладают высокой термодинамической и кинетической гибкостью (например, полихлоропрен, бутадиеннитрильный каучук и другие).

Влияние расстояния между полярными группами на гибкость цепи можно проследить на сополимерах бутадиена и акрилонитрила (промышленная марка СКН). У сополимера, содержащего 18 % акрилонитрила (СКН-18), гибкость цепи близка к гибкости полибутадиена. По мере увеличения числа нитрильных групп в молекуле полимера гибкость уменьшается, цепь становится жестче.

Если полярные заместители расположены симметрично относительно какого-либо атома углерода, суммарный дипольный момент уменьшается. Поэтому такие полимеры, как политетрафторэтилен, поливинилиденхлорид, обладают достаточно гибкими цепями, несмотря на наличие большого числа полярных связей. Однако величина потенциального барьера вращения их молекул больше, чем у углеводородов, следовательно, цепи менее гибки.

В гетероцепных полимерах вращение происходит вокруг связей C–O, C–N, Si–O, C–C и так далее. Потенциальные барьеры вращения вокруг этих связей невелики, поэтому цепные молекулы полиэфиров, полиуретанов, полиамидов, силиконовых каучуков, полиэпоксидов должны быть очень гибкими. Но их гибкость может быть ограничена сильным межмолекулярным взаимодействием, особенно в тех случаях, когда между звеньями соседних цепей возникают прочные водородные связи, например, у полиамидов. При образовании прочных межмолекулярных связей ограничивается подвижность не только тех звеньев, которые участвуют в образовании этих связей, но и звеньев, примыкающих к ним, т. е. уменьшается гибкость цепи. Так, цепи по-



лиамидов отличаются значительно меньшей гибкостью, чем цепи полиэтилена.

Одним из наиболее жестких гетероцепных высокомолекулярных соединений является целлюлоза (полисахароза)  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ , в которой содержится большое число групп ОН, способных к образованию водородных связей. Для макромолекулы целлюлозы характерны значительное внутри- и межмолекулярное взаимодействие и высокий потенциальный барьер вращения.

### *Молекулярная масса полимера*

Поскольку потенциальный барьер вращения обусловлен взаимодействием звеньев, расположенных на близких расстояниях, влияние на данное звено других звеньев этой же цепи не проявляется уже на расстоянии порядка нескольких звеньев. Отсюда следует, что возможность поворота звеньев в линейных полимерах одинакового химического строения не зависит от длины цепи. Итак, в полимергомологическом ряду величина потенциального барьера вращения не изменяется с увеличением молекулярной массы полимеров, но число возможных конформационных превращений при этом возрастает.

Покажем это на простом примере. Молекула, состоящая из трех звеньев, при неизменном валентном угле может принять лишь несколько конформаций. Молекула, состоящая из четырех звеньев, принимает уже большее число конформаций. С увеличением числа звеньев, т. е. с повышением степени полимеризации, число конформаций, которые принимает цепь, возрастает. Поэтому даже при высоких значениях потенциального барьера вращения цепь очень большой длины может иметь не палочкообразную, а свернутую форму.

### *Частота пространственной сетки*

Сильное межмолекулярное взаимодействие уменьшает подвижность звеньев. Наличие химических связей между цепями (как это имеет место в сшитом полимере), которые являются более прочными, чем межмолекулярные, еще сильнее влияет на подвижность звеньев.

Если химические связи между цепями расположены редко, т. е. длина отрезков цепи между связями достаточно велика, то подвижность большинства звеньев остается неизменной, характерной для полимера данного строения. Это означает, что гибкость цепей полимера с редкой пространственной сшивкой практически такая же, как и соответствующего линейного полимера. Например, гибкость цепи слабо вулканизированного натурального каучука (2–3 % серы) такая же, как у невулканизированного. По мере увеличения числа поперечных связей величина отрезков, на которых может проявляться гибкость, становится меньше, и, наконец, в сетчатом полимере с очень частой пространственной сеткой гибкость цепей не проявляется совсем.

#### *Размер заместителей*

Большие по размерам и по массе заместители затрудняют вращение звеньев. Конформационные превращения цепей, содержащих такие заместители, требуют значительного времени и при недостаточно высоких температурах практически не происходят. Например, цепная молекула полистирола, в которую входят тяжелые фенильные заместители, при комнатных температурах практически не изменяет своих конформаций, т. е. ведет себя как жесткое образование.

Влияние числа тяжелых заместителей на гибкость цепи можно проследить на сополимерах бутадиена и стирола (промышленная марка СКС). При небольшом числе фенильных заместителей и достаточно редком расположении их вдоль цепи (СКС-10, СКС-30) они практически не влияют на гибкость цепи. По мере увеличения числа фенильных групп гибкость цепи уменьшается. У самого полистирола при высокой термодинамической гибкости кинетическая гибкость цепи при комнатной температуре очень невысока.

При наличии у одного и того же атома углерода двух заместителей, например, групп  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  гибкость цепи заметно уменьшается. Так, цепи полиметакрилатов более жестки, чем цепи соответствующих полиакрилатов. Цепи поли- $\alpha$ -метилстирола обладают большей жесткостью по сравнению с цепями полистирола.

## *Температура*

С повышением температуры кинетическая энергия молекулы увеличивается. Пока значение  $kT$  меньше величины потенциального барьера вращения, звенья цепи совершают только крутильные колебания, амплитуда которых тем больше, чем выше температура. Когда величина  $kT$  становится соизмеримой с величиной энергии потенциального барьера, звенья начинают свободно вращаться относительно друг друга. Поэтому с повышением температуры вращение звеньев становится более свободным (менее заторможенным).

Следует отметить, что величина потенциального барьера вращения мало изменяется с температурой. Но при повышении температуры увеличивается скорость поворотов звеньев. Поэтому у всех полимеров с повышением температуры увеличивается кинетическая гибкость цепи.

### *Практическое значение представлений о гибкости цепи*

Гибкость цепи — это один из основных признаков, который может быть положен в основу деления полимеров на два больших класса: каучукоподобные полимеры и пластические массы.

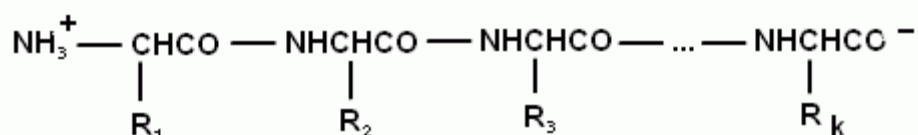
К каучукоподобным полимерам обычно относят полимеры с очень гибкими цепями при комнатной температуре. Полимеры, цепи которых при комнатной температуре жесткие, называются пластическими массами. Такое деление полимеров, разумеется, условно, так как кинетическая гибкость цепи зависит от температуры. Например, пластические массы при нагревании могут превращаться в каучукоподобные полимеры (поливинилхлорид, полистирол и другие), а каучуки при понижении температуры — в твердые пластические массы. Условность такого деления еще резче проявляется у полимеров, которые могут даже при комнатной температуре быть как пластическими массами, так и каучукоподобными полимерами. Эти полимеры имеют гибкие цепи и поэтому легко кристаллизуются. Такие полимеры в кристаллическом состоянии — пластические массы, в аморфном — каучукоподобные полимеры.

## 1.4. СТРОЕНИЕ И КОНФОРМАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ

### 1.4.1. Особенности химического строения биополимеров

#### *Белки и их главные биологические функции*

Белки — полимеры α-аминокислот, формула которых в водном растворе при pH около 7 имеет вид  $\text{NH}_3^+ - \text{CHR} - \text{COO}^-$ . Связь  $\text{CO} - \text{NH}$  называется пептидной (амидной) связью. Иначе говоря, белки — полипептиды. Белковая цепь имеет уникальную последовательность аминокислотных остатков (остатком называют часть молекулы свободной аминокислоты, «оставшейся» от нее после встраивания в цепь), причем остов этой цепи построен регулярно, а от него отходят боковые группы аминокислот:



Белок как биологическая структура может представлять собой как один полипептид, так и несколько полипептидов, связанных в комплекс межмолекулярными взаимодействиями, а иногда и химическими сшивками.

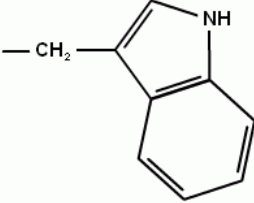
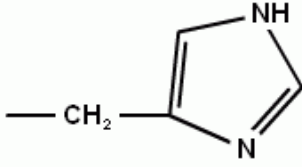
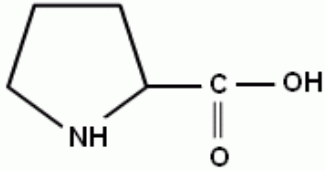
Главных аминокислот, из которых построены все изученные на настоящее время белки, двадцать: 19 аминокислот, а также иминокислота пролин (табл. 1.3)

Таблица 1.3

#### Аминокислоты $+\text{NH}_3 - \text{CHR} - \text{COO}^-$ , входящие в состав белков

Название	Структура радикала R	Трехбуквенное обозначение	Однобуквенное обозначение
1	2	3	4
Глицин	-H	Gly	G
Аланин	-CH <sub>3</sub>	Ala	A
Валин	-CH - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Val	V
Лейцин	-CH <sub>2</sub> - CH - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Leu	L

Окончание табл. 1.3

1	2	3	4
Изолейцин	$-\text{HC}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{CH}_3$	Ile	I
Метионин	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SCH}_3$	Met	M
Серин	$-\text{CH}_2\text{OH}$	Ser	S
Треонин	$-\text{CHOH} - \text{CH}_3$	Thr	T
Цистеин	$-\text{CH}_2\text{SH}$	Cys	C
Фенилаланин	$-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	Phe	F
Тирозин	$-\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Tyr	Y
Триптофан		Trp	W
Аспартат	$-\text{CH}_2 - \text{COO}-$	Asp	D
Глутамат	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}-$	Glu	E
Аспарагин	$-\text{CH}_2 - \text{CONH}_2$	Asn	N
Глутамин	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CONH}_2$	Gln	Q
Гистидин		His	H
Лизин	$-(\text{CH}_2)_4 - \text{NH}_3^+$	Lys	K
Аргинин	$-(\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - \text{C}=\text{NH}$   $\text{NH}_2$	Arg	R
Иминокислота пролин		Pro	P

Нужно заметить, что все аминокислоты, кроме глицина, имеют хиральный атом углерода и могут существовать в виде двух энантиомеров: правовращающего (D) и левовращающего (L). В состав всех

изученных белков входят только L-аминокислоты. Видимо, для биологической эволюции был необходим только один изомер, чтобы избежать слишком сложной смеси веществ-изомеров. Тем не менее, D-аминокислоты тоже распространены в природе, например, они входят в состав биологически значимых олигопептидов.

Напомним, что оптические изомеры, или энантиомеры, являются оптическими антиподами, характеризующимися одинаковыми по величине и противоположными по знаку значениями угла вращения плоскости поляризации света при полной идентичности всех остальных свойств. Чаще всего причиной существования двух зеркальных изомеров является наличие в молекуле так называемого асимметрического атома углерода, или хирального атома (от греческого *heiros* — ладонь), находящегося в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и связанного с четырьмя разными заместителями. Один из простейших примеров оптически активного вещества — аминокислота аланин (рис. 1.18).

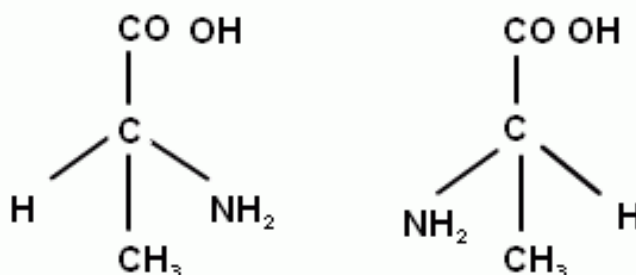
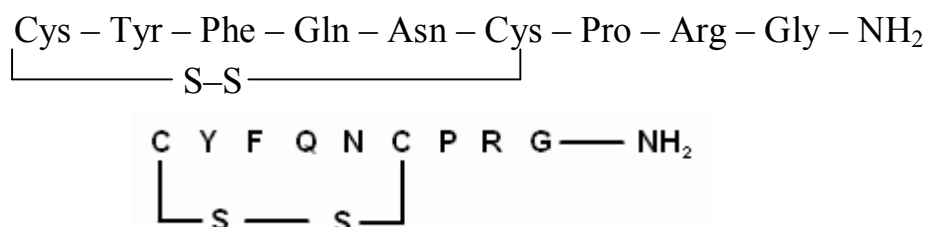


Рис. 1.18. Оптические изомеры аминокислоты аланин. Слева — L-изомер, справа — D-изомер

Любой функционально значимый белок в очищенном виде (вещество как набор идентичных молекул) содержит один и тот же набор аминокислотных остатков, собранных в цепь в одной и той же последовательности. Последовательность аминокислотных остатков в линейной полипептидной цепи — это первичная структура белка. Следует сразу обратить внимание на то, что именно первичная аминокислотная последовательность белка определяет его пространственную структуру, которая, в свою очередь, определяет биологиче-

скую функцию. Обратное неверно. Из-за громоздкости химической записи белков используют трехбуквенные или однобуквенные символы аминокислот. Полагается, что NH слева, то есть цепь начинается с группы  $\text{NH}^+$  и заканчивается группой  $\text{COO}^-$ . Соответственно, различают N-конец и C-конец белковой цепи и N-концевые и C-концевые аминокислотные остатки.

В качестве примера можно привести сокращенные записи вазопрессина. Этот белковый гормон, производящийся гипофизом, регулирует кровяное давление, сужая капилляры и усиливая ресорбцию воды в почках. COO-группа амидирована, поэтому справа в записи указана аминогруппа:

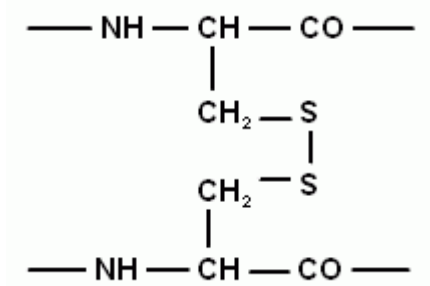


Принцип построения белков обеспечивает огромное многообразие их структур. Однако в ходе эволюции из них оказалась отобрана лишь ничтожная доля возможных. Тем не менее, все разнообразие живого основано именно на многообразии белков. Оно возникло в результате естественного отбора в пределах небольшой и, скорее всего, случайной выборки из немыслимого, практически неисчерпаемого, множества всех белковых структур. Из 20 аминокислот можно построить  $20^N$  различных полипептидов, содержащих N аминокислотных остатков. Даже для короткого полипептида из 100 остатков это составит  $20^{100} = 10^{130}$ . Это число больше суммарного числа нуклонов во всей доступной наблюдению части Вселенной на 50 порядков.

Из 20 аминокислот построены белки всех живых организмов. Остальные встречающиеся в живых организмах аминокислоты — результат химических превращений этих двадцати уже в составе белковых молекул.

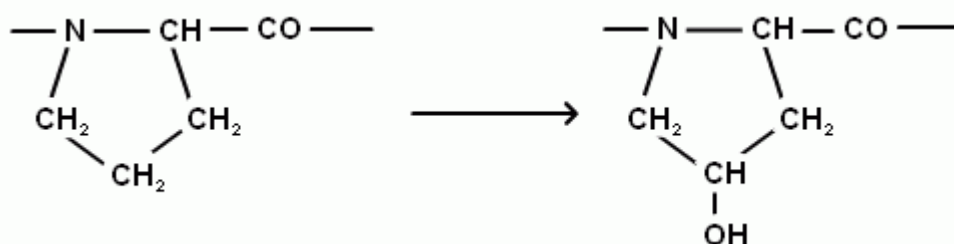
Наиболее часто происходят следующие химические превращения аминокислот в белках.

1) Образование дисульфидных мостиков при окислении двух остатков цистеина, в результате образуется остаток диаминодикарбоновой кислоты цистина:



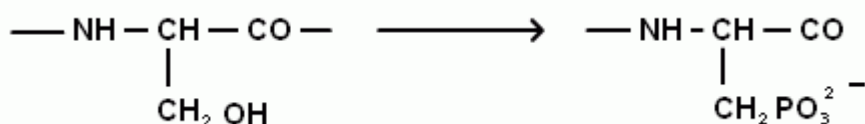
Сшивка может образоваться как внутри одной цепи, так и между различными цепями. Например, молекула инсулина — гормона поджелудочной железы, ответственного за усвоение углеводов, в первую очередь глюкозы, содержит 3 дисульфидных мостика.

2) Превращение пролина в гидроксипролин:



Происходит при образовании компонента соединительной ткани — коллагена. Сначала в организме образуется проколлаген, богатый пролином, а затем часть остатков пролина окисляется до гидроксипролина.

3) Фосфорилирование ОН-групп остатков серина, треонина и тирозина:



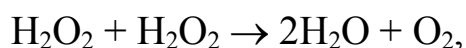
Каждый белок с определенным химическим строением выполняет одну узкоспециализированную функцию и лишь иногда несколько взаимосвязанных функций.

Одной из основных биологических функций белков является ферментативная. Ферменты, или энзимы, выполняют роль катализа-



торов биохимических реакций и тем самым обеспечивают протекание необходимых для жизнедеятельности процессов в сравнительно узком интервале внешних условий — при невысоких температурах и рН, близких к нейтральным. Белки-ферменты обладают уникальной избирательностью. Так, фермент, катализирующий присоединение α-аминокислот к тРНК для их участия в синтезе полипептидов на рибосомах, катализирует только реакции с участием L-аминокислот. Фермент, катализирующий присоединение валина к соответствующей тРНК, не катализирует присоединение лейцина, несмотря на весьма небольшое различие в химическом строении этих аминокислот.

Многие белки сами являются катализаторами, как, например, пепсин, трипсин и химотрипсин — ферменты желудочного тракта, катализирующие расщепление белков из пищи до отдельных пептидов. Но существует множество ферментов, которые являются комплексами белка, называемого в этом случае апоферментом, и небелковой части, называемой кофактором. В этом случае апофермент только организует каталитическую работу кофактора. Так, окончательная деградация пептидов до аминокислот, именно которые и усваиваются организмом, осуществляется ферментами карбоксипептидазами, которым для работы необходим еще ион  $Zn^{2+}$ . Цитохром С, небольшой белок, ковалентно связанный с гемом (структуру гема см. ниже), осуществляет перенос электрона на молекулу кислорода в процессе окисления органических соединений, присущем аэробным организмам. Фермент каталаза также является комплексом белка и гема и катализирует реакцию



защищающую организм от повреждения перекисью, которая образуется при некоторых процессах. Нужно отметить, что учение о ферментах, или энзимология, является основой современной биохимии.

Второй важнейшей функцией белков в организмах является транспортная. В основном белки осуществляют перенос веществ через мембраны. Фосфолипидные мембраны непроницаемы для амино-

кислот, сахаров, щелочных ионов. Эти вещества проникают внутрь клеток с помощью транспортных белков, вмонтированных в мембрану. К транспортным также относятся белки, осуществляющие перенос различных веществ по руслам биологических жидкостей. Так, сывороточный альбумин осуществляет транспорт гидрофобных молекул в кровяном русле, образуя комплексы с жирными кислотами, триптофаном, стероидными гормонами. Белок трансферрин переносит по крови ионы железа, церулоплазмин — ионы меди.

Самый известный транспортный белок — гемоглобин, представляющий собой комплекс белка глобина и гема. Гем, в свою очередь, тоже является комплексом плоской молекулы протопорфирина и атома железа (рис. 1.19).

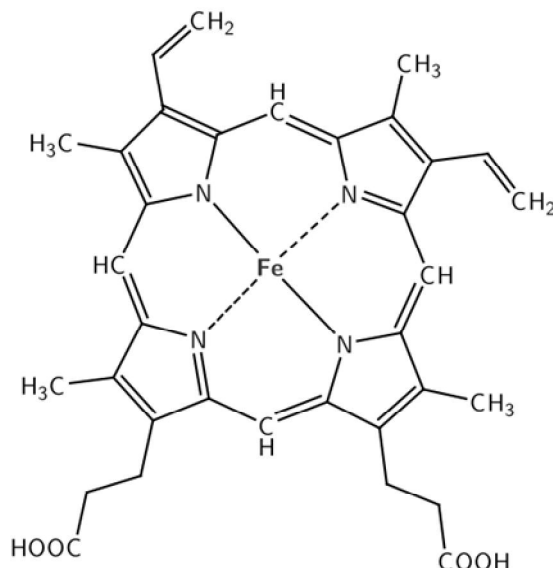


Рис. 1.19. Структура гема

Атом железа образует 4 связи с атомами азота порфиринового кольца, а еще 2 связи перпендикулярны его плоскости и могут соединяться с определенными лигандами. Железо в геме может находиться в ферроформе  $Fe^{2+}$  или в ферриформе  $Fe^{3+}$  и играть роль переносчика электронов в окислительно-восстановительных реакциях. Атом кислорода может изменить степень окисления железа до 4 или 5. Если гем связан в комплекс со специфичным белком, это приводит к резкому усилению функции гема; так, комплекс с белком глобином уси-

ливают способность гема координировать молекулу кислорода, причем обратимо.

Рецепторная функция белков состоит в восприятии и преобразовании сигналов от соседних клеток и других органов по крови. Осуществляется специальными белками-рецепторами. Например, рецептор ацетилхолина находится на поверхности воспринимающих клеток в ряде межнейронных контактов в головном мозге. Он специфически взаимодействует с ацетилхолином и отвечает на него передачей сигнала внутрь клетки. Многие гормоны не проникают внутрь клетки, а запускают физиологические процессы в ней посредством белков-рецепторов.

Одной из важнейших функций белков состоит в участии в преобразовании энергии. Химическая энергия, запасенная в ангидридных связях аденозинтрифосфата (АТФ), преобразуется в электрическую энергию нервных импульсов, механическую энергию мышечного сокращения и даже световую энергию с помощью специальных ферментов.

Наконец, белки выполняют структурную функцию, образуя молекулярную основу различных тканей. Например, эластин вместе с коллагеном присутствует в эластичных тканях (кожа, стенки сосудов, легкие); основным белком шелка является белок фиброин, шерсти — кератин.

Все белки обладают способностью узнавания в процессе осуществления специфических функций, особенно белки иммунной системы. Например, иммуноглобулин, связывающий определенный чужеродный антиген.

Белки, выполняющие одну и ту же функцию в разных организмах, могут отличаться по своей первичной структуре. Например, в первичную структуру панкреатической РНКазы (РНКазы А), катализирующей расщепление РНК до коротких фрагментов, входит 125 аминокислотных остатков, при этом у разных животных могут различаться десятки. Различия могут наблюдаться даже в пределах одного

вида, так, у человека найдено несколько десятков вариантов молекул белка глобина.

### *Полисахариды*

Полисахариды представляют собой полимеры моносахаридов, причем и те, и другие относятся к углеводам. Углеводы можно рассматривать как многократно гидроксильированные альдегиды и кетоны, или как многоатомные альдегидо- и кето-спирты. Их брутто-формула  $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_n$  демонстрирует происхождение названия этого класса органических веществ — углеводы.

По числу углеводных остатков все углеводы классифицируют на:

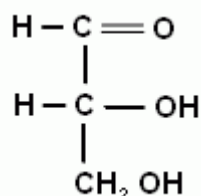
- моносахариды – углеводы, молекулы которых не могут быть разложены на более простые молекулы углеводов;
- олигосахариды – углеводы, содержащие 2–10 одинаковых или различных углеводных остатков: ди-, три-, тетра- и т. д. сахариды;
- полисахариды — содержащие более 10 (до 1000 и больше) одинаковых или различных моносахаридных остатков.

Все олиго- и полисахариды подвергаются гидролизу с расщеплением на моносахаридные остатки, которые в результате присоединения воды образуют моносахариды, например, при кипячении в разбавленных кислых растворах. Образование олиго- и полисахаридов из моносахаридов по сути есть реакция конденсации с выделением воды.

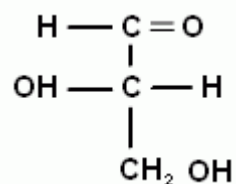
Моносахариды — соединения, основу которых составляет неразветвленная цепочка из  $n$  атомов углерода, при одном из которых имеется карбонильный кислород, а при остальных — гидроксильные группы, причем в цепочке должно быть не меньше трех атомов углерода. Названия образуются от числа атомов  $\text{C}$  в цепочке: триозы ( $n=3$ ), тетрозы ( $n=4$ ), пентозы ( $n=5$ ) и т. д. Среди моносахаридов можно выделить альдозы (карбонильная группа находится у концевых атома углерода) и кетозы (карбонильная группа не у концевых атома углерода). У всех биологически значимых кетоз с  $n>5$  кето-группа  $\text{C}=\text{O}$  находится у второго от края цепи атома  $\text{C}$ .

У всех альдоз и кетоз с  $n \geq 4$  существует несколько хиральных центров, и, следовательно, существуют оптические изомеры.

Простейший моносахарид — глицериновый альдегид, строение которого приведено на рис. 1.20.



(D-глицериновый альдегид)



(L-глицериновый альдегид)

Рис. 1.20. Строение глицеринового альдегида

Именно глицериновый альдегид является своеобразным «эталонным» для определения оптической конфигурации у всех остальных углеводов. Под D-конфигурацией у альдоз с  $n \geq 4$  и кетоз с  $n \geq 5$  понимают ту, у которой расположение заместителей при последнем атоме С такое, как у D-глицеринового альдегида (см. табл. 1.4).

Таблица 1.4

### Конфигурации хиральных центров альдоз с $n=3-6$

Альдоза	D-изомер	L-изомер	Альдоза	D-изомер	L-изомер
<b>Триозы</b>			<b>Гексозы</b>		
Глицериновый альдегид	D	L	Талоза	LLLD	DDDL
			Галактоза	DLLD	LDDL
<b>Тетрозы</b>			Идоза	LDLD	DLDL
Треоза	LD	DL	Гулоза	DDLD	LLDL
Эритроза	DD	LL	Манноза	LLDD	DDLL
<b>Пентозы</b>			Глюкоза	DLDD	LDLL
Ликсоза	LLD	DDL	Альтроза	LDDD	DLLL
Ксилоза	DLD	LDL	Аллоза	DDDD	LLLL
Арабиноза	LDD	DLL			
рибоза	DDD	LLL			

**Примечание.** Отнесение к L- или D-конфигурации делается на той же основе, как и для предпоследнего атома С, по взаимному расположению в пространстве заместителей Н, ОН, радикала, содержащего альдегидную группу, и остальной части остова.

В живых организмах моносахариды встречаются в основном в виде производных — фосфатов, а пентозы — в виде нуклеотидов. Гексозы и в отдельных случаях пентозы являются мономерными звеньями полисахаридов. Часто встречаются производные от моносахаридов, приведенных на рис. 1.21.

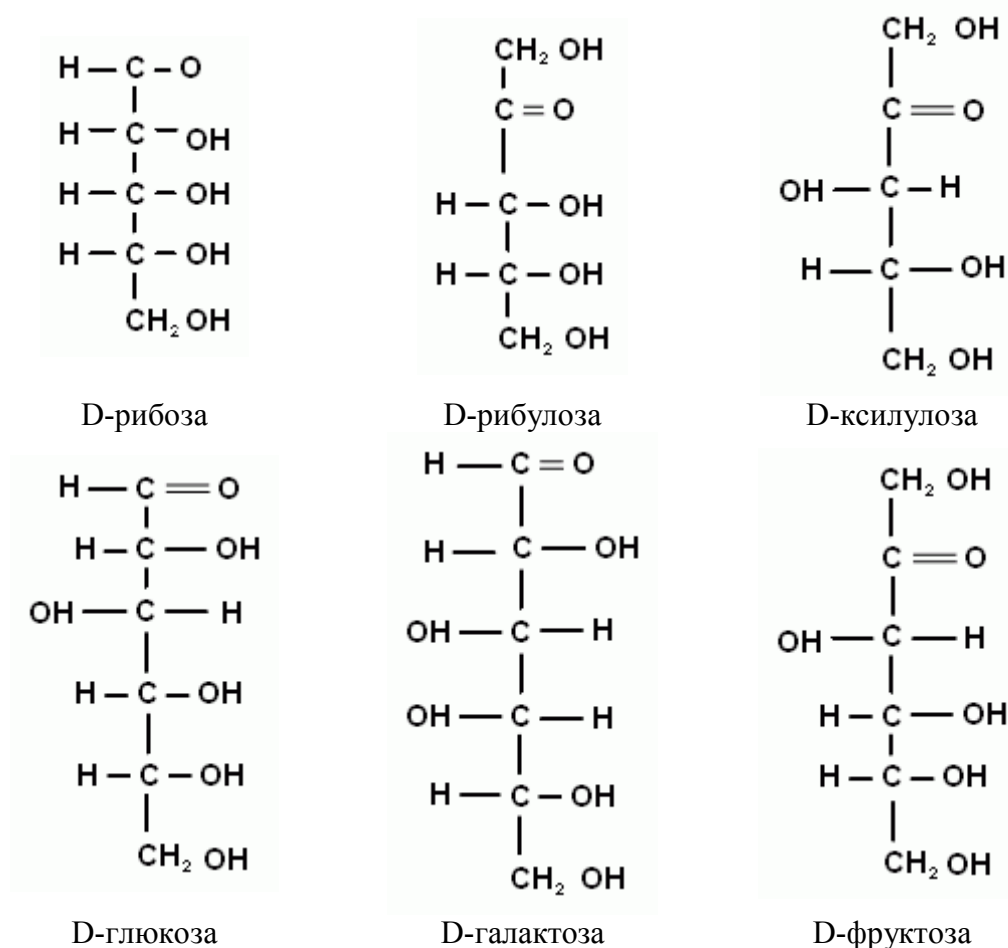


Рис. 1.21. Структура некоторых моносахаридов

Молекулы углеводов могут образовывать циклические формы с кольцом фурана ( $n=5$ ) или пирана ( $n=6$ ), соответственно называемые фуранозными или пиранозными формами. При этом атом С в кетогруппе становится хиральным, и появляются аномеры — изомеры, отличающиеся положением ОН-группы при полуацетальном атоме углерода относительно плоскости кольца (рис. 1.22).

Физические свойства аномеров различаются, так,  $\alpha$ -D-глюкоза поворачивает плоскость поляризованного света на  $+111,2^\circ$ , а  $\beta$ -D-

глюкоза — на  $+17,5^\circ$ . Следует обратить внимание, что аномеры не являются оптическими антиподами, это так называемые диастереоизомеры, отличающиеся конфигурационным окружением хирального атома углерода.

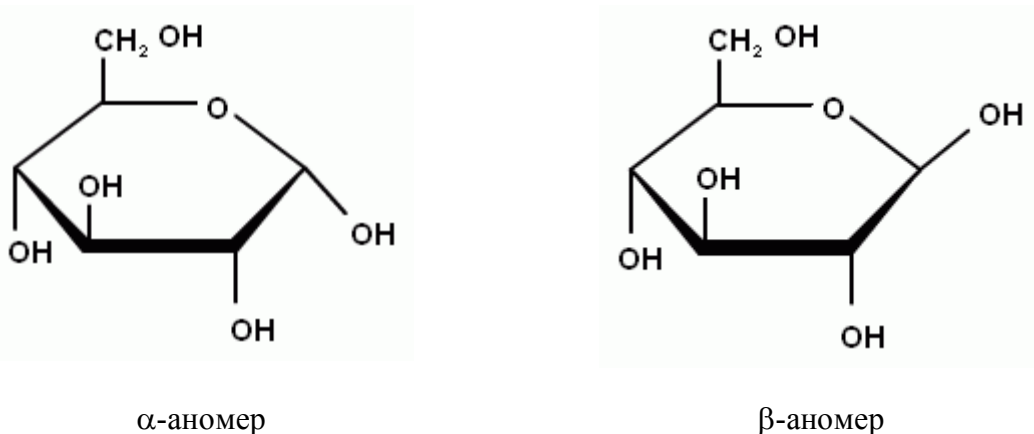


Рис. 1.22. Строение  $\alpha$ -  $\beta$ -аномеров

В живых организмах много продуктов окисления и восстановления моносахаридов. Продукт восстановления одной из OH-групп моносахарида называется дезоксисахар, например, дезоксирибоза. Дезоксисахара — исключение из брутто-формулы углеводов.

При окислении альдегидной группы до карбоксильной получаются альдоновые кислоты, а при окислении концевой OH-группы до карбоксильной — уроновые кислоты.

В состав ряда полисахаридов входят аминопроизводные D-глюкозы и D-галактозы, где группа OH при втором атоме углерода замещена на  $\text{NH}_2$  (рис. 1.23).

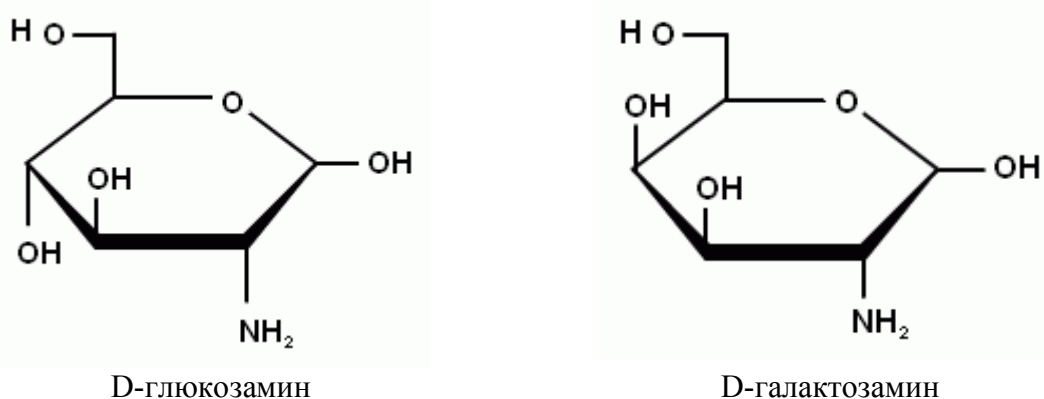


Рис. 1.23. Структура D-глюкозамина и D-галактозамина

Пентозы не встречаются в природе в свободном виде, но являются важными составными частями олиго- и полисахаридов, содержащихся, например, в древесине. В форме протеидов находятся в коже и слюнных железах животных. Под действием дрожжей не сбраживаются в спирт. L-арабиноза входит в состав вишневого клея и свеклы, D-арабиноза — компонент сока алоэ. D-ксилоза выделяется из отрубей, древесины, соломы, шелухи семян подсолнечника. D-рибоза входит в состав природных нуклеиновых кислот.

Гексозы встречаются в природе в свободном виде и образуют олиго- и полисахариды, а также гликозиды — продукты конденсации со спиртами, тиолами и аминами. Такие продукты содержатся в белках.

D-глюкоза (виноградный сахар, декстроза) — наиболее известная из альдогексоз. В свободном виде содержится во многих сладких фруктах и в меде, а также в крови животных и человека. В связанном виде имеется в сахарозе, мальтозе, лактозе, целлюлозе, крахмале и др. Представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. D-глюкоза — главный источник энергии для большинства живых организмов. D-галактоза содержится в молочном сахаре, D-манноза — в скорлупе некоторых орехов и в кожуре апельсинов, является фрагментом полисахаридов маннанов. D-фруктоза (фруктовый сахар, левулоза) представляет собой белые кристаллы, в 1,5 раза слаще сахарозы и в свободном виде содержится во многих фруктах и в меде, в связанном — в ди- и полисахаридах, например, в сахарозе и инулине  $(C_6H_{10}O_5)_n$  соответственно.

Моносахариды, в основном гексозы и их производные, образуют большое число олиго- и полисахаридов путем конденсации полуацетальной гидроксильной группы при C1 с одной из OH-групп при C2, C3, C4 или C6 соседнего мономерного звена. Образующаяся связь между мономерными звеньями называется O-гликозидной связью.

Наиболее известные дисахариды — сахароза, лактоза и мальтоза.



Сахароза (тростниковый сахар, свекловичный сахар, обыкновенный сахар) содержит остатки  $\alpha$ -D-глюкозы и  $\beta$ -D-фруктозы. При гидролитическом расщеплении гликозидной связи под действием кислой среды или ферментов (процесс называется инверсией) сахароза превращается в моносахариды. Получающаяся смесь называется инвертным сахаром, он содержится в меде. При 190–200 °C сахароза превращается в бурую массу — карамель (процесс называется карамелизацией) с выделением воды.

Лактоза (молочный сахар) включает остатки  $\beta$ -D-галактозы и  $\beta$ -D-глюкозы. Лактоза в 4–5 раз менее сладкая, чем сахароза. В коровьем молоке 4–5 % лактозы, а в женском молоке — 5,5–7 %. При скисании молока весь молочный сахар под действием бактерий переходит в молочную кислоту.

Мальтоза (солодовый сахар) — соединение двух остатков  $\alpha$ -D-глюкозы — получается при неполном ферментативном гидролизе крахмала, содержащегося в солоде, т. е. проросших ячменных зернах.

Одной из двух основных функций полисахаридов в живой природе является структурная. Важнейший структурный полисахарид — целлюлоза. В природе производится приблизительно  $10^{11}$  тонн этого растительного полимера в год. Целлюлоза представляет собой линейный полимер из  $\beta$ -D-глюкозы, причем соседние звенья соединены O-гликозидной связью между C1 и C4 (рис. 1.24).

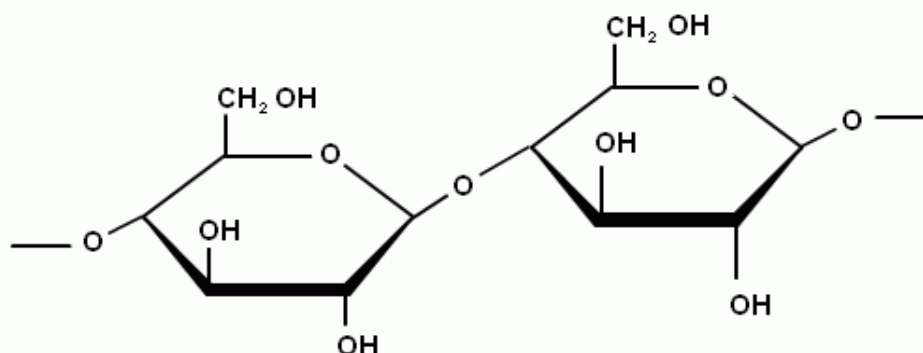


Рис. 1.24. Структура целлюлозы

Целлюлоза — компонент клеточных стенок, и вместе с другими соединениями обеспечивает механическую прочность тканей. Благо-

даря этому и существуют огромные растения — деревья. Степень полимеризации целлюлозы обычно составляет 10–14 тысяч. В жестких условиях целлюлоза расщепляется через стадию дисахарида целлобиозы до глюкозы. При взаимодействии с азотной кислотой образует нитраты целлюлозы. Тринитроцеллюлоза (три нитратогруппы  $\text{ONO}_2$  на каждый остаток глюкозы) — пироксилин, который применяется для изготовления бездымного пороха, динитроцеллюлоза — коллоксилин, применяющийся для производства целлулоида, нитролаков, пороха, динамита и пр. При взаимодействии целлюлозы с уксусной кислотой образуются ацетаты целлюлозы (ацетилцеллюлоза), используемые в производстве негорючей основы кинофотоплёнки и ацетатного волокна. Из чистой целлюлозы получают вискозный шелк, штапельное волокно, целлофан.

Еще одним весьма распространенным полисахаридом является хитин, образующий наружный скелет членистоногих. Хитин состоит из звеньев  $\beta$ -аномера D-N-ацетилглюкозамина (рис. 1.25).

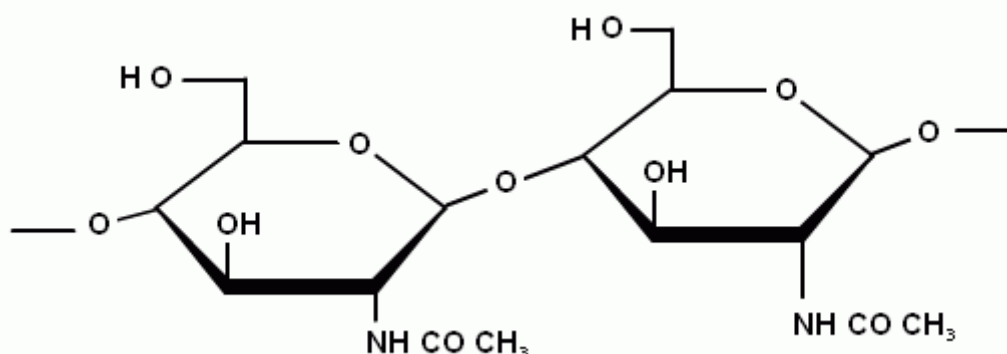


Рис. 1.25. Структура хитина

Важный полисахарид — гиалуроновая кислота — построен из чередующихся остатков глюкуроновой кислоты и N-ацетилглюкозамина, гликозидные связи образуются между C1 и C3 и между C1 и C4 (рис. 1.26).

Гиалуроновая кислота — основное вещество межклеточного пространства соединительной ткани, в которую погружены коллагеновые волокна, а также компонент синовиальной жидкости (вязкой среды, заполняющей области сочленения костей).

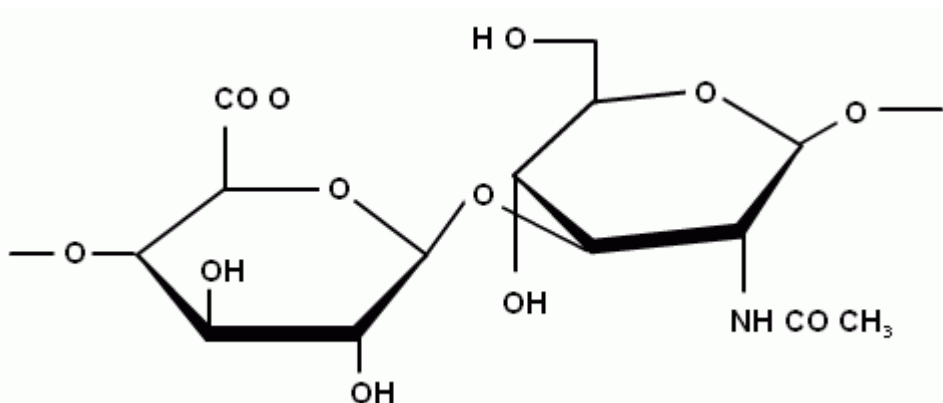


Рис. 1.26. Структура гиалуроновой кислоты

Для сокращения записи химических реакций с участием углеводов существует буквенная символика для олиго- и полисахаридов (см. табл. 1.5).

Таблица 1.5

**Символика для записи важнейших моносахаридов  
и их производных**

Название моносахаридов и их производных	Трехбуквенная символика
Глюкоза	Glc
Галактоза	Gal
Манноза	Man
Идоза	Ido
Фруктоза	Fru
Рибоза	Rib
Ксилоза	Xyl
Рибулоза	Rbu
Ксилулоза	Xlu
N-ацетилглюкозамин	GlcNAc
N-ацетилгалактозамин	GalNAc
Глюкуроновая кислота	GlcUA
Идуриновая кислота	IdoUA

Перед символом моносахарида указывается конфигурация при аномерном центре, после символа — между каким атомом моносахарида и каким атомом записанного правее мономера образуется связь. В такой символике краткая запись целлюлозы  $[-\beta\text{Glc}(1\rightarrow4)-]$ , хитина

$[-\beta\text{GlcNAc}(1\rightarrow4)-]$ , гиалуроновой кислоты  $[-\beta\text{GlcUA}(1\rightarrow3)\beta\text{GlcNAc}(1\rightarrow4)-]$ .

Вторая важная функция полисахаридов — создание запасов глюкозы в устойчивой и легко мобилизуемой форме.

У животных это гликоген — разветвленные молекулы, остов которых представляет собой линейную цепь  $\alpha$ -D-глюкозы с гликозидными мостиками между C1 и C4. В отдельных звеньях присоединены C1-концами такие же цепочки, которые тоже могут иметь ветвления (рис. 1.27). Гликоген содержит 25–90 тысяч остатков глюкозы; расщепляется до L-молочной кислоты.

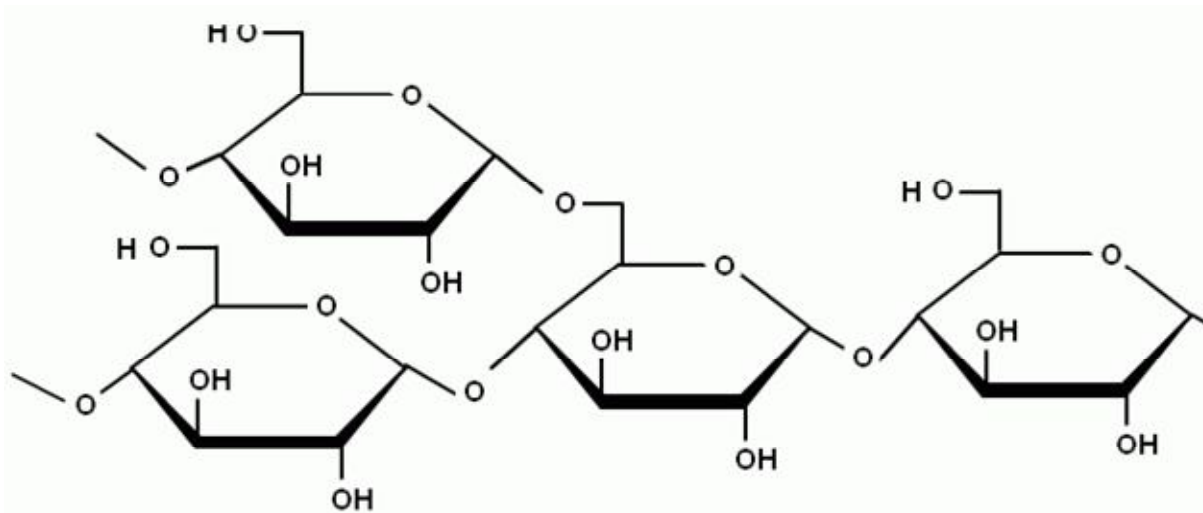


Рис. 1.27. Структура гликогена

У растений функцию создания запасов глюкозы выполняет крахмал, состоящий из 20 % амилозы (линейного полимера глюкозы с 1–4-связями) и 80 % амилопектина (разветвленного полимера, аналогичного гликогену). Степень полимеризации амилопектина 1–6 тысяч, амилозы — 100–1400. При нагревании с разбавленными кислотами или под действием ферментов диастаз крахмал последовательно разлагается: крахмал → декстрин → мальтоза → глюкоза.

Особый вид биологических полимеров — пептидогликаны, из которых, в частности, построены клеточные стенки бактерий. В пептидогликанах пептидные фрагменты сшивают полисахаридные цепи, образуя прочную сетку. Например, клеточная стенка бактерии

*Escherichia coli* представляет собой N-ацетилглюкозамин, связанный  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-связями, каждый второй остаток несет присоединенный по С3 фрагмент пептида, а каждая С-концевая группа пептида образует амидную связь с аминогруппой остатка диаминопимелиновой кислоты соседней полисахаридной цепи.

У эукариот многие белки содержат олигосахаридные фрагменты, то есть являются пептидогликанами. Концевой остаток обычно N-ацетилгалактозамин или N-ацетилглюкозамин и связан либо O-гликозидной связью с серином или треонином, либо N-гликозидной связью с амидной группой остатка аспарагина белкового остова. Участок гликопротеина вблизи соединения белка и олигосахарида выглядит, например, так, как показано на рис. 1.28.

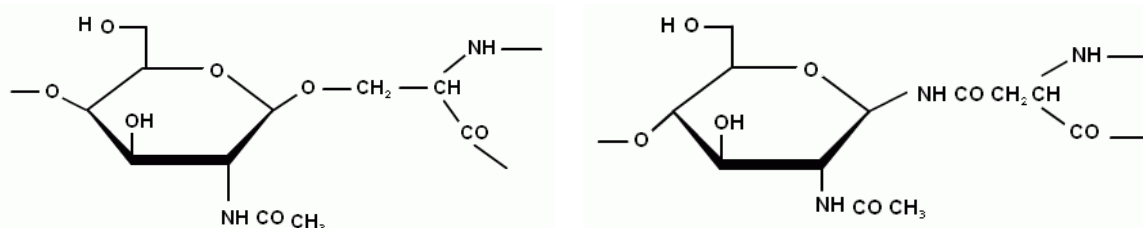


Рис. 1.28. Структура участка гликопротеина вблизи соединения белка и олигосахарида

### *Нуклеиновые кислоты*

Нуклеиновые кислоты представляют собой полимеры, построенные из нуклеотидов.

Нуклеотиды — молекулы, состоящие из остатка пентозы (рибозы или дезоксирибозы), этерифицированного по одной из OH-групп остатком фосфорной кислоты и связанного N-гликозидной связью с азотсодержащим гетероциклом. В нуклеотидах рибоза и дезоксирибоза находятся в фуранозной форме, причем в природные нуклеотиды всегда включаются только их D-изомеры и  $\beta$ -аномеры.

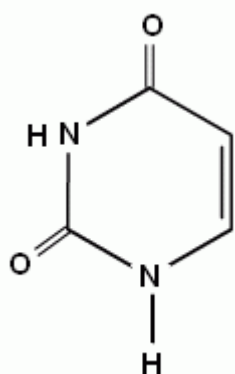
В зависимости от того, какая пентоза — рибоза или дезоксирибоза — входит в нуклеотид, различают рибонуклеотиды и дезоксири-

бонуклеотиды и, соответственно, рибонуклеиновые и дезоксирибонуклеиновые кислоты (РНК и ДНК).

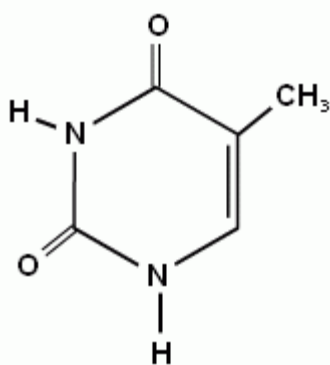
По строению азотсодержащего гетероцикла 5 основных нуклеотидов, входящих в состав нуклеиновых кислот, разделяют на пиримидиновые и пуриновые. Пиримидиновые нуклеотиды урацил (У), тимин (Т), цитозин (Ц) содержат гетероциклы, являющиеся производными таутомера 2-гидроксипиридина или 1,2-дигидро-2-оксопиримидина.

Пуриновые нуклеотиды аденин (А) и гуанин (Г) включают в себя азотсодержащие гетероциклы — производные пурина. Структурные формулы пяти основных азотсодержащих гетероциклов имеют вид, показанный на рис. 1.29.

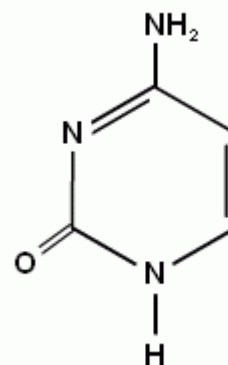
#### Гетероциклы пиримидиновых нуклеотидов



Урацил (У)

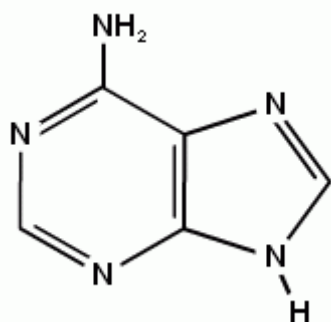


Тимин (Т)

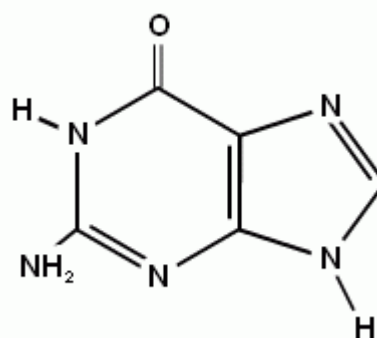


Цитозин (Ц)

#### Гетероциклы пуриновых нуклеотидов



Аденин (А)



Гуанин (Г)

Рис. 1.29. Структура основных азотсодержащих гетероциклов

Аденин, гуанин и цитозин входят и в РНК, и в ДНК, тогда как тимин — только в ДНК, а урацил — только в РНК.

Азотсодержащие гетероциклы часто называют также азотистыми основаниями.

Продукты рибозилирования или дезоксирибозилирования азотсодержащих оснований называют нуклеозидами. К нуклеозидам относятся уридин, тимидин и риботимидин, цитидин и дезоксицитидин, аденозин и дезоксиаденозин, гуанозин и дезоксигуанозин. Например, структурная формула аденозина показана на рис. 1.30.

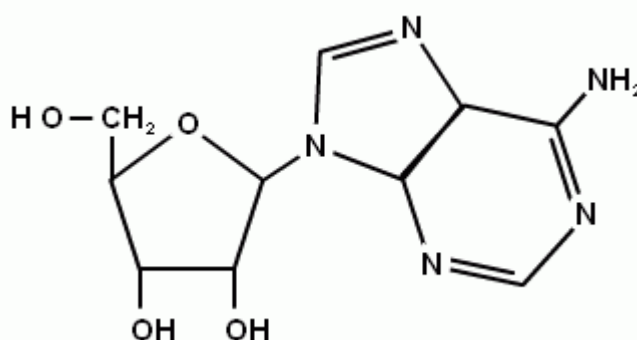


Рис. 1.30. Структура аденозина

Нумерация в углеводном фрагменте, связанном с гетероциклом, принята такая же, как и в свободном, но со штрихом. Остаток фосфорной кислоты может находиться в 3'- и 5'-положениях, а у рибонуклеотидов еще и в 2'-положении.

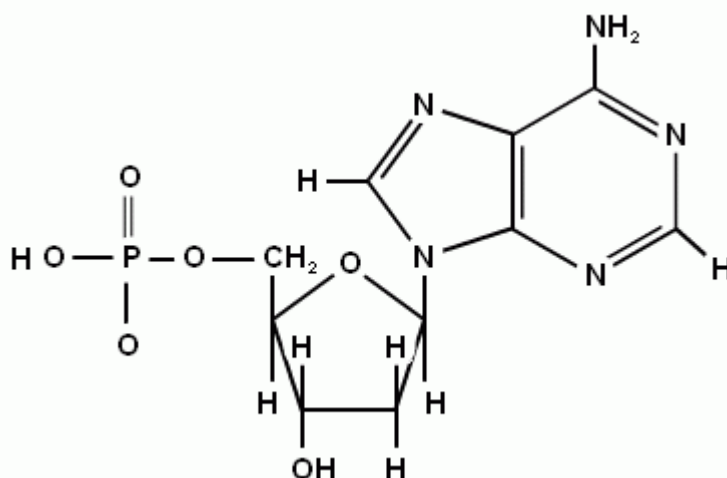


Рис. 1.31. Структура аденилата

Таким образом, мономеры нуклеиновых кислот имеют строение, показанное на рис. 1.31 на примере аденилата.

Приняты также сокращенные названия нуклеотидов (см. табл. 1.6).

Таблица 1.6

**Главные нуклеотиды. Сокращенные и укороченные названия**

Название	Укороченное название	Русское сокращенное название	Латинское сокращенное название
Аденозин-5`-монофосфат	Аденилат	АМФ	AMP
Аденозин-5`-дифосфат	-	АДФ	ADP
Аденозин-5`-трифосфат	-	АТФ	ATP
Гуанозин-5`-монофосфат*	Гуанилат	ГМФ	GMP
Уридин-5`-монофосфат	Уридилат	УМФ	UMP
Тимидин-5`-монофосфат	Тимидилат	дТМФ	dTMP
Цитидин-5`-монофосфат	Цитидилат	ЦМФ	CMP

\*- ди- и трифосфаты далее везде аналогично первой строке.

Для нуклеотидов дезоксиряда, содержащих в качестве гетероцикла аденин, гуанин и цитозин, используются те же названия, но с приставкой *дезокси-*, д в сокращенной записи. Для тимидилата приставку *дезокси-* в полном и укороченном названиях обычно опускают, поскольку для него характерна именно дезоксиформа.

Нуклеиновые кислоты, образующиеся при биосинтезе — полимеры нуклеозид-5`-фосфатов. Каждый остаток фосфорной кислоты, кроме концевой, связан фосфодиэфирной связью с 3`-ОН-группой соседнего звена. Соответственно, у цепи нуклеиновой кислоты есть 5` и 3`-концевые остатки. У РНК все звенья содержат свободную 2`-ОН-группу, а на 3`-конце находится цис-диольная группа. Также существуют нуклеиновые фрагменты со свободной 5`-ОН-группой и



связанным фосфатом на 3'-конце. Встречаются также кольцевые ДНК. Строение участка линейной цепи ДНК показано на рис. 1.32.

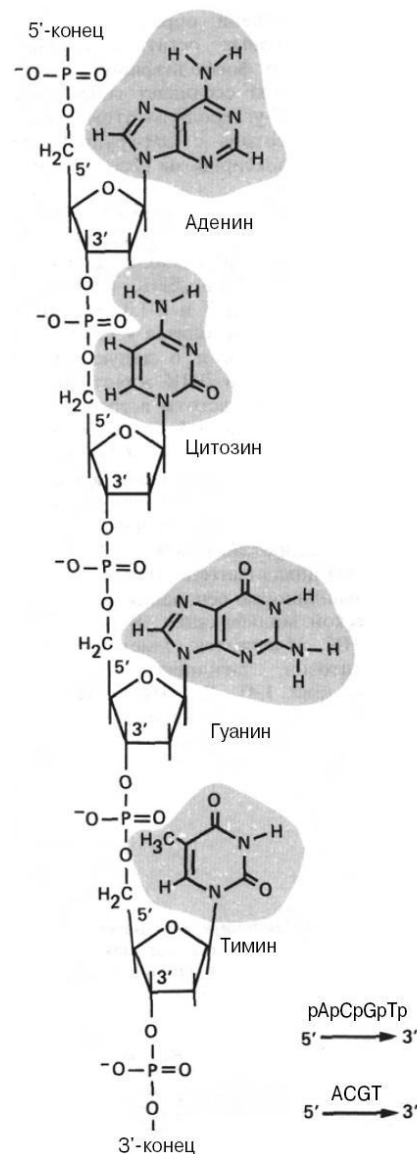
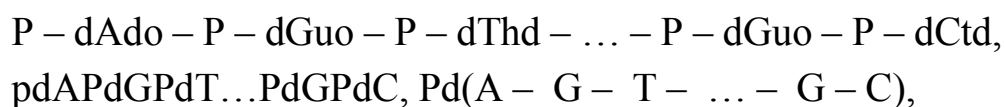


Рис. 1.32. Строение участка линейной цепи ДНК

В табл. 1.7 приведены принятые в литературе сокращенные символы для записи нуклеозидов.

Так, для ДНК запись в разных символиках выглядит следующим образом:



Pd(AGT...GC).

Здесь P — остаток фосфорной кислоты, d обозначает дезоксирибонуклеотиды. Если специально не указано, то 5'-конец — слева, 3'-конец — справа от символа нуклеотида.

Таблица 1.7

**Символика, используемая для записи гетероциклов,  
рибо- и дезоксирибонуклеозидов**

Гетероцикл	Символ	Нуклеозид	Трехбуквенный символ	Однобуквенный символ
Урацил	Ura	Уридин	Urd	U
Тимин	Thy	Тимидин Риботимидин	dThd Thd	dT T
Цитозин	Cyt	Цитидин Дезоксицитидин	Cyd dCyd	C dC
Аденин	Ade	Аденозин Дезоксиаденозин	Ado dAdo	A dA
Гуанин	Gua	Гуанозин Дезоксигуанозин	Guo dGuo	G dG

Полинуклеотидные цепи более длинные, чем белковые, поэтому различных нуклеотидных последовательностей гораздо больше, чем аминокислотных, несмотря на то, что первичных элементов строения нуклеиновых кислот значительно меньше, чем аминокислотных остатков. Например, ДНК митохондрий состоят из двух цепей, каждая из которых состоит из нескольких десятков тысяч нуклеотидов. Хромосома бактерии *E.coli* содержит 2 цепи по 4 миллиона нуклеотидов каждая.

Необходимо упомянуть также о существовании минорных нуклеотидов, которые могут образовываться в процессе химической модификации уже после формирования полинуклеотидной цепи. Так,

идентифицированы метилированные производные нуклеотидов, продукты их гидрирования, дезаминирования, изомеризации, а также гипермодифицированные нуклеозиды. Минорные нуклеотиды особенно разнообразны у транспортных РНК.

### 1.4.2. Пространственная структура биополимеров

#### *Основные типы нековалентных взаимодействий в биомолекулах*

Биологические молекулы должны быть зафиксированы в необходимой для выполнения специфических функций *конформации*.

Если такой фиксации нет, то нужная конформация может возникнуть, например, для белка из 100 аминокислотных остатков 1 раз за  $10^{88}$  с или для кофермента NAD (никотинамидадениндинуклеотида) 1 раз за 0,07 с. Такая низкая вероятность появления нужной формы молекулы существенно снизила бы скорость процесса. Раз этого не происходит, следовательно, существуют *силы, стабилизирующие пространственную организацию* — кулоновские и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, а также водородные связи. Рассмотрим эти взаимодействия.

*Электростатическое притяжение* разноименно заряженных ионов.

В макромолекулах белков имеются группы, ионизация которых дает вклад в общий заряд белковых молекул. Основное уравнение кислотно-основного баланса — уравнение Гендерсона:

$$pH = pK + \lg \frac{a_B^-}{a_{BH}^+} \quad \text{или} \quad pH = pK + \lg \frac{a_A^-}{a_{HA}}$$

где  $pH = -\lg[H^+]$ ,  $pK = -\lg K_a$ ,  $K$  — константа ионизации кислоты, В — основание, HA — кислота,  $a$  — активность.

В равновесии преобладает кислая форма белка, если  $pH$  среды на 1 и более меньше  $pK$  ( $pH < pK + 1$ ), и основная, если  $pH - pK > 1$ . Когда  $pH \approx pK$ , присутствуют обе формы.

При нейтральном  $pH$  носителями отрицательного заряда являются СОО-группы аспартата и глутамата, а также любая концевая

группа  $\text{COO}^-$ , носителями положительного заряда — лизин, аргинин, концевая  $\text{NH}_3^+$ -группа, в некоторой степени — гистидин.

Белки, у которых число  $\text{COO}^-$ -групп намного больше числа остатков аргинина и лизина в нейтральной среде считаются кислыми белками (в нейтральной среде имеют отрицательный заряд). Белки, у которых остатков лизина и аргинина намного больше, чем аспартата и глутамата в нейтральной среде имеют положительный заряд и считаются основными белками.

При изменении  $pH$  заряд белковой молекулы может изменяться от положительного при малом  $pH$  до отрицательного при большом  $pH$ . Существует значение  $pH$ , при котором средний заряд равен 0 — изоэлектрическая точка  $pI$ . У кислых белков  $pI < 7$ , у основных  $pI > 7$ . В табл. 1.8 приведены примеры изоэлектрических точек.

Таблица 1.8

**Примеры изоэлектрических точек**

Белок	$pI$
Цитохром С	10,6
РНКаза	7,8
Миоглобин	7,0
Гемоглобин	$\approx 7$
Гамма-глобулин	6,8
Коллаген	6,7
Инсулин	5,35
Пепсин	1,0

Таблица 1.9

**Значения  $pK$  нуклеозидов**

Нуклеозид	Ионизованный или протонированный атом N	$pK$
Тимидин	$\text{N3} - \text{H} \leftrightarrow \text{N3}^-$	9,7
Уридин	$\text{N3} - \text{H} \leftrightarrow \text{N3}^-$	9,3
Гуанозин	$\text{N1} - \text{H} \leftrightarrow \text{N1}^-$	9,2
Цитидин	$\text{N3} \leftrightarrow \text{N3} - \text{H}^+$	4,2
Аденозин	$\text{N1} \leftrightarrow \text{N1} - \text{H}^+$	3,6
Гуанозин	$\text{N7} \leftrightarrow \text{N7} - \text{H}^+$	2,2

Нуклеиновые кислоты являются полианионами, так как у межнуклеотидных диэфирных фосфатных групп  $pK \approx 2-3$ . В табл. 1.9 приведены значения  $pK$  нуклеозидов.

Однако в нуклеиновых кислотах заряды могут быть и не такими, как в свободных нуклеозидах, хотя, несомненно, присутствуют.

Некоторые модифицированные углеводы, например, мукополисахариды несут заряды, так же как и низкомолекулярные продукты деструкции поли- и олигосахаридов.

*Водородные связи* (или Н-связи) между полярными группами X – Н и донорами неподеленной пары электронов (:Y) X – Н...Y. В основном X и Y – это атомы N, O, F.

Особое значение водородных связей определяется тем, что все биохимические процессы, кроме процессов, протекающих внутри фосфолипидных двойных слоев, идут в воде. Вода, как известно, одновременно донор и радикалов Н, и неподеленных пар электронов.

Таблица 1.10

**Элементы, взаимодействующие с молекулами воды**

Биополимеры	Гидрофильные участки
Белки	Остатки Asp, Glu, Arg, Lys, группа NH – CO ОН из Ser, Tre, Tyr, Gys, SH из Cys (слабо)
Нуклеиновые кислоты	Остатки фосфорной кислоты, кислород фуранозного цикла, 2' - ОН-группы рибозы в РНК Фрагменты гетероциклов:
	Уридин, тимидин                      N3 – Н, C2 = O, C4 = O
	цитидин                                      N4 – Н, C2 = O, N3
	аденозин                                      N6 – Н, N1, N3, N7
	гуанозин                                      N2 – Н, N1 – Н, N7, N3, C6 = O
	Все связи N – Н и неподеленные орбитали лежат в плоскости гетероциклов, что способствует взаимодействию гетероциклов, находящихся в одной плоскости. Особое значение имеет взаимодействие А – Т и Г – Ц
Полисахариды	ОН-группы (3 на звено) –О– в цепях

С молекулами воды могут взаимодействовать гидрофильные группы и заряженные фрагменты биополимеров (по ион-дипольному механизму с образованием гидратных оболочек) (табл. 1.10).

Электростатические и водородные взаимодействия – специфические процессы, для их осуществления нужно, чтобы сблизилась положительная и отрицательная фрагменты или O – H/N – H и O или N с неподеленной парой электронов. Таким образом, становится ясна роль пространственной конформации биомолекул.

*Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия*, обусловленные притяжением постоянных, наведенных или виртуальных диполей, наоборот, относятся к малоспецифичным взаимодействиям. Наличие в молекулах гидрофобных групп (не способных к образованию водородных связей) проявляется в гидрофобных взаимодействиях.

Энергетически выгодно, если гидрофобные радикалы собираются в кластеры, тогда их контакт с водой минимален. У макромолекул белков гидрофобными являются остатки аминокислот Val, Leu, IsoLeu, Phe, Pro, Met, Trp, Tyr, а у нуклеиновых кислот — гетероциклы. Гетероциклы в нуклеиновых кислотах и циклы в ароматических аминокислотах вступают в межплоскостные, или *стекинг-взаимодействия* (от англ. stacks — стопки) в направлении, перпендикулярном плоскости циклов. Плоское строение циклов допускает сближение до 0,3 нм, при этом возникает сильное, стабилизирующее структуру взаимодействие.

При изучении механизмов биохимических процессов возникает вопрос: на чем основано молекулярное узнавание в биохимических системах? Каким образом для участия в процессе взаимодействия с последующим осуществлением химической реакции отбираются нужные молекулы?

В настоящее время установлено, что образование комплексов биополимеров с партнерами по взаимодействию происходит за счет именно нековалентных взаимодействий. Они избирательны, но не слишком, и избирательность многократно повышается за счет много-

точечных контактов. Кроме того, необходимо, чтобы одна или больше частиц-участников процесса имели жесткую пространственную структуру, необходимую для взаимодействия.

Участок молекулы, например, белка, на котором расположены атомы и группы, участвующие в образовании комплекса за счет нековалентных взаимодействий называется активным центром.

*Конформация молекул* определяется длинами связей и валентными углами, которые зависят исключительно от природы атомов, образующих молекулу, а также торсионными углами, характеризующими взаиморасположение частей молекулы в пространстве (рис. 1.33).

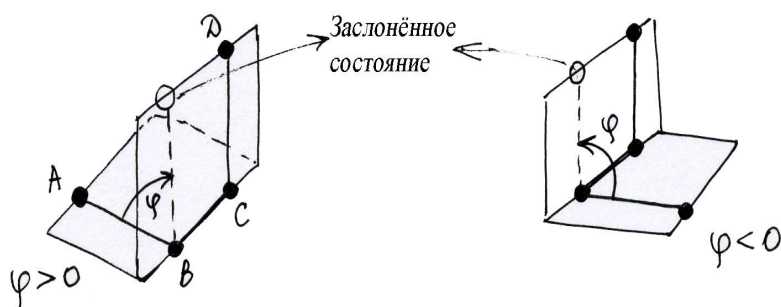


Рис. 1.33. Определение торсионного угла  $\varphi$

При изучении *пространственной структуры молекул белков* выяснено, что пептидная связь NH – CO не совсем одинарная, и вращения вокруг нее нет, поскольку существует сопряжение р-орбитали атома азота и  $\pi$ -связи CO. По этой же причине хиральный атом  $C^\alpha$  и карбонильный  $C^K$  любого аминокислотного остатка пептидной цепи и атомы азота и  $C^\alpha$  соседнего аминокислотного остатка находятся в одной плоскости. В этой же плоскости находятся карбонильный кислород и водород аминогруппы, причем в транс-положении друг к другу. Таким образом, *пептидная цепь образована плоскими фрагментами по 6 атомов в каждом*.

Взаимная ориентация фрагментов определяется торсионными углами  $\varphi$  и  $\psi$  (рис. 1.34). Если они примерно одинаковые на протяжении некоторого участка, возникает периодическая структура.

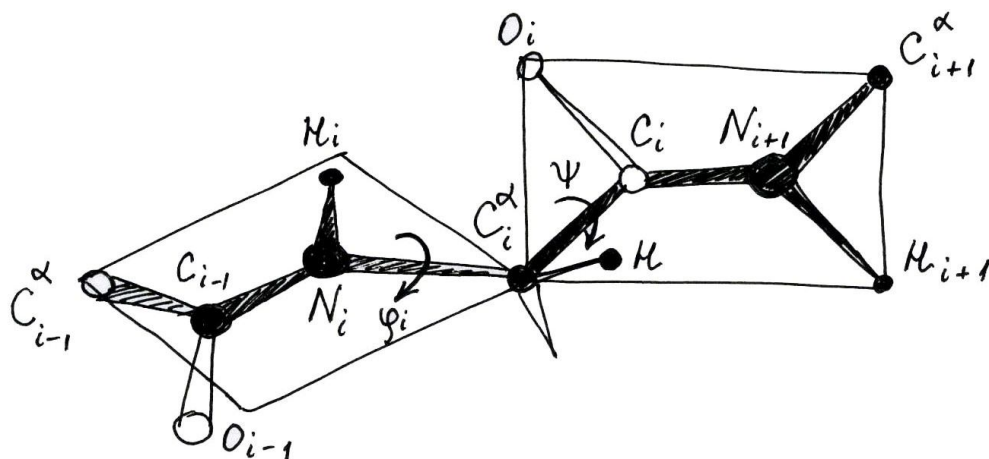


Рис. 1.34. Плоские фрагменты, составляющие полипептидную цепь

В полипептидных молекулах существует два типа периодических структур: спиральные и складчатые.

*Спиральная структура* образуется, если все однотипные атомы лежат на одной винтовой линии. Спираль характеризуется шагом  $H$  и радиусом  $r$ . Существуют правые и левые спирали, удаляющиеся от наблюдателя по часовой стрелке (правая) или против часовой стрелки (левая). Полипептидная цепь имеет спиральную конформацию, если все хиральные атомы углерода находятся на одной винтовой линии, все карбонильные углеродные атомы — на другой, все атомы азота — на третьей, и шаг всех этих спиралей одинаков. Число атомов на виток также должно быть одинаково.

Существует несколько типов спиралей, но наиболее распространена правая  $\alpha$ -спираль. Ее параметры следующие: шаг 0,54 нм; 3,6 однотипных атома на виток, т. е. структура полностью повторяется через 18 аминокислотных остатков. Торсионные углы  $\varphi = -57^\circ$ ,  $\psi = -47^\circ$ . Расстояние от атома N до оси спирали 0,15 нм, от  $C^\alpha$  — 0,23 нм, от  $C^K$  — 0,17 нм. Все приведенные значения параметров спирали — приблизительные, поскольку на них оказывает влияние вид радикала аминокислотного остатка. Спираль стабилизируется водородными связями карбонильного атома углерода каждого  $i$ -го фрагмента и атома азота каждого  $(i+1)$ -го фрагмента. Дополнительная ста-



билизация осуществляется за счет параллельности дипольных моментов пептидных связей (рис. 1.35).

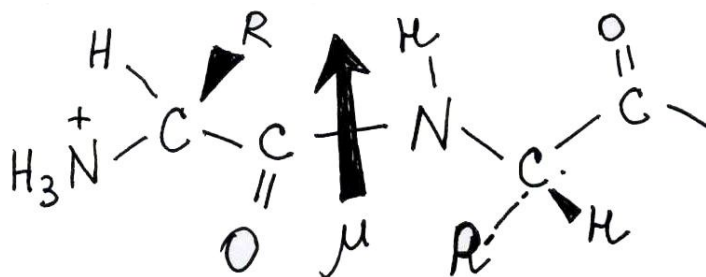


Рис. 1.35. Схема дополнительной стабилизации спиралей

Именно эта широко распространенная  $\alpha$ -спиральная структура была предсказана в 1951 г. Л. Полингом и Р. Кори.

*Складчатые структуры, или  $\beta$ -складки*, образуемые белковыми макромолекулами — практически плоские и стабилизируются Н-связями. Взаимодействующие фрагменты могут иметь параллельную или антипараллельную ориентацию, соответственно складки называют параллельными или антипараллельными. Получается гофрированная структура, в которой торсионные углы  $\phi = -120^\circ$ ,  $\psi = 110^\circ$ , тогда как в полностью плоской структуре торсионные углы были бы по  $180^\circ$ .

Структуры, необходимые для того, чтобы цепь замыкалась сама на себя в антипараллельные складки, называются  $\beta$ -изгибами.

Напомним, что химическое строение полипептидной цепи, то есть последовательность аминокислотных остатков этой цепи, называется первичной структурой белка. Первичная структура в значительной степени определяет вторичную структуру, главными элементами которой являются  $\alpha$ -спирали и  $\beta$ -складки. Иначе говоря, элементы вторичной структуры — фрагменты пространственной структуры биополимеров, имеющие периодическое строение полимерного остова. Структура следующего уровня — третичная структура — полная укладка в пространстве всей полипептидной цепи, включая укладку боковых радикалов.

Рентгеноструктурный анализ позволяет определить координаты всех атомов белковой цепи (кроме атомов водорода), они обрабатываются на ЭВМ, и таким образом получают сведения о геометрии белковых молекул, т. е. выявляются спирали и складки. Методами компьютерной графики можно получить пространственное изображение молекулы.

На рис. 1.36 спирали показаны в виде столбиков, складки — в виде стрелок, направленных от N-конца к С-концу. Нерегулярные участки, соединяющие структурированные фрагменты, показаны извилистыми линиями.

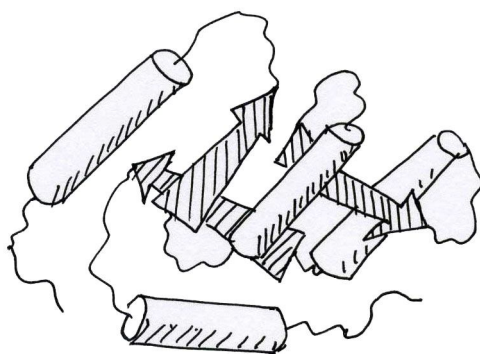


Рис. 1.36. Условное изображение пространственной структуры белка

Третичная структура формируется в результате нековалентных взаимодействий всех фрагментов. Структура каждого белка уникальна, но существуют общие тенденции. Так, обычно белки в растворимой фракции клеток такие, что гидрофобные радикалы — внутри, гидрофильные — снаружи. Наоборот, в мембранах гидрофильные радикалы — внутри структуры, гидрофобные — снаружи.

Большинство функционально активных белков — глобулярные, т. е. имеют форму компактных сфер или эллипсоидов. Значительная часть цепей в них образует спирали и складки. Например, миоглобин содержит 5  $\alpha$ -спиралей, а складок в нем нет; иммуноглобулин содержит  $\beta$ -складки, тогда как спиралей нет. Встречаются белки, имеющие

отдельные области, причем каждая со своей особой третичной структурой (домены), связанные пептидными мостиками.

Большинство структурных белков — фибриллярные (нитевидные). Например,  $\alpha$ -кератин включает протяженные  $\alpha$ -спирали, фиброин шелка —  $\beta$ -складки, коллаген — левые спирали с иными параметрами, чем у  $\alpha$ -спирали, причем три такие спирали скручены в единую правую суперспираль, которая уже является основой ткани.

Еще раз подчеркнем, что способность белка принять нужную конформацию заложена в его первичной структуре.

Для понимания функционирования белков и даже при осмыслении проблемы химической и биологической эволюции и происхождения жизни важно понимать, как происходит самоорганизация белков. Выявлены основные этапы самоорганизации. Сначала происходит формирование в благоприятных участках молекул фрагментов  $\alpha$ -спиралей, а возможно, и  $\beta$ -складок — зародышей структуры. Это происходит за доли секунды. На разных участках процесс идет независимо, причем для фиксации структуры достаточно 2–3 витков спирали. После этого происходит перемещение как целого тех фрагментов, которые должны быть сближены в окончательном варианте структуры. Например, в ферменте фосфоглицераткиназе в таком перемещении участвуют 22 аминокислотных остатка из 400. Если доменов несколько, то каждый самоорганизуется независимо.

Образующиеся высокоорганизованные молекулы понижают энтропию, следовательно, с повышением температуры наступает разрушение упорядоченной конформации и переход цепи в статистический клубок (денатурация). Денатурированный белок лишен биологической активности. Обратное превращение возможно только, если нативная (начальная, природная) структура белка запрограммирована в первичной, как, например, в панкреатической рибонуклеазе, обладающей четырьмя дисульфидными мостиками, которые могут в определенных условиях восстанавливаться.

Известно много примеров, когда для функционирования нужно, чтобы несколько полимерных цепей были соединены в комплекс. Для белков комплекс считается состоящим из субъединиц, а такая субъединичная структура называется четвертичной. Обычно субъединицы обозначают греческими буквами. Например, гемоглобин содержит четыре субъединицы (две пары):  $\alpha_2\beta_2$ .

Пространственная структура молекул нуклеиновых кислот определяется следующими тремя факторами:

1. Конформация рибозофосфатного остова, характеризующаяся углами поворота вокруг шести повторяющихся связей  $P-O5'$ ,  $O5'-C5'$ ,  $C5'-C4'$ ,  $C4'-C3'$ ,  $C3'-O3'$ ,  $O3'-P$ , определяющими ход полинуклеотидной цепи.
2. Конформация фуранозного цикла.

Пятичленный цикл, в том числе фуранозный, существует в результате отклонения значений валентных углов от оптимальных, свойственных линейным структурам. Вариации этих отклонений допускают и вариации торсионных углов в цикле, следовательно, существует несколько конформаций. Их принято характеризовать расположением атомов цикла относительно некоторой плоскости, определяющей общую ориентацию цикла.

Существует 10 E-конформаций (от англ. Envelope — конверт), в которых 4 атома из 5 лежат в одной плоскости, а 5-й выступает из нее туда же, куда и  $CH_2$ -группа (эндо-конформации), или в противоположную сторону (экзо-конформации). Все остальные возможные конформации таковы, что никакие 4 атома не находятся в одной плоскости (T-конформации, от twist — скрученные).

Любой переход между E-конформациями — результат последовательных перемещений, при каждом из которых пара соседних атомов постепенно изменяет свое положение относительно плоскости, образованной тремя остальными атомами фуранозного цикла. При этом эндо-конформации переходят в экзо-конформации, а экзо-конформации — в эндо-конформации. Происходящий процесс назы-

вается псевдовращением, и его можно охарактеризовать углом поворота. Конформации принято называть по номерам атомов.

### 3. Взаимная ориентация фуранозного цикла и азотсодержащего гетероцикла.

Определяется углом  $\chi$  поворота относительно гликозидной связи. Угол  $\chi$  определяет (если фуранозный и азотный циклы перпендикулярны), какая часть гетероцикла находится над плоскостью фуранозного кольца, а какая повернута в сторону от фуранозного кольца. Это имеет значение, поскольку и у пуриновых, и у пиримидиновых оснований две их части не эквивалентны. Если более объемистый фрагмент повернут в направлении от фуранозного кольца — это антиконформация ( $\chi$  от  $-70^\circ$  до  $-180^\circ$ ). Когда над фуранозным кольцом находится фрагмент C2 – O2 пиримидина или 6-членный цикл пурина, получается син-конформация ( $\chi$  от 0 до  $110^\circ$ ).

В большинстве случаев предпочтительной является антиконформация, а иногда — син-конформация. Однако полинуклеотидная цепь не имеет резко предпочтительных конформаций, поскольку не существует таких же специфических взаимодействий, как в спиральях или складках белков. Определенное значение играют взаимодействия циклов с образованием водородных связей. Главные из этих взаимодействий — Уотсон–Криковские, возникающие между тимином (или урацилом) и аденином и между гуанином и цитозином. Модель строения ДНК была предложена в 1953 г. Дж. Уотсоном и Ф. Криком.

Важное свойство этих взаимодействий — идентичность размеров пар азотистых оснований и их ориентации относительно C1', то есть относительно всей периодической части остова. Для реализации Уотсон–Криковских взаимодействий две цепи или два фрагмента должны быть антипараллельны (рис. 1.37), причем рибозофосфатные остовы образуют правую спираль, ось которой примерно перпендикулярна плоскости, в которой находятся взаимодействующие гетероциклы. Поэтому последовательность нуклеотидов в одной цепи может

быть любой, но при этом вторая ей однозначно соответствует или, как говорят, является ей комплементарной. Это делает возможным самокопирование, или репликацию ДНК. Другая важная особенность Уотсон–Криковских взаимодействий — малая зависимость от последовательности нуклеотидов в одной из цепей.

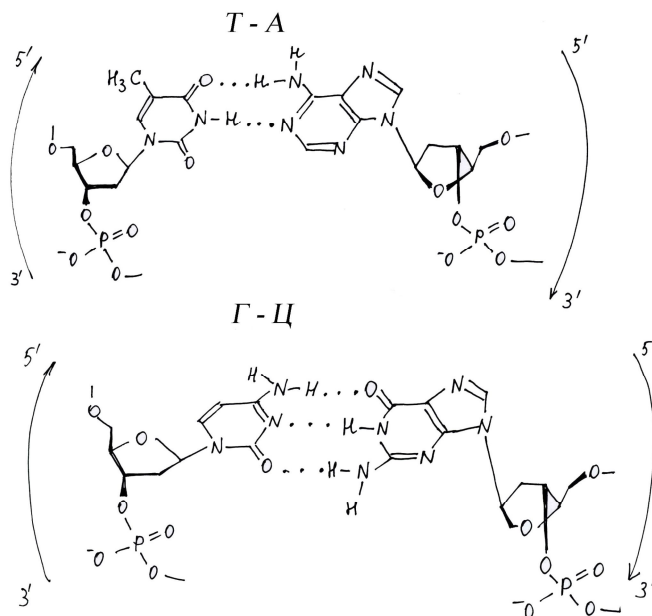


Рис. 1.37. Схема Уотсон–Криковских взаимодействий

Кроме того, в ДНК содержится наследственная информация — сведения о структуре белков, присущих данному организму. Аминокислотная последовательность записана в ДНК с помощью специального кода. Кодировующий элемент, или кодон — это тридезоксирибонуклеотидный фрагмент. Общее число кодирующих элементов —  $4^3 = 64$ , что больше числа аминокислот, равного 20. Поэтому некоторые аминокислоты имеют от 1 до 6 кодирующих элементов. Соответствие между аминокислотами и кодирующими их триеуклеотидами и есть генетический код.

Синтезом белковых цепей управляют РНК. Транспортная РНК (тРНК) несет аминокислоты для сборки, причем каждый вид тРНК связывает одну определенную аминокислоту. мРНК (мессенджер, информационная РНК) содержит информацию, в каком порядке отби-

рать комплекты тРНК+аминокислота для роста цепи. Эта информация записана в мРНК в виде генетического кода (соответствия последовательности нуклеотидов РНК последовательности аминокислот белка). Процесс построения мРНК называется транскрипцией. С определенных участков ДНК переписывается, или транскрибируется, информация об аминокислотной последовательности определенных полипептидов. Фермент процесса транскрипции — РНК-полимераза.

Новые полипептидные цепи синтезируются на особых надмолекулярных структурах — рибосомах. Каждая рибосома содержит несколько молекул рибосомных РНК (рРНК) и значительное число белков. На рибосомах информация, заложенная в мРНК в виде последовательности кодонов, переводится на язык аминокислотной последовательности. Процесс синтеза белков на рибосомах — трансляция.

В процессе трансляции участвует тРНК. Именно тРНК, несущая информацию об аминокислоте, а не сама аминокислота, опознает на рибосомах кодоны.

Итак, основной принцип генетического кода: каждой аминокислоте соответствует одна или несколько комбинаций из трех нуклеотидов — тринуклеотид, который и является кодирующим элементом — кодоном.

Например, Phe – UUU или UUG,  
Gly – GGU, GGG, GGA, GGC,  
Met – AUG.

При транскрипции А превращается в У. Группа СН<sub>3</sub> не играет роли в межмолекулярных взаимодействиях, поэтому У тождественно Т.

Элементом *вторичной структуры нуклеиновых кислот* является двуспиральная конформация. Наличие комплементарных последовательностей чаще всего приводит к образованию шпилек, состоящих из двуспирального стебля и петли. Так, все тРНК имеют структуру клеверного листа (рис. 1.38). В D-шпильке обычно находится минорный нуклеотид дигидроуридин. Т-шпилька — рибоаналог тимидина

(метилованный в 5-положении уридин). Антикодонная шпилька в петле содержит кодон, который взаимодействует с кодоном мРНК, подлежащим трансляции. Размеры петель и стебля практически универсальны для всех РНК в природе.

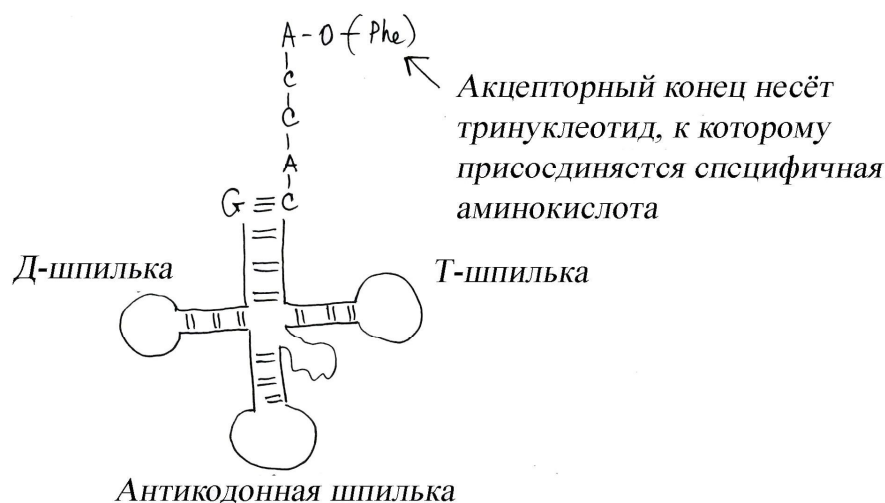


Рис. 1.38. Вторичная структура тРНК («клеверный лист»)

Вид двойной спирали могут иметь ДНК, РНК и дуплексы (одна нить — ДНК, другая РНК). Двуспиральные структуры могут различаться (табл. 1.11) в зависимости от условий.

В-конформация двунитевой ДНК, существующая в растворе и при повышенной влажности, схематически показана на рис. 1.39. А-конформация отличается от нее тем, что имеет меньший шаг спирали, больший угол между осью и плоскостью гетероциклов, и ось смещена относительно оси пары в сторону большого желоба, который становится уже и глубже, чем у В-ДНК.

Если на некотором протяжении последовательность нуклеотидов в ДНК представлена чередующимися остатками ГМФ и ЦМФ, то при достаточно высокой концентрации соли в среде может образоваться левая спираль, или Z-ДНК. В ней осуществляется взаимодействие Ц – Г, но Г находится в син-конформации. Структуры рибозофосфатного остова у пуриновых и пиримидиновых фрагментов в Z-



конформации резко отличаются. Повторяющейся единицей в этой конформации является динуклеотид.

Таблица 1.11

### Конформационные и геометрические параметры ДНК

Параметры	Форма спирали		
	A	B	Z
Тип и ориентация спирали	Правая регулярная	Правая регулярная	Левая бирегулярная
Число пар гетероциклов на один виток спирали	11	10	12 (6x2)
Шаг спирали, нм	2,86 (3,0)	3,4	4,5 (4,35)
Расстояние между гетероциклами вдоль оси спирали, нм	0,27	0,34	0,37
Ориентация гликозидной связи и конформация сахара	Анти-С3'-эндо	Анти-С2'-эндо	Анти-, син- чередующаяся
Угол между осью спирали и плоскостью гетероциклов	20 °	6 °	
Условия существования	Волокнистая структура, при пониженной влажности	В растворе, при повышенной влажности	Длинная последовательность ГМФ и ЦМФ. Высокая концентрация соли

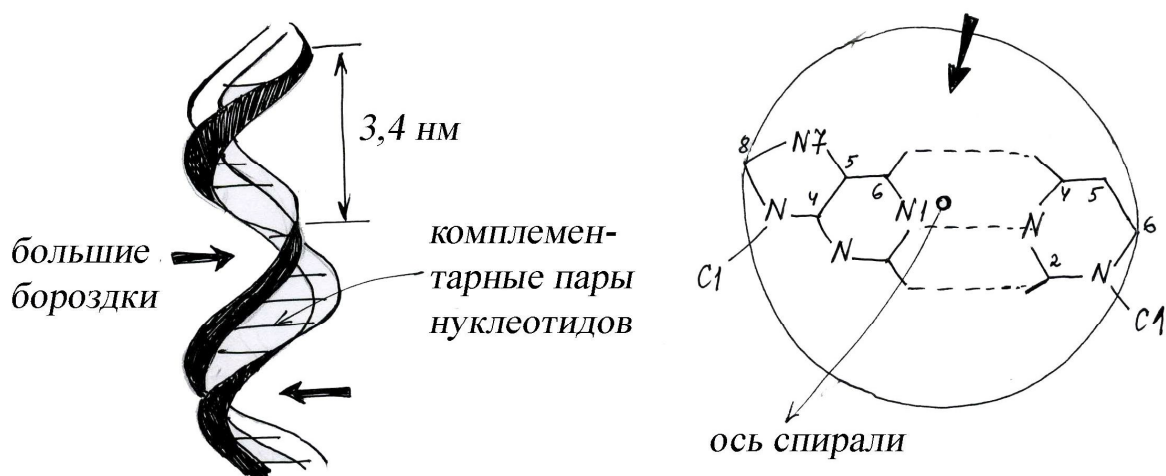


Рис. 1.39. В-конформация двунитевой ДНК

Видимо, возможно и полное нарушение двуспиральной структуры ДНК при наличии специфических последовательностей нуклеотидов, как, например, в крестообразной структуре. Для ее образования нужны обращенные повторы, т. е. идентичные по строению фрагменты, направленные навстречу друг другу. Такие фрагменты могут превратиться в однонитевые шпильки.

В результате теплового движения или закрепления концов, например, при взаимодействии с белками на мембране, структура ДНК может оказаться искаженной или напряженной. Способами снижения напряженности (повышения термодинамической выгодности) являются:

- образование кольцевой ДНК;
- образование суперспирали;
- разделение нитей на некоторых участках, позволяющее остальной части принять форму В- или Z-спирали.

В случае некоторых специфических последовательностей возможно образование других спиральных структур, в том числе трех- и четырехнитевых.

Исследования Рича и Клуга методом рентгеновской дифракции показали, что тРНК сложена в пространственную L-образную структуру. Это пока единственная достоверно установленная *третичная структура нуклеиновой кислоты*. Взаимодействия, стабилизирующие третичную структуру РНК:

– стекинг пар оснований в акцепторном и Т-стеблях и в антикодонном и D-стеблях, в результате 4 коротких двуспиральных фрагмента превращаются в 2 протяженных;

– взаимодействие пар гетероциклов Т и D-шпилек Г15(D) – Ц48(T), Г18(D) – У55(T), Г19(D) – Ц56(T), причем только последнее из них уотсон-криковское. Здесь оно не имеет преимущества, так как не нужна периодичность остова.

При повышении температуры или добавлении органических растворителей (например, формамида) происходит денатурация (плавление) ДНК, при этом нити расходятся.

### Вопросы и задания к разделу 1

- 1) Каковы основные особенности строения макромолекул?
- 2) Что такое молекулярно-массовое распределение?
- 3) Пусть среди макромолекул полимера имеется 100 молекул молекулярной массы  $10^3$ , 200 молекул молекулярной массы  $10^4$  и 200 молекул молекулярной массы  $10^5$ . Вычислите среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы этого полимера.
- 4) Найдите молекулярную массу полимера, если добавление 0,24 г его в 8,67 г толуола вызвало повышение температуры кипения толуола на 0,015 К. Эбуллиоскопическая константа толуола равна 2,97 град/кг·моль. Какая молекулярная масса определяется таким образом?
- 5) Что такое стереорегулярность, и как она влияет на физические свойства полимеров?
- 6) Самостоятельно изучите методы синтеза полимеров (например, [7, 8, 11, 12]). Подумайте, каким методом можно было бы получить полимер с высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением; стереорегулярный полимер; блок-сополимер.
- 7) Что такое поворотные изомеры?
- 8) Какие факторы оказывают влияние на гибкость макромолекул? Что такое термодинамическая и кинетическая гибкость?
- 9) Каково строение основных цепей полипептидов, полисахаридов и нуклеиновых кислот?
- 10) Каковы пространственные формы макромолекул белков? Нуклеиновых кислот? Какие физические взаимодействия способствуют образованию этих форм?

## 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

### 2.1. Идеальная полимерная цепь

#### *Размер полимерного клубка*

Напомним, что любая изолированная полимерная цепь сворачивается вследствие теплового движения звеньев, причем степень свертутости может быть различной. Размер клубка определяется многими факторами, включая термодинамическую и кинетическую гибкость цепи. Естественно начать рассмотрение полимерных клубков с модельной, так называемой свободно-сочлененной цепи (рис. 1.15), относительно вращения звеньев в которой является свободным.

Для того чтобы оценить средний размер клубка, образованного свободно-сочлененной цепью, по-видимому, необходимо вычислить среднее значение радиус-вектора  $\mathbf{R}$ , соединяющего начало и конец цепи.

Рассмотрим свободно сочлененную полимерную цепь из  $N$  звеньев. Напомним, что  $N$  в полимерах — большое число (может достигать 10000 и более). Контурная длина такой цепи составляет величину:

$$L = N \cdot l,$$

где  $l$  — длина одного звена.

Вектор  $\mathbf{R}_N$ , соединяющий концы этой цепи можно записать в следующем виде:

$$\mathbf{R}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i .$$

Здесь  $i$  — порядковый номер звена вдоль цепи,  $N$  — число звеньев, а  $\mathbf{r}_i$  — вектор, соединяющий начало и конец звена с номером  $i$ . Модули всех векторов  $\mathbf{r}_i$  одинаковы и равны длине одного звена цепи:  $|\mathbf{r}_i| = l$ . Направления же векторов  $\mathbf{r}_i$  случайны и независимы друг от друга.

Наряду с величиной  $R_N$ , являющейся характеристикой  $N$ -звенной цепи, введем  $R_{N-1}$  — аналогичный вектор для отрезка цепи из  $N-1$  звеньев. Имеем:

$$R_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} r_i,$$

$$R_N = R_{N-1} + r_N.$$

Переходя к проблеме усреднения, т. е. к проблеме вычисления среднего расстояния между концами цепи, важно еще понять, какую величину вычислять. Ведь среднее значение вектора  $R_N$  или любой его компоненты равно нулю,  $\langle R_N \rangle = 0$ , просто потому, что наряду с любым значением  $R_N$  с той же вероятностью может реализоваться противоположное  $-R_N$ . Размер клубка определяется поэтому средней длиной абсолютного значения вектора  $R_N$ , т. е.  $\langle |R_N| \rangle$ . Но вычислять удобнее величину, которая тоже характеризует размер клубка.

$$R_N^2 \equiv \langle R_N^2 \rangle = \langle R_N \cdot R_N \rangle = \langle |R_N|^2 \rangle.$$

Для  $R_N^2$  имеем:

$$R_N^2 = R_{N-1}^2 + 2 R_{N-1} \cdot r_N + r_N^2 = R_{N-1}^2 + 2 |R_{N-1}| l \cos \gamma_N + l^2,$$

где  $\gamma_N$  — угол между векторами  $R_{N-1}$  и  $r_N$ , а  $l$  есть модуль вектора  $r_N$ , т. е.  $l = |r_N|$ . Для свободно сочлененной цепи направление вектора  $r_N$  не зависит от конформации всей остальной цепи, поэтому угол  $\gamma_N$  с равной вероятностью может принимать любое значение от  $0$  до  $180^\circ$ ; но это в свою очередь означает, что  $\langle \cos \gamma_N \rangle = 0$ , и тогда:

$$\langle R_N^2 \rangle = \langle R_{N-1}^2 \rangle + l^2.$$

Итак, добавление к цепочке одного звена приводит к возрастанию  $\langle R^2 \rangle$  на  $l^2$ . Отсюда по индукции следует, что

$$\langle R_N^2 \rangle = Nl^2 = Ll.$$

Тогда средний размер клубка из  $N$  звеньев равен:

$$R_N = \langle R_N^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2} l = L^{1/2} l^{1/2}.$$

### *Персистентная длина и эффективный сегмент*

Следует заметить, что модель свободно сочлененной цепи является лишь первым и довольно грубым приближением. В реальных цепных молекулах полимеров валентные углы имеют вполне опреде-

ленную величину, которая при вращении может лишь незначительно изменяться. Поэтому, даже если предположить наличие свободного вращения, такая цепь принимает меньшее число конформаций, чем свободно сочлененная цепь, но она также способна сильно изгибаться, если ее длина достаточно велика.

Это значит, что для каждого полимера можно ввести такую величину  $l_{\text{эф}}$ , что участок короче  $l_{\text{эф}}$  можно считать практически жестким, т. е. для него расстояние между концами примерно равно его контурной длине (как у обычного мономерного звена). В то же время, разные участки длины  $l_{\text{эф}}$  уже практически независимы друг от друга и могут принимать любые взаимные положения. Участки длины  $l_{\text{эф}}$  называют эффективными сегментами или куновскими сегментами (по имени американского физико-химика У. Куна, которому принадлежит излагаемое рассуждение).

Если контурная длина молекулы равна  $L$ , то число эффективных сегментов в ней  $N_{\text{эф}} = L/l_{\text{эф}}$ , а поскольку эффективные сегменты практически независимы друг от друга, то их можно считать сочлененными свободно, и применять выведенную выше формулу для среднего размера клубка свободно сочлененной цепи:

$$R^2 = \langle R^2 \rangle = N_{\text{эф}} l_{\text{эф}}^2 = (L/l_{\text{эф}}) l_{\text{эф}}^2 = Ll_{\text{эф}}.$$

Это соотношение является, по сути дела, определением длины эффективного сегмента:

$$l_{\text{эф}} = R^2/L,$$

где  $R^2$  — определяют, например, по светорассеянию,  $L$  — по степени полимеризации.

Эффективные сегменты конкретных полимерных цепей довольно сильно разнятся — от величин порядка 1 нм (сопоставимых с размерами мономерного звена для простых синтетических полимеров) до огромной по молекулярным масштабам длины 100 нм (для двойной спирали ДНК).

Можно считать, что величина  $l_{\text{эф}}$  для каждой цепи является характеристикой ее гибкости. Представим себе, что направление на-

чального участка цепи зафиксировано, и мы двигаемся вдоль цепи (рис. 2.1). Сначала направление цепи почти неизменно, т. е. имеется своего рода «память» о направлении; затем эта память постепенно разрушается, а на больших расстояниях «память» о первоначальном направлении полностью стирается.

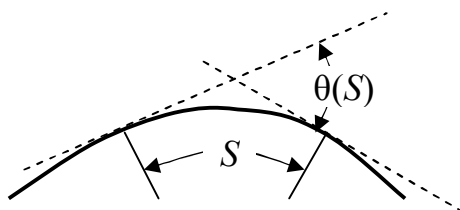


Рис. 2.1. Схематическое изображение участка полимерной цепи, имеющего контурную длину  $S$

Чтобы описать этот эффект количественно, рассмотрим две точки полимерной цепи, разделенные участком длины  $s$ . За счет гибкости направления цепи в этих точках различны; обозначим угол между ними  $\theta(s)$ . Из-за флуктуаций (т. е. теплового движения) этот угол меняется. Важной величиной является среднее значение  $\langle \cos \theta(s) \rangle$ ; можно показать, что при достаточно больших значениях  $s$  оно экспоненциально убывает с ростом  $s$  и равно:

$$\langle \cos \theta(s) \rangle = \exp(-s/l).$$

Эта формула является точным определением важной, характерной для полимерной цепи длины  $l$ , которая называется персистентной длиной цепи.

Обсудим физический смысл этой формулы. Рассмотрим сначала короткий по сравнению с  $l$  участок цепи. При  $s \ll l$  имеем  $\langle \cos \theta(s) \rangle \approx 1$ , т. е. угол  $\theta(s)$  флуктуирует около нуля, а это и означает, что близкие (по сравнению с  $l$ ) участки цепи имеют почти одинаковое направление. Обратимся теперь к противоположному предельному случаю — очень длинного участка цепи:  $s \gg l$ . В этом случае  $\langle \cos \theta(s) \rangle \approx 0$ , а это означает, угол  $\theta(s)$  практически с одинаковой вероятностью принима-

ет любое значение от 0 до 360 °, т. е. память о направлении цепи на длине, превышающей  $l$ , отсутствует.

Из сказанного вытекает, что количественной характеристикой гибкости той или иной полимерной цепи служит персистентная длина  $l$ . Смысл ее такой: память о направлении сохраняется на длинах, меньших  $l$ , и теряется на длинах, больших  $l$ .

Поскольку память о направлении простирается в обе стороны вдоль цепи, то легко понять, что длина введенного выше эффективно-го сегмента  $l_{\text{эф}}$  должна примерно в два раза превышать персистентную длину. Действительно, соотношение  $l_{\text{эф}} = 2l$  является точным для персистентной модели полимерной цепи; приближенно оно выполняется и для других моделей.

Конечно, персистентная длина, вообще говоря, зависит от температуры; чем выше температура, тем сильнее гнется цепь, т. е. тем меньше персистентная длина или эффективный сегмент. Однако в большинстве случаев зависимость персистентной длины от температуры не очень существенна из-за относительной узости температурного интервала, где существуют полимеры.

### *Статистика конформаций изолированной свободно-сочлененной цепи*

Беспорядочно свернутую макромолекулу называют молекулярным статистическим клубком. Одно и то же расстояние  $R$  между концами молекулы может соответствовать различным конформациям. Предельно вытянутому состоянию цепи отвечает наибольшее значение  $R$  и наименьшее число возможных конформаций (одна!), предельно свернутому состоянию — наименьшее значение  $R$  и наибольшее число возможных конформаций.

Относительное число возможных конформаций одной изолированной цепи, которое отвечает данному расстоянию  $R$  — термодинамическую вероятность  $W(R)$  — можно рассчитать на основании законов статистической физики. В предположении совершенно случайного распределения звеньев в пространстве для свободно сочлененной



цепи расчет производится с использованием формулы Гаусса. Пусть один конец цепи ( $A$ ) закреплён в начале координат ( $0$ ) (рис. 2.2).

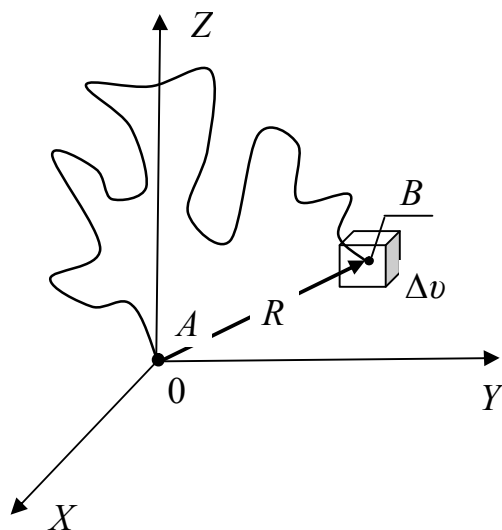


Рис. 2.2. Статистически изогнутая цепь

Выберем малый элемент объема  $dv$  в окрестности любой точки  $B$ , положение которой в пространстве характеризуется радиус-вектором  $R(x,y,z)$  (второй конец цепи). Вероятность того, что конец цепи будет находиться в этой точке, пропорциональна элементу объема  $dv$  и некоторой функции  $f(x,y,z) = f(R)$ , представляющей собой плотность вероятности в точке  $B$  с координатами  $(x,y,z)$ . Искомая плотность вероятности пропорциональна числу возможных конформаций цепи, концы которой отстоят друг от друга на расстоянии  $R$ . В соответствии с теоремой Ляпунова плотность вероятности в данном случае выражается формулой Гаусса:

$$f(R) = (3/2\pi Nl^2)^{3/2} \exp(-3R^2/2Nl^2),$$

где  $R$  — расстояние между концами свернутой цепи;  $N$  — число звеньев в цепи;  $l$  — длина эффективного звена.

В соответствии с этой формулой плотность вероятности максимальна в начале координат (т. е. в случае, когда концы цепей смыкаются). Но это не свидетельствует о том, что наиболее вероятное значение  $|R|$  равно нулю. Для нахождения вероятности того, что конец

цепи расположен в интервале между  $R$  и  $R+dR$ , мы должны считать, что конец цепи  $B$  может находиться в любой точке между концентрическими сферами с радиусами  $R$  и  $R+dR$ , т. е. мы должны  $f(R)$  умножить на величину  $dv = 4\pi R^2 dR$ . Отсюда искомая вероятность  $W(R)$  определяется формулой:

$$W(R)dR = (3/2\pi Nl^2)^{3/2} 4\pi R^2 \exp(-3R^2/2Nl^2) dR.$$

График зависимостей  $f(R)$  и  $W(R)$  от нормированных величин  $R$  приведен на рис. 2.3.

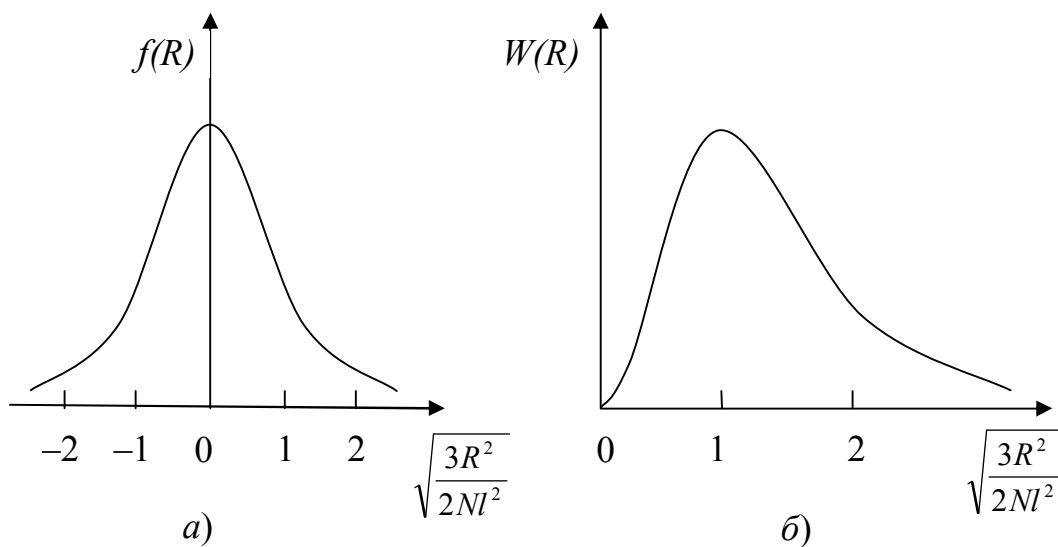


Рис. 2.3. Плотность вероятности  $f(R)$  (а) и вероятность  $W(R)$  (б) нахождения конца свободно сочлененной цепи в интервале между  $R$  и  $R+dR$  от начала цепи

Пользуясь обычными правилами усреднения, можно показать, что среднее значение квадрата расстояния между концами цепи равно:

$$\langle R^2_N \rangle = \int_0^{\infty} R^2 W(R) dR = Nl^2.$$

Наиболее вероятное значение  $R^2_{\text{вер}}$ , отвечающее максимуму кривой распределения, можно вычислить из условия:

$$dW[R]/d(R^2) = 0.$$

В результате получим:  $R_{\text{вер}}^2 = 2Nl^2/3$  и, соответственно,  $R_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2Nl^2}{3}}$ . При этом значении  $R_{\text{вер}}^2$  макромолекула может принять наибольшее число conformаций.

*Плотность полимерного клубка и концентрационные состояния  
полимерного раствора*

Модель свободно сочлененной цепи, введенная выше, позволяет произвести оценку плотности полимерного клубка и обсудить понятие концентрации звеньев в растворах полимеров.

Будем исходить из того, что размер клубка, состоящего из  $N$  эффективных сегментов длины  $l$ , равен:

$$R_N = \langle \mathbf{R}_N^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l.$$

При таком размере объем клубка  $V$  можно оценить как:

$$V = 4/3\pi R^3 \sim R^3 \sim l^3 N^{3/2}.$$

Здесь учтено, что при грубых оценках порядков величин числовые множители типа  $4/3\pi$  роли не играют и могут опускаться.

Зная объем клубка  $V$  и число звеньев  $N$ , легко определить среднюю концентрацию звеньев в клубке (среднее число звеньев в единице объема внутри полимерного клубка):

$$\hat{c} = N/V \sim N/(l^3 N^{3/2}) = l^{-3} N^{-1/2}.$$

Из этого выражения видно, что для достаточно длинных цепей ( $N \gg 1$ ) концентрация  $\hat{c}$  звеньев становится очень малой.

Можно утверждать, что если общая концентрация полимера в растворе,  $c < \hat{c}$ , то отдельные клубки практически не перепутываются, и раствор напоминает разреженный газ клубков (рис. 2.4, а).

Если же  $c > \hat{c}$ , то клубки в растворе сильно пронизывают друг друга и цепочки перепутываются (рис. 2.4, в). Концентрация  $c = \hat{c}$  отвечает пограничному режиму (рис. 2.4, б). То обстоятельство, что при больших значениях  $N$  величина  $\hat{c}$  очень мала, позволяет сделать вывод, что полимерный раствор может существовать как система не перекрывающихся клубков только при очень низких концентрациях.

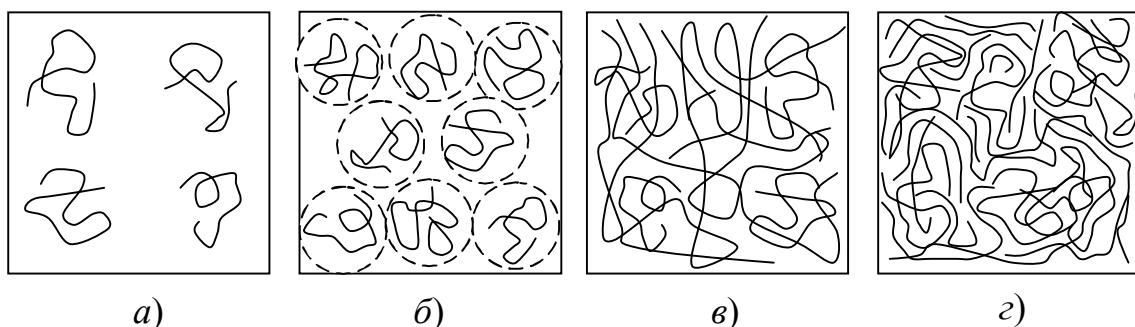


Рис. 2.4. Различные возможные концентрационные состояния полимерных растворов: *a*) — разбавленный раствор ( $c < \hat{c}$ ); *б*) — переход от разбавленного к полуразбавленному раствору ( $c = \hat{c}$ ); *в*) — полуразбавленный раствор ( $c > \hat{c}$ ) *г*) — концентрированный раствор ( $c \gg \hat{c}$ )

Еще нагляднее это утверждение выглядит, если ввести пропорциональную концентрации  $c$  величину — так называемую объемную долю  $\Phi$  полимера в растворе. Если собственный объем одного звена (или эффективного сегмента) равен  $v$ , и число таких звеньев в единице объема есть  $c$ , то доля занятого звеньями объема составляет  $\Phi = cv$ . Удобство введения величины  $\Phi$  состоит в том, что эта величина безразмерна. Например, отсутствию растворителя, т. е. полимерному расплаву, где молекулы полимера занимают, естественно, весь объем отвечает  $\Phi = 1$ .

Если обозначить характерную толщину полимерной цепи через  $d$ , то объем эффективного сегмента  $v$  можно оценить как объем цилиндра диаметра  $d$  и высоты  $l$ :  $v \sim ld^2$  (опять опускаем в этой оценке числовой множитель  $\pi/4$ ).

Для объемной доли  $\Phi^*$ , отвечающей переходному режиму, изображенному на рис. 2.12, б, имеем:

$$\Phi^* \sim \hat{c}v \sim (d/l)^2 N^{-1/2}, \quad d/l \leq 1.$$

Отношение  $l/d$  для реальных полимеров изменяется от числа порядка единицы (2–3) для гибких синтетических цепей, до 50 для двойной спирали ДНК. Приведенная оценка означает, что если число звеньев в гибкой цепи равно, например,  $10^4$ , то клубки начинают перекрываться тогда, когда объемная доля полимера в растворе порядка

$10^{-2}$ , т. е. объем, занимаемый звеньями полимера, составляет всего  $\sim 1\%$  от объема раствора.

Отсюда можно сделать вывод, что при  $N \gg 1$  должна существовать широкая область концентраций  $\Phi^* \ll \Phi \ll 1$  ( $c \ll c \ll l^3$ ), в которой, с одной стороны, клубки сильно перепутаны ( $\Phi^* \ll \Phi$ ), но, с другой стороны, полимера в растворе все еще мало ( $\Phi \ll 1$ ). Такой полимерный раствор называется полуразбавленным (он изображен на рис. 2.12, в).

Если же  $\Phi \sim 1$ , т. е. объемные доли полимера и растворителя одного порядка, то полимерный раствор называют концентрированным.

Отметим, что существование области полуразбавленного раствора, разделяющей разбавленный и концентрированный растворы, есть специфическая особенность, связанная с тем, что полимерные цепи содержат большое число звеньев ( $N \gg 1$ ). Действительно, легко видеть, что при  $N \sim 1$  (т. е. когда в растворителе растворены не полимерные цепи, а малые молекулы) неравенства  $\Phi^* \sim N^{-1/2} \ll \Phi \ll 1$  не могут быть реализованы одновременно. Следовательно, в этом случае раствор либо разбавленный ( $\Phi \ll 1$ ), и тогда его молекулы можно считать почти невзаимодействующими, либо концентрированный ( $\Phi \sim 1$ ) с сильно взаимодействующими молекулами.

## 2.2. МАКРОМОЛЕКУЛА С ОБЪЕМНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

### 2.2.1. Набухание полимерного клубка с исключенным объемом

#### *Объемные взаимодействия и исключенный объем*

Опыт показывает, что успех теоретического исследования в решающей степени определяется тем, удалось ли найти хорошую идеализированную модель изучаемой реальной системы. В природе, конечно, никакие идеалы в чистом виде не встречаются, но мы можем вообразить себе идеальный газ (в котором молекулы совсем не взаимодействуют), идеальную жидкость (в которой совсем отсутствуют силы трения), идеальный кристалл (в котором совсем нет отклонений

от строгого порядка в расположении атомов) и так далее. Все эти модели, в самом деле, идеальные, т. е. наилучшие для физика, потому, что они простейшие, и без умения их описывать невозможно дальнейшее продвижение в соответствующих разделах физики.

Формирование идеализаций тесно связано с возможностью характеризовать систему безразмерными, большими или малыми, параметрами. Например, газ можно считать идеальным, если объемная доля, занимаемая в пространстве молекулами газа, намного меньше единицы. Приближение идеальной жидкости можно применять, если энергетические потери, связанные с преодолением сил внутреннего трения, намного меньше кинетической энергии жидкости. В кристалле, близком по свойствам к идеальному, отклонения атомов от положений равновесия в ходе теплового движения должны быть намного меньше расстояний между атомами.

Какими большими или малыми безразмерными параметрами можно охарактеризовать полимерную систему? Об одном таком параметре, большом числе звеньев ( $N \gg 1$ ) в полимерной цепи, уже шла речь выше. Было показано, что именно благодаря большому значению  $N$  концентрация звеньев в полимерном клубке мала, что существуют полуразбавленные растворы, реализуется свойство высокоэластичности и так далее.

Существование другого характерного параметра связано с определенной иерархией взаимодействий: энергии ковалентных связей  $E_1$  каждого звена с соседями по полимерной цепи имеют порядок  $5 \text{ эВ} \sim 0,8 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$ ; они гораздо больше характерных энергий  $E_2$  всех других взаимодействий — звеньев с молекулами растворителя, с соседними звеньями той же цепи, со звеньями других цепей и так далее ( $E_2 \sim 0,1 \text{ эВ} \sim 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ ). Таким образом,  $E_2/E_1 \ll 1$  — это и есть искомый малый параметр, позволяющий ввести приближение идеальной полимерной цепи.

Действительно, при температурах порядка комнатной  $kT \sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$  ( $\sim 5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ ), а именно в этой области температур

свойства полимеров наиболее интересны, ковалентные связи практически не могут разрываться ни за счет тепловых флуктуаций (так как  $E_1/kT \gg 1$ ), ни за счет взаимодействий. Это означает, что последовательность звеньев вдоль цепи фактически зафиксирована большими энергиями продольных валентных связей, каждое звено как бы запоминает тот номер в цепи, который оно получило в процессе образования молекулы. Другими словами, полимерная цепь обладает зафиксированной линейной памятью.

Все взаимодействия звеньев, не сводящиеся к ковалентным связям с соседями по цепи, называются объемными взаимодействиями. Эти взаимодействия с характерной энергией  $E_2$  гораздо слабее тех, которые формируют линейную память. В самом грубом приближении ими вообще можно пренебречь, и тогда мы получим то, что называется идеальной полимерной цепью. Мы видели, что с помощью этого приближения можно описать довольно многое — от запутывания полимерной цепи в рыхлый клубок до энтропийной упругости высокоэластических полимерных материалов.

Однако для понимания многих других явлений в полимерных системах приближение идеальной цепи недостаточно: свойства реальных полимерных систем несравненно богаче и разнообразнее свойств идеальных полимерных цепей. Поэтому, чтобы понять весь спектр разнообразных свойств реальных полимерных систем, необходим учет объемных взаимодействий — как взаимодействий звеньев разных макромолекул, так и взаимодействий сблизившихся не соседних звеньев одной полимерной цепи.

Разумеется, объемные взаимодействия зависят от типа полимерной цепи, в которую включены звенья, а также от типа растворителя. Однако если между звеньями нет никаких специфических взаимодействий, то потенциальная энергия взаимодействия звеньев  $U$  как функция расстояния  $r$  между ними, имеет обычный вид (рис. 2.5). При малых значениях  $r$  функция  $U(r)$  положительна, и ее значения очень велики, что можно трактовать как отталкивание или полную непрони-

цаемость звеньев друг для друга — т. е. каждое звено, имея свой собственный объем, исключает соответствующую область пространства для расположения других звеньев (исключенный объем).

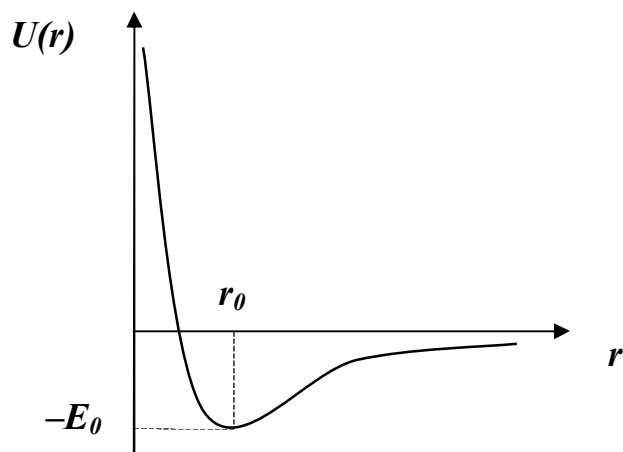


Рис. 2.5. Типичная зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух частиц (здесь — ближайших друг к другу звеньев разных макромолекул) от расстояния между ними

При больших значениях  $r$ , как правило, имеет место притяжение частиц друг к другу — этому отвечает область справа от минимума, где потенциальная энергия  $U$  отрицательна. Расстояние  $r_0$ , отвечающее минимуму потенциальной энергии взаимодействия ( $-E$ ), того же порядка, что и размер мономерного звена ( $r_0 \sim 10 \text{ \AA}$ ).

Переходя к анализу влияния взаимодействия звеньев на конформацию отдельной изолированной полимерной цепи в разбавленном растворе, зададимся прежде всего вопросом: к чему приводят объемные взаимодействия — к набуханию клубка или, наоборот, к его сжатию? По-видимому, это зависит от температуры.

Если характерная энергия притяжения  $\epsilon$  велика по сравнению с тепловой энергией  $kT$ , то силы притяжения между звеньями играют основную роль, и макромолекула должна сжиматься относительно размеров идеального клубка. При этом она переходит в так называемое состояние полимерной глобулы. Если же  $\epsilon < kT$ , то притяжение



звеньев играет второстепенную роль. В этом случае во взаимодействии звеньев доминирует отталкивание на малых расстояниях и полимерный клубок набухает. Поскольку отталкивание при малых  $r$  связано с объемом, который исключает одно звено для расположения других звеньев, набухание клубка за счет взаимной непроницаемости звеньев называется эффектом исключенного объема, а проблема определения такого набухания — проблемой исключенного объема.

В принципе, проблема исключенного объема для изолированной полимерной цепи может быть сформулирована как чисто геометрическая задача. Действительно, траектория идеальной полимерной цепи в пространстве эквивалентна траектории броуновской частицы, совершающей случайные блуждания. Но в случае реальной полимерной цепи с исключенным объемом траектория такой цепи не может пересекать сама себя. Если сопоставить это условие с задачей о случайных блужданиях броуновской частицы, то можно сказать, что траектория полимерной цепи с исключенным объемом эквивалентна траектории гипотетической броуновской частицы, которая не может пересекать свой след. Двумерный вариант такой траектории изображен на рис. 2.6.

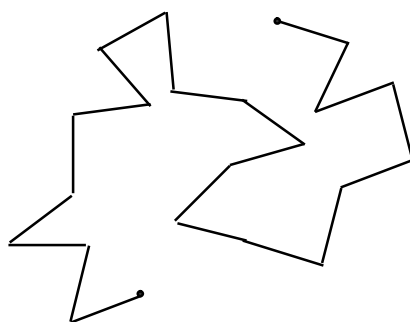


Рис. 2.6. Траектория без самопересечений

Для решения задачи о нахождении средних размеров клубка с непересекающейся траекторией можно очень эффективно использовать методы математического моделирования. Простейшая схема расчета выглядит так: с помощью датчика случайных чисел на ЭВМ вы-

бирают ориентацию последующих звеньев по отношению к исходному звену и строят траекторию цепи. Если в такой траектории встречается первое же самопересечение, его отбрасывают и по датчику случайных чисел выбирают другое направление очередного звена, которое не приводит к самопересечению цепи. И так поступают в случае всех последующих самопересечений траектории.

Результаты такого моделирования показали, что наличие исключенного объема весьма сильно меняет конформационные свойства полимерного клубка: клубки становятся более рыхлыми (разреженными), флуктуации концентрации звеньев в них усиливаются. Среднеквадратичные размеры клубка при этом увеличиваются; более того, оказывается, что зависимость величины среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы от числа звеньев в цепи изменяется. Вместо  $\langle R^2 \rangle \sim N$ , характерного для идеальной цепи, получается другая зависимость:

$$\langle R^2 \rangle \sim N^{6/5}.$$

Отметим, что, разумеется, в экспериментах по математическому моделированию нельзя получить точное значение показателя степени  $6/5$ , можно лишь утверждать, что с той или иной степенью погрешности этот показатель близок к данному значению.

Из полученного нового соотношения видно, что полимерный клубок с исключенным объемом действительно набухает относительно размеров идеального клубка, причем так называемый коэффициент набухания  $\alpha$ , определяемый соотношением

$$\alpha^2 = \langle R^2 \rangle / \langle R^2 \rangle_0,$$

увеличивается с ростом  $N$  как  $N^{1/5}$ , поскольку размер идеального полимерного клубка  $\langle R^2 \rangle_0 = Nl^2$ .

#### *Количественная теория набухания клубка с исключенным объемом*

Средний линейный размер для набухающего клубка с исключенным объемом:

$$R \sim \alpha l N^{1/2} > l N^{1/2}.$$

Следовательно, полимерный клубок занимает объем:

$$V \geq l^3 N^{3/2},$$

при этом множитель  $4\pi/3$ , как и другие числовые множители, не меняющие порядка оценок и не влияющие на функциональный вид зависимости, здесь и во всех дальнейших расчетах будем опускать.

Как уже было показано выше, полимерная цепь не заполняет собой весь объем клубка. Действительно, если собственный объем звена обозначить через  $v$ , то общий объем макромолекулы (собственный, а не занимаемый клубком) равен  $Nv$ . При  $N \gg 1$  имеем:

$$V > N^{3/2} l^3 \gg Nv.$$

Другими словами, доля объема  $\Phi$ , занятого звеньями внутри клубка, очень мала:

$$\Phi \sim Nv/V < Nv/(N^{3/2} l^3) \sim N^{-1/2} (v/l^3) \ll 1.$$

То же можно сказать и о средней концентрации звеньев внутри клубка:

$$n \sim N/V < N^{-1/2} l^{-3}.$$

На первый взгляд может показаться, что это означает, что полимерный клубок с исключенным объемом всегда идеальный: раз концентрация звеньев мала, то их столкновения редки, и их взаимодействия можно пренебречь. На самом деле это не совсем так.

Оценим грубо число одновременно происходящих столкновений звеньев в объеме полимерного клубка, считая клубок облаком независимых частиц-звеньев, распределенных в объеме  $V$ . Сделаем умозрительно мгновенную пространственную фотографию такого облака и посмотрим, сколько частиц участвовало в этот момент в столкновениях по две по три и так далее. Число двойных (или парных столкновений) можно оценить так: имеется  $N$  частиц, возле каждой с вероятностью  $\Phi$  имеется партнер, следовательно, число двойных столкновений порядка  $N\Phi$ . Аналогично число тройных столкновений порядка  $N\Phi^2$  и так далее. Число  $p$ -кратных столкновений  $Y_p$  порядка  $N\Phi^p$  или, с учетом полученного выше выражения для  $\Phi$ :

$$Y_p \sim N\Phi^{p-1} < N^{(3-p)/2} (v/a^3)^{p-1}.$$

Как видим, многократные столкновения действительно редки, т. е.  $Y_p \ll 1$  при  $p > 3$ . Даже число трехкратных столкновений в набухающем полимерном клубке может быть в лучшем случае порядка единицы на всю длинную цепь, так что эти столкновения не могут влиять существенным образом на конформацию клубка. Но число одновременно происходящих двойных столкновений оказывается порядка  $N^{1/2}$ , т. е. хотя оно и мало по сравнению с  $N$  (каждое звено сталкивается редко), но велико по сравнению с 1.

С другой стороны, как было показано выше, длинная полимерная цепь очень податлива, ее модуль упругости очень мал ( $\sim 1/N$ ). Поэтому можно ожидать (и это будет показано дальше), что именно парные столкновения (взаимодействия) звеньев приводят к существенному набуханию полимерного клубка с исключенным объемом.

При наличии взаимодействия звеньев свободная энергия полимерного клубка  $F$  включает не только энтропийное слагаемое  $-TS$  (это слагаемое является единственным для идеальной цепи), но и слагаемое  $U$  внутренней энергии взаимодействия звеньев, ответственное за набухание клубков с исключенным объемом. Количественный вклад парных столкновений во внутреннюю энергию полимерного клубка можно определить следующим образом. При малых значениях числа частиц (звеньев) в единице объема  $n$  (а выше было показано, что концентрация звеньев в клубке действительно очень мала) величина  $U$  может быть разложена в ряд по степеням  $n$ :

$$U = V k T (n^2 B + n^3 C + \dots),$$

где  $V$  — объем системы, а  $B$  и  $C$  — коэффициенты разложения, называемые вириальными коэффициентами ( $B$  — второй вириальный коэффициент,  $C$  — третий и так далее). Эти коэффициенты полностью определяются видом потенциала взаимодействия частиц  $U(r)$  и значением температуры  $T$ . Легко понять, что первое слагаемое в этом выражении описывает вклад парных столкновений (поскольку оно пропорционально  $n^2$  — вероятности такого столкновения), второе слагаемое — вклад тройных и так далее.

Итак, энергия парных взаимодействий звеньев в объеме клубка есть:

$$U = Vkn^2B,$$

где  $n \sim N/R^2$  — средняя концентрация звеньев в клубке.

*Качество растворителя,  $\theta$ -условия*

Выше мы уже отмечали, что если потенциал взаимодействия звеньев имеет вид, изображенный на рис. 2.4, то при высоких температурах (при  $\epsilon \ll kT$ ) во взаимодействии звеньев доминирует отталкивание (эффект исключенного объема), а при низких температурах ( $\epsilon \gg kT$ ) доминирует притяжение. Это означает, что при высоких температурах внутренняя энергия клубка  $U$ , а с нею и второй вириальный коэффициент  $B$  положительны, поскольку наиболее важны те значения  $r$ , где функция  $U(r) > 0$ . Наоборот, при низких температурах величины  $U$  и  $B$  должны быть отрицательны, так как наиболее важна «притягивательная» часть  $U(r)$ , где эта функция меньше нуля. Об этих двух возможностях говорят как о ситуациях соответственно хорошего и плохого растворителя. Действительно, вполне понятно, что если звенья в основном отталкиваются друг от друга в данном растворителе, то макромолекулы растворяются в нем. Наоборот, если звенья притягиваются, то макромолекулы склонны слипаться, т. е. выпадать в осадок и не растворяться.

При изменении температуры или состава растворителя качество растворителя может измениться. При этом в некоторой точке второй вириальный коэффициент обращается в нуль:  $B = 0$ . Эту точку принято называть  $\theta$ -точкой (если величина  $B$  обращается в нуль при изменении температуры  $T$ , то значение  $T$ , при котором  $B = 0$ , называется  $\theta$ -температурой). В  $\theta$ -точке притяжение и отталкивание звеньев точно компенсируются, и клубок ведет себя как идеальный. При  $T > \theta$  доминирует отталкивание между звеньями — эффект исключенного объема (область хорошего растворителя), при  $T < \theta$  — притяжение (область плохого растворителя или осадителя). Таким образом, поставленная задача о набухании полимерного клубка с исключенным объемом

есть, говоря другими словами, задача о набухании в хорошем растворителе — при  $T > \theta$ .

Можно задаться вопросом: почему возможна точная компенсация притяжения и отталкивания, почему возможны  $\theta$ -условия? Ответ таков: компенсация возможна благодаря несущественности тройных и более многочастичных столкновений звеньев в клубке. Действительно, вклад в  $U$  от этих столкновений всегда мал; что касается вклада, связанного с парными столкновениями, то он пропорционален  $V$  и, следовательно, обращается в нуль в  $\theta$ -точке. Соответственно в свободной энергии клубка при  $T = \theta$  остается лишь энтропийное слагаемое, и клубок ведет себя как идеальный.

Таким образом, существование  $\theta$ -точки, в которой взаимодействия звеньев не влияют на конформацию клубка, есть специфическое полимерное свойство, связанное с малостью концентрации звеньев в клубке ( $n \sim N^{-1/2}$ ). Для сравнения отметим, что обычный реальный газ при  $B = 0$  вовсе не становится идеальным, поскольку многократные столкновения остаются нескомпенсированными. У реального газа компенсация притяжения и отталкивания при одной определенной температуре, очевидно, вообще невозможна.

#### *Набухание полимерного клубка в хорошем растворителе*

Перейдем теперь непосредственно к решению проблемы исключенного объема для отдельной цепи, т. е. к определению коэффициента набухания  $\alpha$  полимерного клубка в области хорошего растворителя  $B > 0$ . Впервые эта величина была вычислена в работе П. Флори в 1949 году. Рассуждения Флори состояли в следующем. Основным фактором, способствующим набуханию полимерного клубка, являются отталкивательные взаимодействия звеньев в пределах клубка (парные столкновения). Фактором, препятствующим набуханию, являются силы энтропийной упругости, которые обсуждались выше; эти силы возникают из-за обеднения набора возможных конформаций при растяжении или набухании макромолекулы. Согласно Флори, равнове-

ный коэффициент набухания  $\alpha$  получается из условия баланса отталкивательных сил и сил упругости.

Оба этих фактора определяют соответствующие вклады в свободную энергию полимерного клубка, набухающего с коэффициентом набухания  $\alpha$ :

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha).$$

Отталкивательные взаимодействия звеньев задают энергию  $U(\alpha)$ :

$$U(\alpha) = Vkn^2B \sim kTR^3BN^2/R^6 \sim kTBN^{1/2}/(l^3\alpha^3).$$

Здесь использованы следующие соотношения:  $V \sim R^3$ ,  $n \sim N/R^3$ ,  $\alpha = R/R_0 = R/N^{1/2}l$  ( $R_0 \sim N^{1/2}l$  — размер идеального клубка). Здесь и в дальнейшем, как уже указывалось выше, опускаются числовые коэффициенты.

С силами упругости связана энтропия набухающего клубка  $S(\alpha)$ , которую можно оценить, пользуясь выведенной ранее формулой:

$$S(\alpha) = \text{const} - k3R^2/2Nl^2 = \text{const} - k3Nl^2\alpha^2/2Nl^2 = \text{const} - 3/2(k\alpha^2).$$

Отсюда получаем для свободной энергии  $F(\alpha)$ :

$$F(\alpha) = U(\alpha) - TS(\alpha) = \text{const} + KkTBN^{1/2}/l^3\alpha^3 + 3/2(kT\alpha),$$

где  $\text{const}$  — слагаемое, не зависящее от  $\alpha$ , а  $K$  — константа порядка единицы (не учитывавшийся выше числовой фактор).

Примерный график зависимости  $F(\alpha)$  приведен на рис. 2.7.

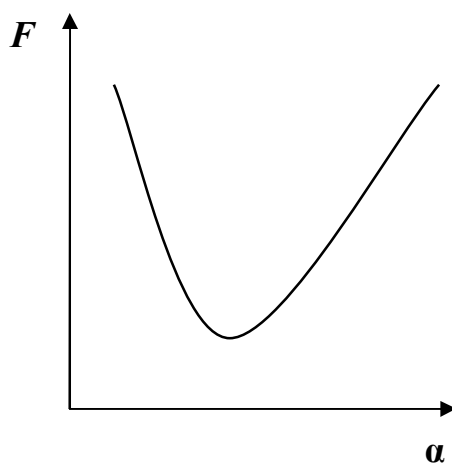


Рис. 2.7. Зависимость  $F(\alpha)$

Видно, что при определенном значении  $\alpha$  эта функция имеет минимум. Точка минимума и задает равновесное значение коэффициента набухания полимерного клубка  $\alpha$ , поскольку в состоянии равновесия свободная энергия системы должна принимать наименьшее возможное значение.

Приравняв нулю первую производную по  $\alpha$ , получим:

$$F'(\alpha) = -3KkTN^{1/2}B/l^3\alpha^4 + 3kT\alpha = 0.$$

Отсюда:

$$\alpha^5 = KBN^{1/2}/l^3, \text{ т. е. } \alpha \sim (N^{1/2}B/l^3)^{1/5}.$$

В последней формуле мы опять опустили числовой фактор  $K$ , так как он все равно не может быть точно определен в рамках изложенной весьма приближенно теории Флори. Эта теория претендует только на определение показателя степени в формуле зависимости размеров клубка от числа звеньев в составе макромолекулы. В результате получаем:

$$R \sim \alpha R_0 \sim \alpha N^{1/2}l \sim lN^{3/5}(B/l^3)^{1/5}.$$

Это соотношение полностью согласуется с приведенным выше результатом, полученным в экспериментах по математическому моделированию на ЭВМ полимерных цепей с исключенным объемом.

Итак, для цепи с исключенным объемом средний размер клубка  $R$  оказывается пропорциональным не  $N^{1/2}$ , как для идеальной цепи, а  $N^{3/5}$ . Следовательно, как и ожидалось, несмотря на чрезвычайную рыхлость клубка и малую вероятность столкновений, эффект исключенного объема очень велик: при  $N \rightarrow \infty$  коэффициент набухания неограниченно возрастает.

### 2.2.2. Клубки и глобулы. Переход клубок – глобула

Выше мы подробно рассмотрели проблему исключенного объема, т. е. вопрос о набухании клубка за счет отталкивания звеньев, имеющих собственный объем. Оказалось, что отталкивание доминирует во взаимодействии звеньев в случае так называемого хорошего растворителя. Качество растворителя может ухудшаться, например, при добавлении в раствор осадителя или изменении температуры.



Можно попытаться выяснить, что будет происходить с клубком при переходе через  $\theta$ -точку, когда в парном взаимодействии звеньев начинает превалировать притяжение, т. е. сталкивающиеся попарно звенья как бы слипаются.

Ясно, что когда притяжение звеньев станет достаточно сильным, в макромолекуле должен произойти переход типа газ – жидкость: участки полимерной цепи «сконденсируются сами на себя», и вместо весьма разреженного полимерного клубка возникнет плотная сконденсированная «капля» — полимерная глобула. На рис. 2.8 приведены типичные конформации полимерной глобулы и клубка с исключенным объемом, полученные при моделировании макромолекулы на ЭВМ.

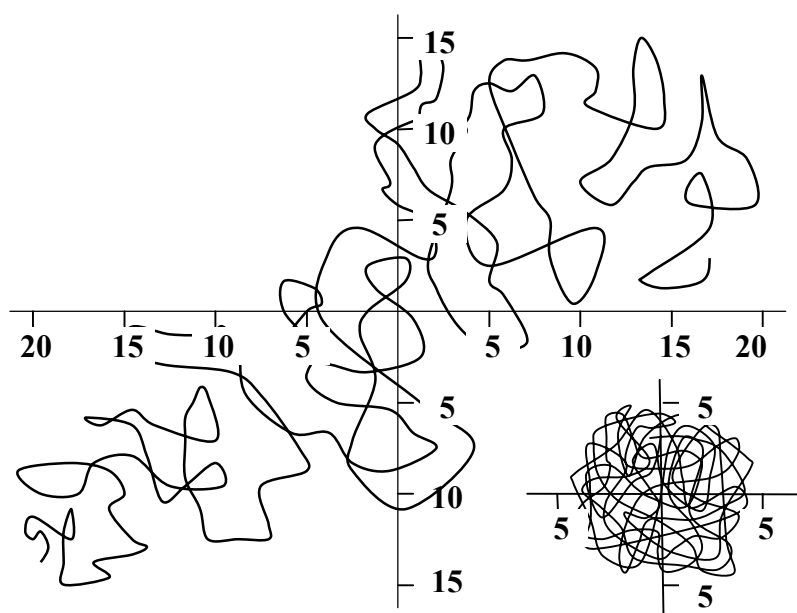


Рис. 2.8. Типичная конформация полимерной глобулы (в правом нижнем углу) и клубка с исключенным объемом

Интерес к полимерным глобулам и переходам клубок – глобула был первоначально вызван потребностями молекулярной биофизики, поскольку макромолекулы белков-ферментов обычно существуют в живой клетке в виде плотных глобул. При нагревании или изменении состава растворителя, в котором находятся белки, они могут денату-

рировать — резко терять свою биохимическую активность. Денатурация белков является, как правило, весьма резким кооперативным конформационным переходом с выраженным тепловым эффектом. Считалось, что изучение перехода клубок – глобула поможет понять механизм денатурации белков.

Впоследствии выяснилось, однако, что нельзя провести однозначного соответствия между переходом клубок – глобула и денатурацией белков. Вместе с тем оказалось, что сам по себе переход клубок – глобула весьма своеобразен и необычен, и это стимулировало незатухающий интерес к изучению его проявлений в самых разных полимерных системах. Сегодня известно, что глобулярные состояния встречаются очень часто не только у белков, но и во многих других системах — от ДНК до макроскопических полимерных сеток. Соответственно, многие распространенные явления в физике полимеров — от образования компактной формы ДНК до коллапса полимерных сеток — могут быть описаны как переходы типа клубок – глобула.

Перейдем теперь к количественному описанию этого перехода в отдельной макромолекуле.

### *Свободная энергия глобулы*

В последующем анализе будем использовать упрощенный подход, аналогичный методу Флори, примененному при вычислении набухания полимерного клубка с исключенным объемом. Напомним, что в этом методе свободная энергия клубка, разбухающего в  $\alpha$  раз относительно размеров идеального клубка,  $F(\alpha)$ , представляется в виде суммы двух слагаемых: свободной энергии (энтропийной ее части)  $U_s = -TS(\alpha)$  упругого растяжения клубка в  $\alpha$  раз и энергии  $U(\alpha)$ , описывающей взаимодействие звеньев в клубке. После этого равновесное значение коэффициента набухания клубка  $\alpha$  определяется из условия минимума функции  $F(\alpha)$ . Ясно, что такое разделение можно провести при рассмотрении не только набухания полимерного клубка ( $\alpha > 1$ ), но и его сжатия ( $\alpha < 1$ ), т. е. при рассмотрении перехода к глобулярной конформации в плохом растворителе.

Итак, запишем свободную энергию полимерного клубка с коэффициентом набухания  $\alpha$  в виде:

$$F(\alpha) = U_s(\alpha) + U(\alpha).$$

Если мы хотим описать не только область набухания ( $\alpha > 1$ ), но и область глобулизации ( $\alpha < 1$ ), то оба слагаемых в этом выражении должны быть несколько модифицированы по сравнению с выражениями, использовавшимися выше.

### *Энергия взаимодействия звеньев*

Начнем с энергии  $U(\alpha)$ . Ранее мы учитывали только парные взаимодействия, которые описываются вторым вириальным коэффициентом  $B$ . Так можно было поступать из-за малости средней концентрации звеньев в идеальном (и тем более в набухшем) клубке. Но при сжатии макромолекулы (т. е. при  $\alpha < 1$ ) концентрация звеньев возрастает, и могут стать существенными не только парные, но и многозвенные (многочастичные) контакты. Поэтому в разложении  $U$  по степеням  $n$ , вообще говоря, нельзя ограничиваться первым членом. В нашем рассмотрении перехода клубок – глобула мы учтем первые два слагаемых этого разложения, т. е. запишем свободную энергию взаимодействия звеньев в макромолекуле в виде:

$$U(\alpha) \sim V k T (B n^2 + C n^3) \sim R^3 k T (B (N/R^3)^2 + C (N/R^3)^3) \sim k T (B N^{1/2} / (\alpha^3 l^3) + C / (l^6 \alpha^6)),$$

где  $R \sim \alpha N^{1/2} l$  — пространственный размер макромолекулы,  $C$  — третий вириальный коэффициент, характеризующий тройные столкновения звеньев. В этой формуле по-прежнему опущены все числовые коэффициенты порядка единицы. Подробный анализ показывает, что учет только парных и тройных взаимодействий вполне достаточен для правильного описания перехода клубок – глобула. Учет следующих слагаемых в принципе нужен для описания плотной глобулы, но, как мы увидим, перед переходом к клубку глобула существенно набухает, так что в области самого перехода она является довольно разреженной.

Обсудим еще, каковы должны быть знаки у двух слагаемых в нашем выражении для свободной энергии в области перехода клубок – глобула. Поскольку этот переход происходит в плохом растворителе (т. е. ниже  $\theta$ -температуры), то второй вириальный коэффициент  $B < 0$ , т. е. парные взаимодействия отвечают притяжению. Что же касается третьего вириального коэффициента  $C$ , то в области перехода, как правило,  $C > 0$ , т. е. при тройных столкновениях звеньев доминируют силы отталкивания. Вообще, чем выше кратность столкновений (взаимодействий), тем шире область условий, при которых они приводят к эффективному отталкиванию. Факт этот можно грубо пояснить так: если частица (звено, молекула, атом) взаимодействует с  $m$ -частичным комком, то исключенный для нее объем  $\sim m$ , а притяжение имеет место только в поверхностном слое объемом  $\sim m^{2/3}$ , поэтому при достаточно большом  $m$  всегда доминирует отталкивание. Это, впрочем, и понятно — в противном случае любое вещество не могло бы быть устойчивым и неудержимо сжималось бы. Итак, энергия  $U(\alpha)$  может быть записана в вышеприведенном виде, причем в интересующем нас случае  $B < 0$ ,  $C > 0$ .

### *Энтропийный вклад*

Рассмотрим теперь энтропийный вклад в свободную энергию  $U_s(\alpha)$ . Для случая набухания клубка ( $\alpha > 1$ ) этот вклад дается формулой, приводившейся выше:

$$U_s(R) = -kT(3R^2/2Nl^2) + const.$$

Однако эта формула неприменима при  $\alpha < 1$ . Действительно, данное выражение — это свободная энергия клубка, концы которого поддерживаются на расстоянии  $R \sim \alpha l N^{1/2}$  друг от друга. Но в случае сжатия полимерного клубка ( $\alpha < 1$ ) недостаточно, чтобы концы цепи находились на расстоянии  $\sim R$  друг от друга, надо еще, чтобы вся цепь умещалась в области размером  $\sim R$  (рис. 2.9).

Поэтому вышеприведенное соотношение, качественно правильно описывая энтропийные потери при набухании клубка, существенно занижает их для случая  $\alpha < 1$ .

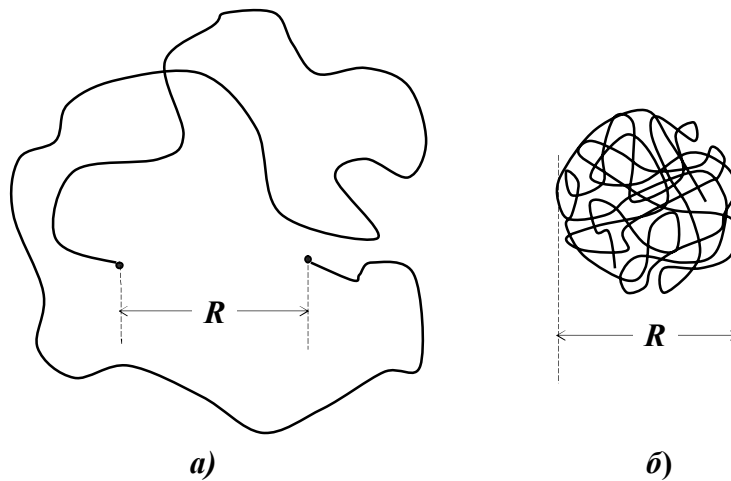


Рис. 2.9. *a)* идеальная макромолекула, у которой концы находятся на малом расстоянии  $R$  друг от друга; *б)* цепь, всесторонне сжатая до размеров  $\sim R$

Чтобы найти правильную оценку для  $U_s(\alpha)$  при  $\alpha < 1$ , нужно учесть, что согласно основной формуле Больцмана энтропия и, в частности, потери энтропии при сжатии цепочки не зависят от причины сжатия. Поэтому мы оценим  $U_s(\alpha)$  не для реальной цепочки с притягивающимися звеньями, а для идеальной цепочки с невзаимодействующими звеньями, но сжатой в микрополости размером  $R = \alpha a N^{1/2}$ .

Рассмотрим для этого какое-либо звено цепочки, находящееся в данный момент не около стенки полости: участок цепи вблизи этого звена «не чувствует» ни стенок полости (они далеко), ни присутствия других участков цепи (цепь идеальна), поэтому ведет себя как простой гауссов клубок, и характерный размер такого  $g$ -звенного участка  $lg^{1/2}$ . Конечно, это справедливо только при  $lg^{1/2} < R$ , т. е. при  $g < g^* \sim (R/l)^2$ . Звенья внутри  $g$ -звенного участка могут иметь любую конформацию, и, следовательно, никакого вклада в потерю энтропии (т. е. в потерю числа доступных конформаций) не дают. В то же время концы этих участков находятся вблизи стенок, для них запрещены конформации с выходом из полости, поэтому каждый из них теряет энтропию порядка единицы (ведь если число конформаций данного звена  $W$  уменьшается вдвое, то энтропия уменьшается на величину

$k \ln 2 \approx 0,76k$ ). Так как число  $g^*$ -звенных участков в  $N$ -звенной цепи порядка  $N/g^*$ , то общая потеря энтропии дается соотношением:

$$U_s(\alpha) = -TS(\alpha) \sim kTN/g^* \sim kTN\alpha^2/R^2 \sim kT/\alpha^2.$$

Вспомним также, что при набухании полимерного клубка, т. е. при  $\alpha > 1$ , мы получали:

$$U_s(\alpha) \sim kT\alpha^2.$$

Здесь опущены постоянное слагаемое и числовой множитель, поскольку они не влияют на качественный результат.

Итак, известно, как выглядит функция  $U_s(\alpha)$  при  $\alpha \ll 1$  и при  $\alpha > 1$ . Чтобы написать выражение, которое было бы верно и в промежуточной области  $\alpha \sim 1$ , можно использовать для получения качественного результата простейшую интерполяционную формулу:

$$U_s(\alpha) \sim kT(\alpha^2 + \alpha^{-2}).$$

Это выражение верно при  $\alpha \ll 1$  и при  $\alpha > 1$  и дает правильный по порядку величины результат при  $\alpha \sim 1$ . Кроме того, следует отметить, что функция  $U_s(\alpha)$  имеет минимальное значение при  $\alpha = 1$ . Это соответствует тому, что когда  $F = U_s(\alpha)$  (т. е. в отсутствие объемных взаимодействий,  $U(\alpha) \equiv 0$ ), клубок принимает идеальные размеры,  $\alpha = 1$ , как и должно быть.

### *Коэффициент набухания $\alpha$*

Таким образом, с учетом всего вышесказанного, можно записать для свободной энергии  $F(\alpha)$  макромолекулы размера  $R = \alpha N^{1/2}l$  с объемными взаимодействиями следующее выражение:

$$F(\alpha) = kT(\alpha^2 + \alpha^{-2}) + kTBN^{1/2}/(l^3\alpha^3) + kTC/(l^6\alpha^6).$$

В этой формуле опять опущены все числовые коэффициенты порядка единицы, которые должны стоять перед каждым из трех слагаемых. Эта формула качественно справедлива как при  $\alpha > 1$ , т. е. в области набухания полимерного клубка, так и при  $\alpha < 1$ , т. е. в области перехода клубок – глобула. Следующий шаг должен состоять в минимизации этого выражения по  $\alpha$ : из условия минимума  $\partial F(\alpha)/\partial \alpha = 0$

определяется равновесное значение  $\alpha$ . Вычислив производную, получим для определения равновесного значения  $\alpha$  уравнение:

$$\alpha^5 - \alpha = x + y\alpha^{-3}, \quad (2.1)$$

где  $x \equiv K_1BN^{1/2}/l^3$ ,  $y \equiv K_2C/l^6$ ,  $K_1$  и  $K_2$  — числовые константы порядка единицы. Это уравнение задает размер клубка  $R = \alpha N^{1/2}l$  как функцию двух характерных параметров  $x$  и  $y$ . Вычисленные согласно этому уравнению зависимости  $\alpha(x)$  при различных значениях  $y$  приведены на рис. 2.10.

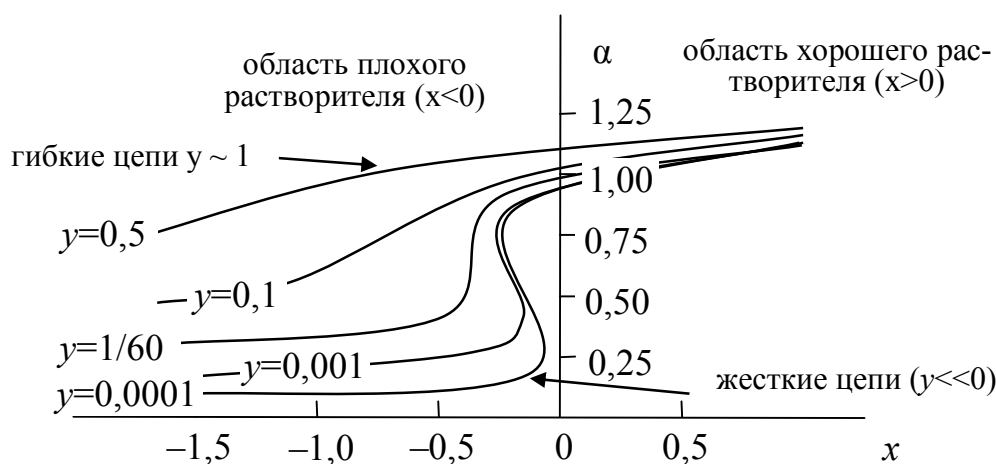


Рис. 2.10. Зависимость  $\alpha(x)$ , задаваемая соотношением (2.1) при различных значениях  $y$

Чтобы получить кривые на рис. 2.10, проще строить не функцию  $\alpha(x)$ , а обратную функцию  $x(\alpha)$ ; при данных значениях  $y$  и  $\alpha$  величина  $x$  задается данным уравнением вполне однозначно.

Проанализируем, от каких физических характеристик зависят параметры  $x$  и  $y$ . Знак параметра  $x$  определяется знаком второго вириального коэффициента взаимодействия звеньев  $B$ . В хороших растворителях  $B > 0$ ,  $x > 0$ ; в  $\theta$ -точке  $B = 0$ ,  $x = 0$ ; в плохих растворителях (осадителях)  $B < 0$ ,  $x < 0$ .

Что касается параметра  $x$ , то вполне хорошим растворителям (т. е. когда коэффициент  $B$  не имеет никакой специальной малости) отвечают значения  $x$ , намного превышающие единицу ( $x \gg 1$ ). Действительно,  $x \sim N^{1/2}$ ,  $N \gg 1$ . Следовательно, если  $|x| \sim 1$ , то это означает, что мы находимся достаточно близко к  $\theta$ -точке. Из изложенного мож-

но сделать вывод, что параметр  $x$  непосредственно связан с качеством растворителя: изменение  $x$  от  $-\infty$  до  $+\infty$  означает изменение качества растворителя от вполне плохого ( $|x| \gg 1, x < 0$ ) к умеренно (слабо) плохому ( $|x| \sim 1, x < 0$ ), затем к  $\theta$ -растворителю ( $x=0$ ). Далее, при  $x \sim 1, x > 0$  имеем дело с хорошим растворителем, а при дальнейшем повышении  $x$  с вполне хорошим. Изменение качества растворителя, как это уже указывалось выше, может происходить и при изменении температуры, поэтому параметр  $x$  можно также считать связанным с температурой. Области  $x < 0$  отвечает температура  $T < \theta$ , а области  $x > 0$  — температура  $T > \theta$ . Таким образом,  $x$  является монотонно возрастающей функцией температуры. Соответственно, функцию  $\alpha(x)$ , изображенную на рис. 2.10, можно трактовать как зависимость коэффициента набухания макромолекулы от температуры или качества растворителя.

Как видно из рис. 2.10, основные характерные изменения происходят с функцией  $\alpha(x)$  при  $|x| \sim 1$ , т. е. вблизи  $\theta$ -температуры. В этой области, как правило, параметр  $y = K_2 C / l^6$  изменяется слабо и его можно положить равным некоторой постоянной величине (как это и сделано на рисунке). Эта величина зависит, разумеется, от третьего вириального коэффициента взаимодействия звеньев  $C$ , т. е. от конкретной атомной структуры полимерной цепи. Исследование коэффициента  $C$  для звеньев различного типа показало, что для гибких полимерных цепей (когда длина куновского сегмента  $l$  того же порядка, что и характерная толщина цепи  $d$ )  $C \sim l^6$ , т. е.  $y \sim 1$ . Для жестких же цепей ( $d \ll l$ )  $C \ll l^6$ , т. е.  $y \ll 1$ . Это означает, что чем выше жесткость цепи, тем меньше параметр  $y$ . Таким образом, различные кривые на рис. 2.10 соответствуют различным жесткостям полимерной цепи.

Из рис. 2.10 видно, что в зависимости от жесткости полимерной цепи функция  $\alpha(x)$  может быть двух качественно различных типов. При  $y > y_{кр} = 1/60$  (т. е. для достаточно гибких цепей) величина  $\alpha$  всюду монотонно возрастает с ростом  $x$ , хотя скорость этого возрастания разная: относительно медленные изменения при  $|x| \gg 1, x < 0$  и при  $x > 0$



и более резкий подъем вверх функции  $\alpha(x)$  при  $|x| \sim 1$ ,  $x < 0$ , т. е. несколько ниже  $\theta$ -температуры.

Если же  $y < y_{кр}$ , то в области чуть ниже  $\theta$ -температуры образуется характерная петля, похожая на те, которые имеются на изотермах газа Ван-дер-Ваальса, т. е. функция  $\alpha(x)$  становится неоднозначной: одному значению  $x$  соответствуют сразу три значения  $\alpha$ . Это означает, что в этой области функция  $F(\alpha)$  имеет сразу три экстремума — два локальных минимума и один максимум (рис. 2.11).

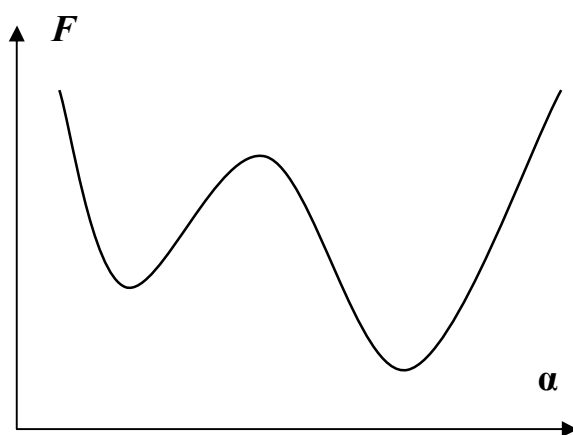


Рис. 2.11. Зависимость  $F(\alpha)$  для случая, когда функция  $\alpha(x)$  неоднозначна

Интересующие нас локальные минимумы свободной энергии отвечают наибольшему и наименьшему из трех значений  $\alpha$ , получающихся при данном  $x$ . Сравним значения  $F$  в локальных минимумах и выделим минимум, соответствующий абсолютно минимальному значению свободной энергии — он и будет определять равновесный коэффициент набухания  $\alpha$ .

Результат этой операции представлен на рис. 2.12.

Видно, что при значениях  $x$ , меньших некоторого критического  $x_{кр}$ , равновесный коэффициент набухания отвечает одной из ветвей «петли», затем происходит мгновенный перескок на другую ветвь. Таким образом, при наличии «петли» (т. е. при  $y < y_{кр}$ , что соответствует достаточно жесткой полимерной цепи) конформационные изменения макромолекулы при понижении температуры ниже  $\theta$ -точки со-

проводятся скачком ее размеров; этот скачок тем более выражен, чем меньше значение параметра  $y$ .

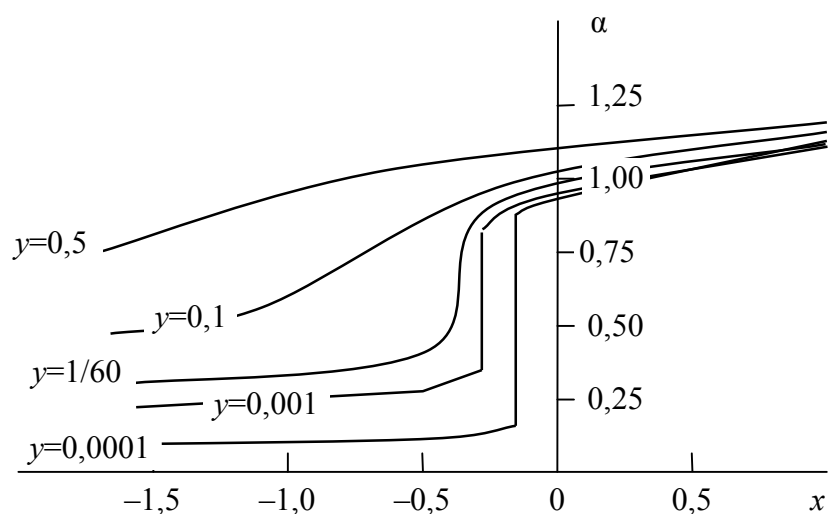


Рис. 2.12. Зависимости  $\alpha(x)$ , изображенные на рис. 2.10, с учетом отбора решений, отвечающих минимальной свободной энергии

### *Переход клубок – глобула*

Рассмотрим несколько более подробно задаваемую уравнением (2.1) зависимость  $\alpha(x)$  при  $y < y_{кр}$ . При  $x > 0$  (в области хорошего растворителя) эта зависимость качественно правильно описывает набухание полимерного клубка с исключенным объемом. При этом  $\alpha > 1$ , и можно пренебречь вторыми слагаемыми в правой и левой частях уравнения (2.1); тогда получим:

$$\alpha \sim (BN^{1/2}/l^3)^{1/5}, \text{ т. е. } R \sim \alpha l N^{1/2} \sim l N^{3/5} (B/l^3)^{1/5},$$

в полном соответствии с полученным ранее результатом для размеров клубка с исключенным объемом.

Обратимся теперь к области  $x < 0$ . Анализ уравнения (2.1) показывает, что при  $x > x_{кр}$ , т. е. при температурах, превышающих ту, при которой происходит скачок размеров макромолекулы, величина  $\alpha$  близка к единице, т. е. макромолекула принимает конформацию идеального гауссова клубка, практически не возмущенного объемными взаимодействиями. Если же  $x < x_{кр}$  (нижняя ветвь петли), то, как правило, равновесный коэффициент набухания оказывается настолько ма-

лым ( $\alpha \ll 1$ ), т. е. макромолекула настолько сжимается силами притяжения звеньев относительно размеров идеального клубка, что слагаемые в левой части уравнения (2.1) оказываются намного меньше тех, которые стоят в правой части. Вспомнив происхождение этих слагаемых (нужно сравнить выражения для  $U(\alpha)$  и для  $U_s(\alpha)$ ), можно сделать вывод, что при  $x < x_{кр}$  энтропийный вклад в свободную энергию несущественен, и равновесный размер макромолекулы определяется исключительно свободной энергией взаимодействия звеньев  $U(\alpha)$ . Пренебрегая в уравнении (2.1) слагаемыми в левой части, получим для этого случая:

$$\alpha \sim C^{1/3}/((-B)^{1/3}N^{1/6}l).$$

Отметим, что при  $x < x_{кр} < 0$  второй вириальный коэффициент  $B$  отвечает притяжению звеньев, т. е. отрицателен, поэтому  $\alpha$  положителен. Соответственно равновесный размер макромолекулы при  $x < x_{кр}$  есть:

$$R \sim \alpha N^{1/2}l \sim (C/(-B))^{1/3}N^{1/3}.$$

При этом концентрация звеньев  $n$  внутри области, занятой макромолекулой, равна:

$$n \sim N/R^3 \sim (-B)/C.$$

Из двух последних равенств можно заключить, что при  $x < x_{кр}$  конформация макромолекулы существенно отличается от типичной конформации полимерного клубка. Концентрация звеньев в ней не имеет никакой малости по параметру  $N$ , размер макромолекулы  $R$  растет пропорционально  $N^{1/3}$  (тогда как для идеального клубка  $R \sim N^{1/2}$ , для клубка с исключенным объемом  $R \sim N^{3/5}$ ). Эти свойства аналогичны тем, которые имеет жидкая капля постоянной плотности. Поэтому естественно предположить (и это оказывается действительно так), что конформация макромолекулы при  $x < x_{кр}$  — это конденсированная глобулярная конформация макромолекулы, типа изображенной на одном из приводившихся выше рисунков.

Следует еще раз подчеркнуть, что клубок и глобула — это два различных фазовых состояния полимерной цепи. Для клубка свойст-

венны большие флуктуации его размера, имеющие порядок самого размера, тогда как глобула — слабо флуктуирующая система, изменения ее размера вследствие теплового движения звеньев много меньше размера глобулы. Звенья цепи распределены по объему клубка равномерно, причем плотность звеньев уменьшается с ростом их числа. Глобула обладает более плотным ядром и так называемой опушкой, то есть плотность звеньев меняется вдоль диаметра глобулы. Переходу глобула-клубок предшествует так называемое предпереходное разбухание, в течение которого происходит постепенный переход звеньев из ядра в опушку. Резкость этого перехода, естественно, зависит от собственной жесткости полимерной цепи, что уже обсуждалось выше. Необходимо также отметить, что экспериментальное наблюдение перехода глобула – клубок затрудняется тенденцией макромолекул к агрегации и выпадению в осадок. Поэтому для успешного наблюдения перехода нужно использовать растворы с очень низкой концентрацией полимера, по крайней мере на 1–2 порядка ниже граничной концентрации  $\hat{c}$ .

## **2.3. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

### **2.3.1. Теории растворов полимеров**

При образовании раствора полимера относительная свобода изменения конформаций макромолекул и их расположения в пространстве повышается, т. е. энтропия системы возрастает. При этом общее изменение энтропии смешения значительно выше, чем в растворах низкомолекулярных соединений. Именно этот факт определяет неидеальность растворов полимеров, что ярче всего проявляется в отклонениях от законов Рауля и Вант-Гоффа. Неидеальность растворов полимеров впервые была количественно объяснена на основе статистических соображений в *классической теории Флори–Хаггинса*.

Термодинамическая теория разбавленных растворов полимеров разработана П. Дж. Флори и М. Л. Хаггинсом в 40-х гг. XX в. на основе решеточной (квазикристаллической) модели регулярного рас-

творя. В регулярном растворе, как и в идеальном, распределение молекул хаотичное, однако тепловой эффект его образования в отличие от идеального не равен нулю. Раствор моделируется квазирешеткой, каждая из ячеек которой может быть заполнена либо молекулой растворителя, либо сегментом макромолекулы. Самопроизвольное смешение компонентов возможно при уменьшении свободной энергии системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Энтальпия растворения высокомолекулярных соединений рассчитывается аналогично энтальпии образования растворов низкомолекулярных соединений. При допущении отсутствия объемного эффекта растворения можно считать, что энтальпия растворения равна изменению энергии межмолекулярного взаимодействия, называемому в этом случае энергией взаимообмена. Если в избытке вещества А (компонент 1) растворяется 1 моль вещества В (компонент 2), то

$$\Delta H = z ( e_{11}/2 + e_{22}/2 - e_{12} ) = z\Delta e,$$

где  $z$  — число контактов между разными молекулами;  $e_{11}$ ,  $e_{22}$ ,  $e_{12}$  — энергии одного контакта между одинаковыми и разными молекулами. Эти энергии численно равны энергиям, необходимым для разделения 1 моль пар  $A-A$ ,  $B-B$  и  $A-B$ . Величина  $z$  не поддается расчету, поскольку она зависит от координационного числа  $\nu$ , равного числу контактов одной молекулы или сегмента с окружающими ее частицами. Поэтому Флори и Хаггинсом был введен полуэмпирический энергетический параметр  $\chi$ , называемый коэффициентом взаимодействия:

$$\chi = \nu\Delta e/kT.$$

Параметр  $\chi$  характеризует энергию взаимодействия одной молекулы растворителя, отнесенную к тепловой энергии. Из решеточной модели полимерного раствора следует, что

$$\Delta H = kT\chi n_1\phi_2,$$

где  $n_1$  — число молекул растворителя,  $\phi_2$  — объемная доля полимера в растворе.

Для малополярных веществ тепловые эффекты смешения связаны с их молярными теплотами испарения или сублимации  $L_1$  и  $L_2$ , что закономерно, поскольку  $L_1 \sim e_{11}$  и  $L_2 \sim e_{22}$ . Для таких систем при допущении, что  $e_{12} = \sqrt{e_{11}e_{22}}$ , получено:

$$\Delta H = n_1\varphi_2V_1[(L_1/V_1)^{1/2} - (L_2/V_2)^{1/2}],$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — молярные объемы компонентов. Отношение  $(L_i/V_i)$  называется плотностью энергии когезии, а квадратный корень из этого отношения — параметром растворимости. Параметры растворимости полимеров определяются косвенным образом, поскольку высокомолекулярные соединения нелетучи. Как правило, изучают набухание сшитого полимера в различных растворителях, и за величину параметра растворимости полимера принимают значение параметра растворимости такого растворителя, в котором степень набухания данного полимера максимальна. Параметр растворимости является единственной характеристикой, с помощью которой можно определить круг возможных растворителей для полимера. Причем чем ближе по величине параметры растворимости высокомолекулярного соединения и растворителя, тем выше вероятность образования раствора.

Тепловой эффект растворения определяется величиной и знаком энергии обмена. Для малополярных веществ

$$e_{12} \leq (e_{11} + e_{22})/2,$$

поэтому смешение таких веществ атермично ( $\Delta H = 0$ ) или эндотермично ( $\Delta H > 0$ ).

Растворение полярных веществ, как правило, является экзотермическим процессом ( $\Delta H < 0$ ), поскольку в этом случае между компонентами А и В вследствие взаимодействия возникают слабые связи, например, водородные, и  $e_{12} > (e_{11} + e_{22})/2$ .

Энтродия растворов даже в идеальных системах не является аддитивной величиной. В противном случае эндотермический процесс растворения был бы невозможен из-за того, что  $\Delta G > 0$ . Однако существует множество экспериментальных данных, свидетельствующих о возможности эндотермического растворения (табл. 2.1).

Таблица 2.1

**Энтальпии растворения некоторых полимеров**

Полимер	Растворитель	$\Delta H$ , Дж/г
Натуральный каучук	бензол	5,71
	бензин	0,42
	хлороформ	-12,60
Поливиниловый спирт	этанол	9,66
	вода	-8,53
Полистирол	толуол	-18,14
	ацетон	-9,87
	этилацетат	-13,68
Поливинилацетат	этилацетат	0,00
	ацетон	-0,46
Полиметилметакрилат	метилизобутират	0,00
	дихлорэтан	-50,40
Целлюлоза	вода	-42,00

Приращение энтропии сверх аддитивного значения называют конфигурационной или комбинаториальной энтропией смешения и обозначают  $S_K$ . Такое дополнительное приращение энтропии обусловлено тем, что в растворах может реализовываться множество энергетически эквивалентных перестановок разных молекул. Это приводит к возрастанию термодинамической вероятности  $W$  всей системы и к дополнительному увеличению ее энтропии согласно формуле Больцмана ( $S = k \ln W$ ). Расчеты на основе простейшей решеточной модели приводят к следующему выражению для конфигурационной энтропии идеальной смеси низкомолекулярных соединений:

$$\Delta S_K = -k(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2), \quad (2.2)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — число молекул компонентов 1 и 2,  $N_1$  и  $N_2$  — их мольные доли,  $k$  — константа Больцмана.

Выражение для конфигурационной энтропии растворов высокомолекулярных соединений было получено Флори и Хаггинсом (1942 г.):

$$\Delta S_K = -k(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2), \quad (2.3)$$

Сопоставление уравнений (2.2) и (2.3) позволяет понять, что конфигурационная энтропия растворов высокомолекулярных соединений значительно выше, чем растворов низкомолекулярных соединений, поскольку при малом числе молекул полимера  $n_2$  объемная доля полимера  $\varphi_2$  может быть велика. Большие значения  $\Delta S_K$  для растворов высокомолекулярных соединений объясняются тем, что при переходе макромолекул в раствор возникает самопроизвольная диффузия или микроброуновское движение их сегментов. Это приводит к появлению возможности самопроизвольной смены конформаций (в твердом полимере конформации в отсутствие внешних воздействий как бы заморожены) и, следовательно, к увеличению энтропийного вклада в свободную энергию. Аномально высокие значения конфигурационной энтропии растворов высокомолекулярных соединений являются основной причиной отклонения этих растворов от идеальности.

Имея выражения для энтальпии и энтропии растворения, можно записать выражение для свободной энергии Гиббса процесса растворения и далее, дифференцируя его, получить выражение для изменения химического потенциала растворителя:

$$\frac{\partial G}{\partial n_1} = \Delta \mu_1.$$

Величина изменения химического потенциала растворителя важна, поскольку связана с экспериментально измеряемыми свойствами растворов. Напомним, что уравнение, связывающее значения термодинамических функций системы с ее параметрами и свойствами в равновесном состоянии, называется уравнением состояния. Для теории растворов высокомолекулярных соединений наиболее интересно уравнение состояния, включающее осмотическое давление, поскольку



это уравнение легко экспериментально проверить. Уравнение состояния получается из известного выражения для осмотического давления

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{V_1}.$$

Выполним разложение приведенного осмотического давления по степеням концентрации

$$\pi/c = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots).$$

Коэффициенты этого разложения называются вириальными. При малых значениях концентрации можно ограничиться первыми членами ряда с коэффициентами  $A_1$  и  $A_2$ . Первый вириальный коэффициент оказывается равным  $1/M_2$ . Конечное уравнение имеет вид

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M_2} + A_2c\right),$$

где  $A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2^2}\left(\frac{1}{2} - \chi\right)$ ,  $c$  — концентрация раствора,  $\pi/c$  — приведенное осмотическое давление,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности растворителя и полимера соответственно,  $M_1$  и  $M_2$  — их молекулярные массы.

Второй вириальный коэффициент  $A_2$  является важнейшей термодинамической характеристикой полимерных растворов, поскольку он связан с параметром взаимодействия  $\chi$ . Экспериментально значения второго вириального коэффициента и параметра взаимодействия определяются из линейной зависимости приведенного осмотического давления от концентрации раствора.

По отношению к полимеру растворители могут быть охарактеризованы следующим образом:

$A_2 = 0, \chi = 1/2$  — идеальный растворитель;

$A_2 > 0, \chi < 1/2$  — хороший растворитель;

$A_2 < 0, \chi > 1/2$  — плохой растворитель.

С уменьшением  $\chi$  термодинамическое качество растворителя возрастает, причем для очень хороших растворителей параметр  $\chi$  может быть отрицательным, а для весьма плохих растворителей он может превышать единицу.

Следует заметить, что идеальный растворитель — это так называемый  $\theta$ -растворитель, в котором макромолекулярные клубки приобретают невозмущенные размеры. Важно, что полимерный раствор становится идеальным лишь в одной точке — при  $\theta$ -температуре. Согласно определению П. Флори при  $\theta$ -температуре  $T_\theta \Delta G = 0$  и, следовательно,

$$T_\theta = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

При  $\theta$ -температуре  $\pi = RTc$ , то есть применимо уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления идеального раствора.

Теория Флори–Хаггинса была полностью подтверждена в работах по растворам натурального каучука в углеводородах. Было установлено, что энтропия растворения натурального каучука в бензоле существенно больше идеальной и практически совпадает с вычисленной по формуле (2.3). Как и следует из теории, величина параметра  $\chi$  для растворов натурального каучука в неполярных растворителях не зависит от концентрации.

При описании свойств растворов полярных полимеров теория Флори–Хаггинса встречает затруднения. Это естественно, поскольку модель регулярного раствора, использованная при построении этой теории, предусматривает лишь атермическое и эндотермическое растворение. Кроме того, в рамках этой теории нельзя установить связь между значением второго вириального коэффициента и молекулярными характеристиками полимера (гибкостью), т. е. не учитываются особенности конкретных полимеров. Но, несмотря на эти недостатки, теория Флори–Хаггинса по праву считается классической. Основная ценность этой теории состоит в том, что она позволяет понять природу растворения высокомолекулярных соединений, в частности, значение энтропийного фактора.

Впоследствии теория Флори была усовершенствована. В рамках усовершенствованной теории Флори решеточная модель раствора уже не используется. Большие энтропии смешения при образовании рас-

творца объясняются объемными эффектами при растворении, а параметр взаимодействия разбивается на два слагаемых — энтропийное и энтальпийное. Они, в свою очередь, оказываются зависящими от молекулярных особенностей компонентов раствора. Значение энтропии смешения получается меньше, чем в классической теории, и качественно хорошо согласуется с экспериментальными данными для большого количества полимеров.

Примечательно, что при анализе поведения полимерного клубка в растворе методами статистической физики (раздел 2.2.3) также было показано существование температуры, при которой коэффициент набухания клубка равен единице, то есть клубок принимает невозмущенные размеры, или температуры Флори. Медленный рост коэффициента набухания с увеличением молекулярной массы полимера также показан различными методами.

Итак, размер реального полимерного клубка в растворе определяется комбинацией ближнего действия (сводящегося к жесткости цепи) и дальнего действия. В  $\theta$ -точке дальнее действие можно не учитывать. Статистика набухших клубков — не гауссова, к отклонениям от нее приводит повышенная жесткость при набухании или возникновение элементов вторичной структуры (например, спиральной), когда усиливается кооперативность движений (корреляция звеньев).

### **2.3.2. Фазовые равновесия в растворах полимеров**

Большинство полимеров неограниченно растворяются в низкомолекулярных жидкостях только в ограниченной области концентраций. Вне этой области взаимная растворимость ограничена (неполное смешение), иначе говоря, при достижении предельной растворимости полимера в данном растворителе в результате изменения температуры или концентрации раствор разделяется на две жидкие фазы, причем каждая из них — насыщенный раствор одного компонента в другом.

Составы сосуществующих фаз определяются условиями фазового равновесия, т. е. равенством химических потенциалов компонентов в обеих фазах. На фазовой диаграмме в координатах (температура —

состав) точки, в которых выполняются эти условия, образуют граничную кривую равновесия фаз (бинодаль). Наиболее общая форма бинодали — овал. Область внутри овала состоит из точек, определяющих температуру и составы, при которых раствор разделяется на две фазы, тогда как точки вне овала составляют область температур и составов, при которых система однофазна.

На практике чаще наблюдается не полный овал, а часть овала. Его низкотемпературная ветвь может быть не реализуема из-за кристаллизации или стеклования раствора, а высокотемпературная — из-за достижения в ряде случаев температуры кипения растворителя. Поэтому для реальных растворов бинодаль часто имеет вид незамкнутой кривой с максимумом или с минимумом. Если действуют оба ограничения, то реализуется только средняя часть овала, т. е. бинодаль имеет форму двух кривых без экстремумов, между которыми лежит область расслоения раствора на две фазы.

Максимум или минимум на бинодали определяют верхнюю и нижнюю критические температуры смешения (ВКТС и НКТС). В критических точках составы сосуществующих фаз совпадают.

В целом форма и положение бинодали зависит и от молекулярной массы полимера. Полидисперсность полимера приводит к размыванию бинодали из линии в полосу. Положения ВКТС и НКТС также зависят от молекулярной массы.

Разумеется, тип диаграммы состояния полимерного раствора определяется термодинамическими критериями. Возможно несколько термодинамических ситуаций и, соответственно, типов фазовых диаграмм полимерного раствора.

1.  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S = 0$  или  $\Delta H = 0$  и  $\Delta S > 0$ . Полимер неограниченно атермически или изотермически растворяется при любой температуре.

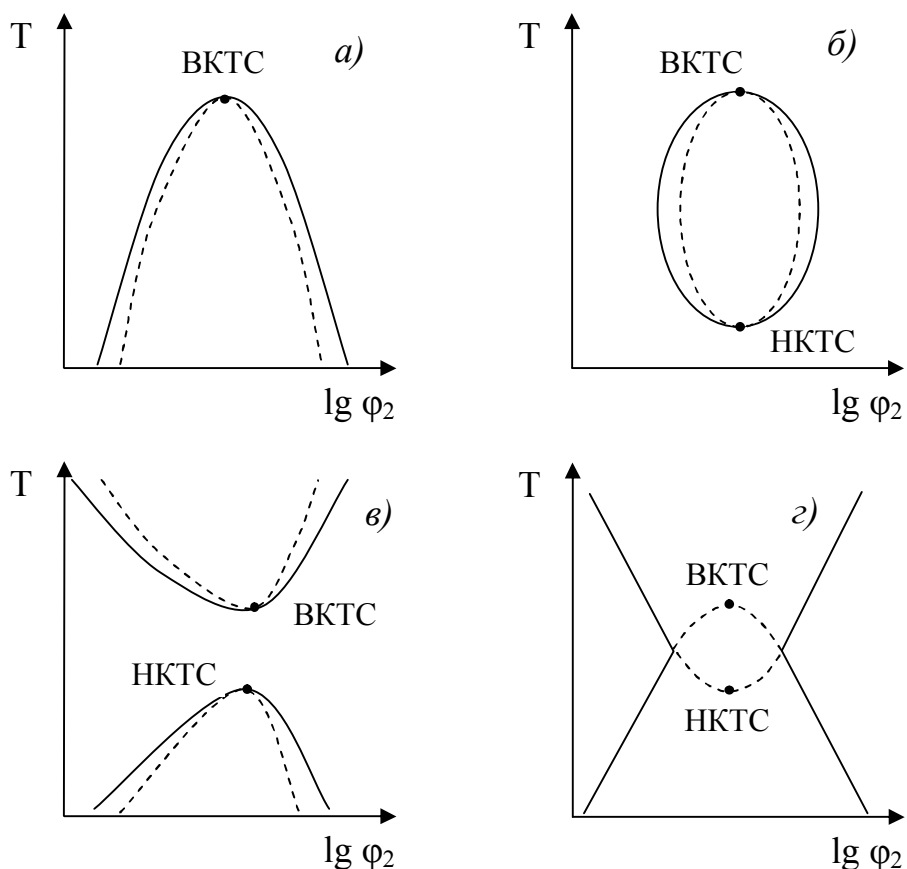


Рис. 2.13. Разные типы фазовых диаграмм

2.  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ . Растворение эндотермическое. На диаграмме наблюдается ВКТС (рис. 2.13, а). Такие диаграммы характерны для малополярных полимеров и растворителей (системы полистирол – циклогексан, полиизобутилен – бензол, ацетат целлюлозы – хлороформ). Нужно заметить, что существование ВКТС не требует дополнительного объяснения, так как в растворе энтропия возрастает, а взаимодействие ослабевает.

3.  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ . На диаграмме есть точка НКТС. Такие диаграммы характерны для систем с сильным взаимодействием между полимером и растворителем. Уменьшение энтропии связано с образованием ассоциатов «молекулы растворителя – звенья полимера». При повышении температуры время жизни ассоциатов уменьшается, а энтропия системы увеличивается, что в конце концов приводит к росту энтропии ( $\Delta S > 0$ ), т. е. должна наблюдаться и ВКТС (рис. 2.13, б). На

практике такие диаграммы наблюдаются редко из-за наложения явлений кипения и кристаллизации растворителя.

4. В интервале между температурой кипения растворителя и критическими температурами перехода жидкость – пар для растворителя у многих полимеров обнаруживается точка НКТС, которая лежит выше ВКТС (рис. 2.13, в). Это явление характерно для смеси веществ, близких по строению, но имеющих существенно различные молярные объемы. Существование таких ВКТС и НКТС приводит к наличию двух  $\theta$ -температур. В этом случае области расслоения раствора лежат выше высокотемпературной НКТС и ниже обычной ВКТС, а между ними находится область гомогенности растворов. В некоторых системах возможно пересечение верхней ветви бинадали с нижней, что приводит к исчезновению области полного смешения для некоторого интервала составов растворов полимера (рис. 2.13, г). Такая диаграмма образно называется «цветочная ваза». Некоторые примеры значений ВКТС и НКТС приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

**Примеры значений критических температур смешения  
полимерных растворов**

Система	ВКТС, К	НКТС, К
Полистирол – циклогексан	303	453
Поливинилацетат – метанол	270	479
Поливиниловый спирт – вода	343	504
Диацетат целлюлозы – ацетон		435

Следует заметить, что при наличии обеих критических точек соответствующие им концентрации в общем случае не совпадают.

На диаграммах (см. рис. 2.13) штриховыми линиями показаны спинодали — границы полной неустойчивости системы. Уравнения для спинодалей, так же как и для бинадалей, могут быть выведены при помощи анализа изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Условие самопроизвольного растворения:  $\Delta G < 0$ . Такой анализ

был применен в усовершенствованной теории Флори, что позволило объяснить существование высокотемпературных НКТС и второй  $\theta$ -точки — точки Роулинсона.

Рис. 2.14 демонстрирует работу с фазовой диаграммой наиболее часто встречающегося вида — с ВКТС. Можно проследить изменения состояния системы с начальными характеристиками, соответствующими фигуративной точке  $B_1$ .

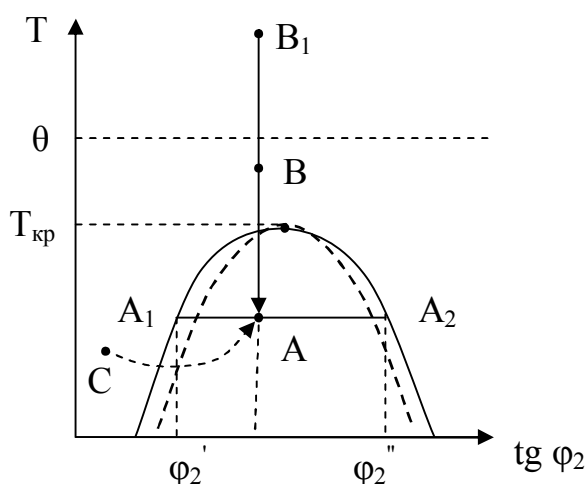


Рис. 2.14. Детализация диаграммы с ВКТС

Между  $\theta$ -точкой и ВКТС лежит область плохих растворителей. Для растворения полимера в этом случае, как и ниже ВКТС, систему надо разогреть, т. е. превратить растворитель в  $\theta$ -растворитель или в атермический, не требующий затрат тепла на растворение.

Точка  $A$  соответствует разделению на аморфные фазы: разбавленную  $\varphi_2'$  и концентрированную  $\varphi_2''$ . Составы этих фаз можно определить по правилу рычага с плечами  $AA_1$  и  $AA_2$ .

Разделение на аморфные фазы в точке  $A$  происходит, как и кристаллизация, нуклеационным путем, т. е. через образование и слияние гетерофазных флуктуаций. Область развития этих флуктуаций лежит между бинодалью и спинодалью. Правая и левая части диаграммы различаются по механизму разделения фаз, поскольку при больших концентрациях нуклеация затруднена из-за высокой вязкости.

Если быстро перевести систему из точки В или В<sub>1</sub> в точку А, нуклеационное разделение фаз уже не успеет произойти, и осуществится спиноподальный переход (типа перехода второго рода). Образование новой фазы идет не путем возникновения и слияния зародышей, а в результате гигантских флуктуаций во всем объеме. Спиноподальный переход более вероятен в правой части диаграммы.

Значение ВКТС может быть получено в рамках классической теории Флори–Хаггинса для полимерных растворов. Покажем это.

Составы сосуществующих фаз определяются равенством химических потенциалов компонентов в обеих фазах:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_1^I &= \Delta\mu_1^{II}, & \Delta\mu_2^I &= \Delta\mu_2^{II}, \\ \Delta\mu_{1,2} &= \Delta\overline{H}_{1,2} - T\Delta\overline{S}_{1,2},\end{aligned}$$

где  $\Delta\overline{H}$ ,  $\Delta\overline{S}$  — парциальные мольные величины. В теории Флори–Хаггинса получено выражение для изменения химического потенциала растворителя и полимера при образовании раствора с объемной долей полимера  $\varphi_2$ :

$$\begin{aligned}\Delta\mu_1 &= \frac{RT}{\nu}(\ln(1 - \varphi_2) + (1 - \frac{1}{x})\varphi_2) + B\overline{V}_1\varphi_2^2, \\ \Delta\mu_2 &= \frac{RT}{\nu}(\ln(1 - \varphi_1) + (x - 1)\varphi_1) + B\overline{V}_2x\varphi_1^2,\end{aligned}$$

$$B = \left[ \left( \frac{L_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{L_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2,$$

где  $L_{1,2}$  — энергия испарения одного моля компонента 1 или 2,

$\frac{L_{1,2}}{V_{1,2}}$  — плотность энергии когезии (молекулярного притяжения),

$\overline{V}_{1,2}$  — мольный объем растворителя или полимера,  $\nu$  входит в константу, учитывающую энергию взаимодействия полимер – растворитель, и введено Флори в классической теории в предположении, что один отрезок полимерной цепи может обмениваться местами не с одной, а с  $\nu$  молекулами растворителя. При этом



$$\Delta \overline{H}_1 = \frac{RT}{v} K \frac{\varphi_2^2}{2} = RT k_1 \varphi_2^2, k_1 = \frac{K}{2v}.$$

Так как молекула полимера состоит из  $x$  отрезков, объем каждого из которых равен объему молекулы растворителя, то объем 1 моля полимера в  $x$  раз больше мольного объема растворителя:

$$\overline{V}_2 = x \overline{V}_1$$

или

$$\frac{1}{x} = \frac{\overline{V}_1}{\overline{V}_2},$$

$$\Delta \overline{H}_1 = B \overline{V}_1 \varphi_2^2,$$

$$\Delta \overline{H}_2 = B \overline{V}_2 \varphi_1^2,$$

$$\chi = \frac{B \overline{V}_1}{RT}.$$

При атермическом растворении  $\Delta H=0$ , тогда и  $B=0$ . Анализируя уравнение

$$\Delta \mu_1 = \frac{RT}{v} (\ln(1 - \varphi_2) + (1 - \frac{1}{x})\varphi_2),$$

видим, что при  $\varphi_2=0$   $\Delta \mu_1=0$ , а при  $\varphi_2 \rightarrow 1$   $\Delta \mu_1 \rightarrow -\infty$ .

Иначе говоря, в атермической смеси, как и следовало ожидать, при изменении концентрации раствора от чистого растворителя до чистого полимера величина  $\Delta \mu_1$  изменяется от 0 до  $-\infty$ , то есть во всей области составов происходит неограниченное смешение.

Если  $B \neq 0$ , то все три члена в уравнении для  $\Delta \mu_1$  изменяются так, что на кривой зависимости  $\Delta \mu_1 = f(\varphi_2)$  появляются экстремумы. При  $\varphi_2$ , соответствующих точкам экстремумов, происходит расслоение на две фазы. Эти значения можно найти из условия:

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2} = 0,$$

$$\frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2} = \frac{RT}{v} \left( -\frac{1}{1 - \varphi_2} + \left(1 - \frac{1}{x}\right) + B \varphi_2 \right).$$

Учитывая, что:

$$K = \frac{2\nu B \bar{V}_1}{RT},$$

получим:

$$Kx\varphi_2^2 - (Kx - x + 1)\varphi_2 + 1 = 0.$$

Два корня этого уравнения и представляют собой концентрации полимера в разных фазах:

$$\varphi_{1,2} = \frac{Kx - (x - 1) \pm [(Kx - x + 1)^2 - 4Kx]^{1/2}}{2Kx}.$$

При расслоении раствора на две фазы состав фаз в критической точке одинаков. Это возможно при условии:

$$(Kx - x + 1)^2 - 4Kx = 0,$$

тогда:

$$K_{\text{крит}} = \frac{(1 + \sqrt{x})^2}{x},$$

$$\varphi_{2\text{крит}} = \frac{1}{1 + \sqrt{x}}.$$

Следовательно, при больших  $x$  расслоение начинается при малых концентрациях полимера, иначе говоря, ВКТС наблюдается при малом содержании полимера в растворе, и фазовая диаграмма раствора смещена в область малых концентраций. Например, при  $x = 10^4$  и  $M \approx 10^6$   $\varphi_{2\text{крит}} = 0,01$ .

Подставив в выражение для  $K$  значение  $K_{\text{крит}}$ , можно получить значение критической температуры:

$$T_{\text{крит}} = \frac{2\nu B \bar{V}_1 x}{R(1 + \sqrt{x})^2}.$$

Таким образом, используя положения теории Флори, можно рассчитать критическую температуру смешения для полимерного раствора.

Поскольку  $x = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}$ , при  $M_2 \rightarrow \infty$   $x$  также возрастает неограниченно. Поэтому ВКТС можно рассматривать как  $\theta$ -температуру раствора

полимера с бесконечно большой молекулярной массой, растворитель в этих условиях является идеальным, поскольку  $\chi_1=1/2$ . При  $0 < M_2 < \infty$   $\chi_1 > 1/2$ , т. е. растворитель термодинамически плохой.

Итак, ВКТС и НКТС связаны с точками Флори и Роулинсона, которые представляют собой КТС для полимера с бесконечно большой молекулярной массой (рис. 2.15, а). Размер полимерных клубков в точках Флори и Роулинсона для ряда полимеров совпадает, но оснований полагать, что это обязательно для всех полимеров, нет (рис. 2.15, б).

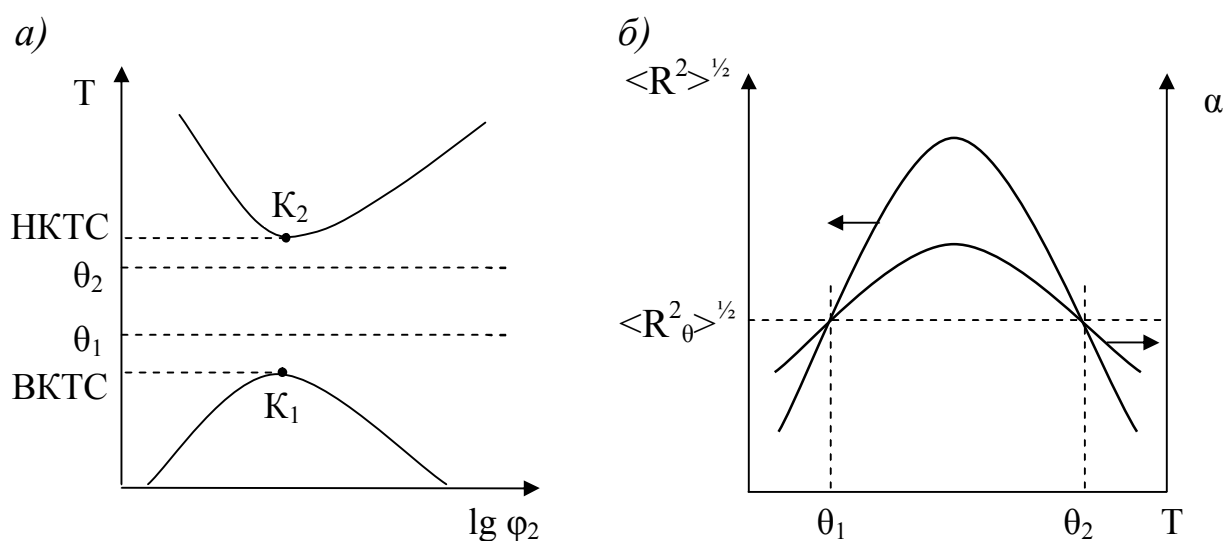


Рис. 2.15. а)  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — точки Флори и Роулинсона на фазовой диаграмме с низкотемпературной ВКТС и высокотемпературной НКТС; б) сравнение среднеквадратичного размера полимерного клубка  $\langle R^2_\theta \rangle^{1/2}$  и коэффициента набухания  $\alpha$  в точках Флори и Роулинсона

Таким образом, существование ВКТС связано с увеличением энтропии при смешении, а НКТС — с уменьшением. Такое уменьшение может происходить:

— в полярных системах полимер – растворитель с сильными дипольными взаимодействиями или образованием водородных связей;

— если объем системы при смешении уменьшается, что характерно почти для всех полимеров вблизи критической точки перехода жидкость – пар для растворителя.

Фазовые диаграммы основываются на термодинамическом критерии разделения растворов полимеров на разбавленные и концентрированные.

В области разделения фаз растворы насыщенные, следовательно, левая ветвь бинодали — это правая граница разбавленного раствора, а правая ветвь — левая граница концентрированного раствора.

Знание фазовых диаграмм систем полимер – растворитель позволяет прогнозировать поведение таких систем при изменении температурно-концентрационных условий. Особенно это важно при работе с жесткоцепными полимерами, многие из которых, например целлюлоза и ее производные, имеют большое технологическое значение. Экспериментально бинодали определяются по помутнению прозрачного гомогенного раствора вследствие возникновения гетерофазных флуктуаций. Пример приведен на рис. 2.16.

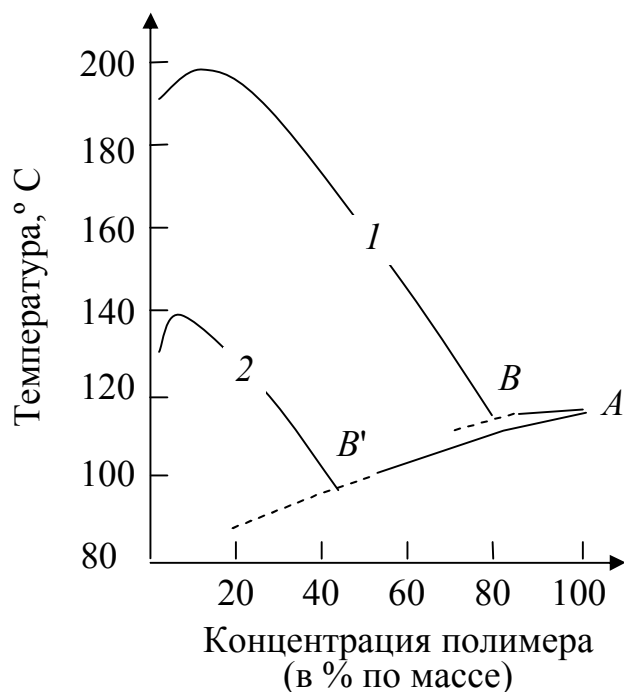


Рис. 2.16. Фазовая диаграмма раствора полиэтилена в нитробензоле (1) и амилацетате (2). АВ и АВ' — кривые равновесия жидкость – кристаллическое состояние

Для кристаллизующихся полимеров на кривую равновесия аморфных фаз накладывается кривая зависимости равновесной температуры плавления кристаллитов от доли полимера ( $AB_1$  и  $AB_2$  на рис. 2.16). Эта особенность имеет значение при фракционировании полимеров, которое возможно только при разделении растворов на 2 жидкие фазы.

У гибкоцепных полимеров, как правило, и разбавленные, и концентрированные растворы изотропны. Если полимеру присуща ограниченная гибкость, то, начиная с некоторой концентрации  $\varphi_2^*$ , раствор самопроизвольно организуется в ЖК фазу. Это происходит при тем большей концентрации, чем меньше жесткость цепи. В некоторых случаях, например, для жестких стержнеобразных молекул, эту критическую концентрацию можно оценить аналитически.

Наличие ЖК фазы усложняет фазовую диаграмму (рис. 2.17).

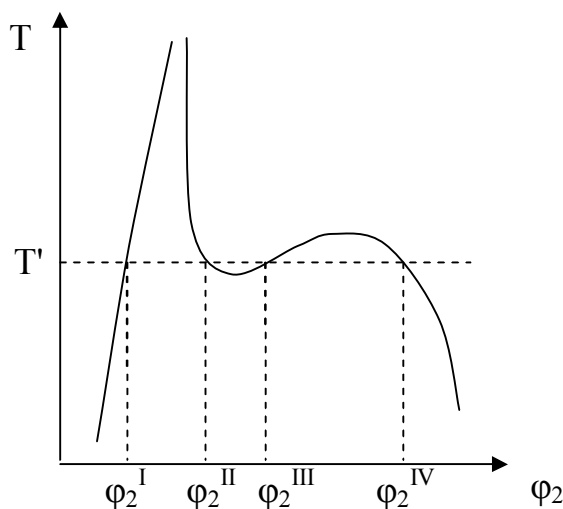


Рис. 2.17. Фазовая диаграмма бинарной системы растворитель — полимер в случае образования ЖК фазы (пояснения в тексте)

Выше некоторой температуры могут наблюдаться две области сосуществования фаз: для температуры  $T'$  при малых концентрациях два изотропных раствора с концентрациями  $\varphi_2^I$  и  $\varphi_2^{II}$ , при больших

концентрациях — две ЖК фазы (например, нематическая и холестерическая) с концентрациями  $\varphi_2^{\text{III}}$  и  $\varphi_2^{\text{IV}}$ .

Если изменение состояния раствора происходит под влиянием внешних воздействий, то концентрация, соответствующая переходу в ЖК состояние, определяется не только жесткостью макромолекул, но и величиной внешнего воздействия. Например, растяжение макромолекул при продольном течении приводит к разворачиванию клубков, что эквивалентно увеличению жесткости и снижению концентрации момента перехода, который теперь зависит от скорости течения.

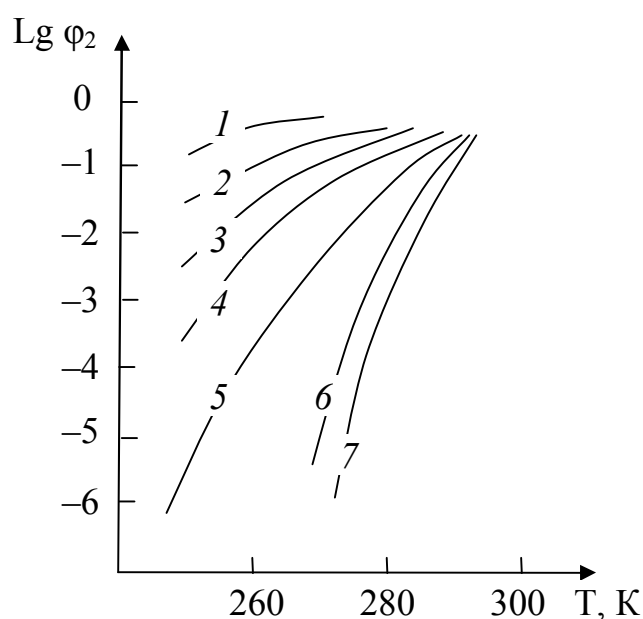


Рис. 2.18. Растворимость в бензоле натурального каучука с различной молекулярной массой в зависимости от температуры. Молекулярные массы: 1 —  $1 \cdot 10^3$ ; 2 —  $1 \cdot 10^3$ ; 3 —  $1 \cdot 10^3$ ; 4 —  $1 \cdot 10^4$ ; 5 —  $2 \cdot 10^4$ ; 6 —  $5 \cdot 10^4$ ; 7 —  $1 \cdot 10^5$

Отметим, что равновесное разделение фаз возможно лишь при очень малых концентрациях полимера в растворе. Именно поэтому фракционирование осаждением возможно лишь для очень разбавленных растворов, которые четко разделяются на две жидкие фазы. При высокой концентрации разделение идет медленно и не до конца, за-

родыши не агрегируют вследствие их малого числа, поэтому макро-разделения раствора на фазы не происходит. Образуется коллоидная система (концентрированная фаза в разбавленной) или студень.

При КТС состав сосуществующих фаз одинаков, но при снижении температуры он изменяется. Это изменение происходит тем более резко, чем выше молекулярная масса полимера (рис. 2.18). При сравнительно небольшом изменении температуры  $\varphi_2$  в одной фазе может стать очень малой, тогда сосуществующая с ней фаза — набухший полимер с очень большой  $\varphi_2$ .

### 2.3.3. Полимерные гели

Ограниченная растворимость полимеров является одной из причин образования полимерных гелей. Гель характеризуется наличием пространственной структуры или пространственной сетки связей. В зависимости от природы этой сетки гели подразделяют на два типа — химические и физические.

К первому типу относятся гели, возникающие при набухании сшитых полимеров, пространственный каркас которых образован за счет химических связей. Иногда гели этого типа называют также студнями. Необходимо заметить, что во многих литературных источниках понятия гель и студень полностью синонимичны, а в некоторых отмечается, что студень представляет собой гомогенную систему, тогда как гель — дисперсная система.

При набухании химически сшитого полимера участки цепей между сшивками распрямляются, и этот эффект достигает максимального значения при равновесном набухании. Примером образования гелей этого типа является набухание резины (вулканизированного каучука).

Ко второму типу относятся гели с пространственным каркасом, образованным слабыми межмолекулярными связями (Ван-дер-Ваальсовыми или водородными). Гели этого типа образуются при расслаивании раствора на две фазы в результате изменения температуры или добавки осадителя. Более концентрированная фаза образует

микрокаркас, в котором находятся микрокапли менее концентрированной фазы. При этом вязкость более концентрированной фазы должна быть достаточно высока для того, чтобы предотвратить слияние капель менее концентрированной фазы. Гели такого типа образуют, например, растворы метил- и оксиэтилцеллюлозы при нагревании.

Физико-химические свойства гелей в значительной мере определяются их природой. Так, для гелей первого типа обратимая деформация может достигать сотен процентов и имеет энтропийную природу, т. е. связана с изменением конформаций участков цепей. Обратимая деформация гелей второго типа достигает меньших величин (50–100 %) и имеет энергетическую природу, что связано с упругим изгибом элементов пространственного каркаса при приложении внешней силы. При приложении больших нагрузок и длительном времени их воздействия в гелях обоих типов возникает остаточная необратимая деформация, т. е. развивается течение. Необратимая деформация гелей первого типа сопровождается разрывом химических связей и образованием новых за счет рекомбинации. Этот процесс называется химическим течением.

По отношению к изменению температуры гели делятся на обратимые и необратимые. Химические гели являются необратимыми. Гели второго рода обратимы, их температуры плавления (гелеобразования) близки к температурам фазового расслоения системы.

Оптические свойства гелей двух типов принципиально различны. Гели первого типа прозрачны, гели второго типа мутны или характеризуются большим светорассеянием.

Старение гелей связано с развитием двух процессов — кристаллизации полимера и синерезиса. Явление синерезиса заключается в отделении жидкости (растворителя) от геля. Оно наблюдается при изменении температуры или увеличении плотности сшивок в гелях первого рода. Для гелей второго рода синерезис — явление самопроизвольное, вызванное слиянием частиц разбавленной фазы.



Гели и студни играют большую роль в природе и производственной деятельности человека. Формообразование в живых организмах, а также в различных технологических процессах, в том числе при приготовлении пищи, часто происходит путем гелеобразования. Велика его роль также при переработке полимеров, например, при формировании волокон, пленок, мембран из растворов.

### Вопросы и задания к разделу 2

1) Оцените размер клубка, образованного свободно-сочлененной цепью из  $10^4$  звеньев и имеющей сегмент Куна  $10 \text{ \AA}$ .

2) Методом светорассеяния был определен среднеквадратичный радиус клубков полистирола в растворе в циклогексане при  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  (точка Флори), равный 23 нм. Средняя степень полимеризации этого полимера составляет  $2 \cdot 10^4$ . Найдите величину сегмента Куна такого полистирола.

3) Найдите среднюю концентрацию звеньев и объемную долю полимера в клубке по данным задания 2.

4) Что такое  $\theta$ -растворитель?  $\theta$ -температура? Коэффициент набухания?

5) Как зависит характер перехода клубок – глобула от собственной гибкости полимерной цепи?

6) Какова функциональная зависимость коэффициента набухания линейной макромолекулы в хорошем растворителе от числа звеньев  $N$ ?

7) Опишите концентрационные состояния полимерного раствора.

8) Расскажите об особенностях фазовых диаграмм растворов полимеров.

## 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

### 3.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

#### 3.1.1. Особенности физических состояний полимеров

Поскольку твердые тела могут находиться в кристаллическом или аморфном (стеклообразном) состоянии, существует два принципиально возможных пути перехода из равновесного жидкого состояния в твердое — кристаллизация и стеклование.

Кристаллизация — это процесс перехода из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, т. е. процесс образования новой фазы. Кристаллизация является фазовым переходом первого рода.

Стеклование — это процесс перехода легко подвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, т. е. с сохранением ближнего порядка; следовательно, стеклование не является фазовым переходом.

Кристаллизация низкомолекулярных веществ обычно происходит при строго определенной температуре (температура кристаллизации или плавления), ниже которой равновесным состоянием является кристаллическое, так как термодинамический потенциал кристалла меньше, чем жидкости.

Однако при температуре ниже температуры кристаллизации это же вещество можно получить в жидком, так называемом переохлажденном состоянии. Переохлажденная жидкость всегда находится в неравновесном состоянии, и иногда достаточно незначительных изменений внешних условий, чтобы вызвать в ней процесс кристаллизации.

При охлаждении жидкости (особенно при переохлаждении) увеличивается ее коэффициент вязкости и уменьшается энергия теплового движения ( $E = kT$ ). Это препятствует перегруппировке молекул, необходимой для образования кристаллической решетки. При некоторой температуре коэффициент вязкости жидкости приближается к

$10^{13}$  Пз, что соответствует значению коэффициента вязкости твердого тела. Пуаз — единица динамической вязкости ( $1 \text{ Пз} = 0,1 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ ) — равен вязкости жидкости, оказывающей сопротивление силой в одну дину взаимному перемещению двух слоев жидкости площадью  $1 \text{ см}^2$ , находящихся на расстоянии  $1 \text{ см}$  с относительной скоростью  $1 \text{ см}/\text{с}$ . Переохлажденная жидкость отвердевает, но кристаллической решетки не образуется — вещество переходит в стеклообразное состояние — застекловывается. Температура, при которой вязкость аморфного вещества становится равной  $10^{13}$  Пуаз, называется температурой стеклования и обозначается  $T_c$  (или  $T_g$ ). При стекловании все свойства вещества изменяются: теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и вещество приобретает свойство твердого тела. Эти изменения происходят не скачкообразно, а постепенно в некоторой области температур, охватывающей примерно  $10\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Поэтому температура стеклования — это не точка, а средняя температура этой области.

Полимерные вещества имеют большую молекулярную массу, и, следовательно, их температуры кипения должны быть очень высокими. При нагревании полимеры разлагаются, причем их температуры разложения всегда намного ниже температур кипения. Поэтому полимерные вещества не могут быть переведены в газообразное состояние, они могут находиться только в конденсированном состоянии: жидком или твердом. При изучении фазовых состояний и упорядоченности полимеров обнаруживается ряд особенностей, связанных с большим размером молекул.

Рассмотрим возможность образования упорядоченной структуры в полимерах. Понятия ближнего и дальнего порядка определяются соотношением между расстоянием, на которое распространяется этот порядок и размерами элементов, укладываемых в этот порядок. У низкомолекулярных веществ такими элементами являются молекулы, атомы или ионы. В полимерах существует два типа структурных элементов: звенья и цепи. Поэтому при рассмотрении ближнего или

дальнего порядка следует указать, по отношению к которому из этих элементов создается упорядоченное состояние.

Теоретически можно предположить существование дальнего порядка в расположении и цепей, и звеньев. Дальний порядок звеньев в одном измерении может существовать в длинной молекулярной цепи, которая имеет молекулярное строение. Наличие такого дальнего порядка — обязательное условие для кристаллизации полимеров. Однако это условие является необходимым, но недостаточным. Для образования кристаллического полимера необходим дальний порядок в расположении не только звеньев, но и цепей в трех измерениях. На рис. 3.1 показаны три возможности степени упорядоченности длинных цепей и звеньев (по А. И. Китайгородскому).

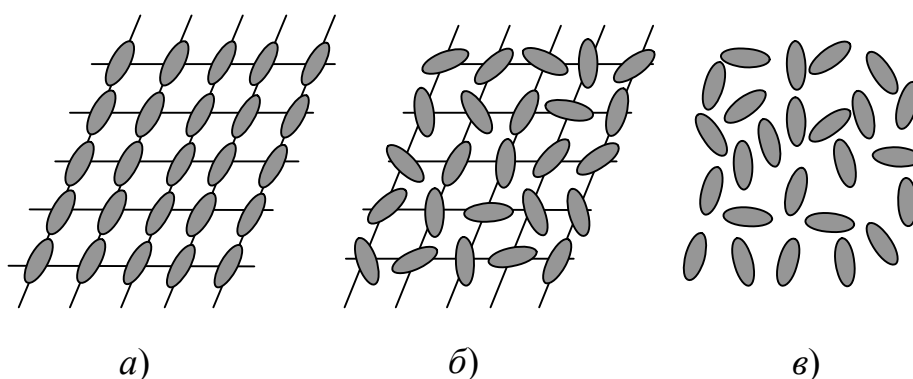


Рис. 3.1. Три вида возможной упорядоченности макромолекул (овалом обозначены проекции звеньев цепи полимера): *a*) дальний порядок размещения и цепей, и звеньев в трех измерениях; *б*) упорядоченное расположение центров сечения звеньев при беспорядочной ориентации сечений (оси цепей образуют правильную решетку, звенья расположены беспорядочно); *в*) «жидкостное» расположение цепей

Упорядоченность малых структурных элементов (звеньев) может быть обнаружена электронографически, упорядоченность длинных цепей при помощи электронного микроскопа. Из сопоставления данных электронографических и электронно-микроскопических исследований полимеров следует, что упорядоченные образования цепей (пачки, о которых речь пойдет ниже) наблюдаются при отсут-

вии кристаллических интерференций на электронограммах. Это свидетельствует о возможности высокой степени упорядоченности при отсутствии кристаллической решетки (рис. 3.1, б). Кристаллическая структура полимера создается при наличии дальнего трехмерного порядка, как в расположении цепей, так и в расположении звеньев (рис. 3.1, а). В этом случае строение упорядоченных участков можно характеризовать параметрами элементарной ячейки, так же как и для низкомолекулярных кристаллов.

Из всего изложенного следует, что у полимеров высокая степень упорядоченности может достигаться двумя путями: кристаллизацией или взаимной ориентацией цепей при отсутствии ориентации звеньев. Эти два вида упорядоченности соответствуют двум фазовым состояниям полимера: кристаллическому и аморфному. При этом в кристаллическом состоянии дальний порядок в расположении цепей и звеньев может быть не очень совершенным, а в аморфном состоянии ближний порядок в расположении цепей может быть весьма совершенным. Такие явления наблюдаются и у низкомолекулярных веществ: известны, например, очень дефектные кристаллы и хорошо упорядоченные жидкости. Однако достаточно совершенный ближний порядок принципиально отличается от мало совершенного дальнего порядка.

Кристаллизация полимеров — это фазовый переход. Ориентация цепей, не сопровождающаяся ориентацией звеньев, т. е. переход от состояния «в» на рис. 3.1 к состоянию «б» не является фазовым переходом. Полимер остается аморфным.

Аморфные линейные полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех состояниях, которые принято называть физическими состояниями полимера: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения

равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещение цепи как единого целого практически отсутствуют.

Высокоэластическое состояние характеризуется наличием колебательного движения звеньев (крутильные колебания), вследствие которого цепь полимера приобретает способность изгибаться (см. раздел о гибкости макромолекул).

Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью всей макромолекулы как целого.

При нагревании полимера сначала проявляется колебательное движение звеньев и только при более высокой температуре — движение цепей. Следовательно, при повышении температуры аморфный линейный полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое, а затем в вязкотекучее состояние. При понижении температуры полимер проходит все три состояния в обратном порядке.

Переход полимера из одного физического состояния в другое совершается не при какой-нибудь определенной температуре, а в некотором диапазоне температур; при этом наблюдается постепенное изменение его термодинамических свойств. Средние температуры областей перехода называются температурами перехода. Температура перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (и обратно) — это температура стеклования  $T_g$ ; температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее — это температура текучести  $T_f$ . Эти три физических состояния возможны как у кристаллизующихся, так и у некристаллизующихся полимеров.

При температуре выше и ниже температуры стеклования полимер находится в одном и том же состоянии — аморфном.

Учение о фазовых и физических состояниях полимеров имеет большое практическое значение для технологии переработки и для эксплуатации полимерных материалов. Взаимное расположение цепей определяет все механические характеристики волокон, пленок, каучуков, пластических масс, и задача получения материалов с задан-

ными свойствами в очень сильной степени зависит от структуры, которая придается материалу в технологических процессах.

Пластические массы и волокна эксплуатируются в твердом состоянии — кристаллическом или стеклообразном (аморфном). Выше температур плавления или стеклования они размягчаются. Поэтому температуры их плавления или стеклования определяют верхний температурный предел эксплуатационных свойств, их теплостойкость. Для пластмасс и волокон температуры стеклования или плавления должны быть на 60–80 °С выше температуры эксплуатации.

Получаемые из каучуков различные резиновые изделия эксплуатируются в высокоэластическом состоянии. Для этих полимеров температура стеклования или кристаллизации в ряде случаев является нижним температурным пределом их работоспособности и определяет морозостойкость таких материалов. Ниже этой температуры полимер находится в твердом состоянии и не пригоден для эксплуатации (ввиду высокой хрупкости). Следовательно, для каучуков температура стеклования или кристаллизации должна быть как можно более низкой. Температура стеклования современных высококачественных каучуков, так называемых морозостойких, лежит в области от –70 до –90 °С. Каучуки с температурой стеклования от –20 до –40 °С относятся к неморозостойким.

При нагревании стеклообразных или кристаллических пластмасс выше температуры стеклования или плавления они приобретают каучукоподобные свойства, а каучуки при охлаждении отвердевают.

Способность полимеров переходить в вязкотекучее состояние имеет большое значение при их переработке. В большинстве случаев полимеры перерабатывают в изделия из вязкотекучего состояния.

Таким образом, для правильного выбора условий переработки и эксплуатации полимерных материалов необходимо знать особенности поведения полимеров в кристаллическом, стеклообразном и высокоэластическом состояниях и закономерности их переходов из одного состояния в другое.

### 3.1.2. Кристаллизация полимеров

Применительно к полимерам необходимо различать понятия «кристаллический» и «способный к кристаллизации», поскольку многие полимеры ни при каких условиях не способны к кристаллизации. В этом случае при охлаждении они по мере уменьшения интенсивности теплового движения звеньев отвердевают без образования кристаллической решетки, т. е. стеклуются.

Если жидкий расплавленный полимер, способный к кристаллизации, быстро охладить до температуры ниже его температуры кристаллизации, то его можно получить в стеклообразном состоянии. Температура стеклования такого полимера ниже его температуры кристаллизации ( $T_c < T_{\text{крист}}$ ).

Способность полимеров к кристаллизации зависит от их химического строения и определяется рядом факторов, характерных и для низкомолекулярных веществ (плотностью упаковки, энергией межмолекулярного взаимодействия и соотношением ее с энергией теплового движения), а также специфическими особенностями строения цепи полимера (регулярность и гибкость цепей).

#### *Регулярность цепи полимера*

Кристалл должен иметь дальний порядок в трех измерениях, одно из которых совпадает с осью макромолекулы. Следовательно, в этом направлении должен существовать дальний порядок, т. е. сама цепь должна быть построена достаточно регулярно. Иногда даже значительная нерегулярность в цепях может не нарушать процесса кристаллизации, но статистические сополимеры или атактические полимеры не кристаллизуются ни при каких условиях.

#### *Гибкость цепи полимера*

Тепловое движение влияет на процесс кристаллизации двояким образом: с одной стороны, при нагревании увеличивается скорость перемещения элементов структуры, способствуя кристаллизации, с другой стороны, расстраивается установившийся порядок, и кристал-



лы разрушаются. Тепловое движение больших линейных молекул ничтожно мало, и их способность к кристаллизации зависит главным образом от теплового движения звеньев, т. е. от гибкости цепи. Кристаллизироваться могут только полимеры с достаточно гибкими цепями; кристаллизация полимеров с жесткими цепями затруднена.

В области температур, в которой гибкость цепи слишком велика, интенсивное тепловое движение нарушает ориентацию звеньев, и образование кристаллов невозможно. Поэтому для кристаллизации полимер следует охладить до температуры, при которой движение звеньев не препятствует их ориентации, т. е. до температуры кристаллизации.

Однако слишком сильное охлаждение полимера может привести к тому, что энергия теплового движения окажется недостаточной для перегруппировки звеньев. Обычно это происходит ниже температуры стеклования полимера, когда тепловое движение звеньев незначительно. Следовательно, кристаллизация каждого полимера возможна только в определенном, характерном для него интервале температур, где обеспечивается оптимальная гибкость цепи: от температуры стеклования до температуры плавления.

Если температура стеклования намного выше комнатной, то для получения полимера в кристаллическом состоянии его следует нагреть выше температуры стеклования. Например, температура стеклования изотактического полистирола около 100 °С. Ниже этой температуры он не кристаллизуется, выше 100 °С образуются кристаллы, которые плавятся при 220 °С. Поэтому монокристаллы изотактического полистирола получают только из горячих растворов.

*Плотность упаковки молекул и энергия  
межмолекулярного взаимодействия*

Одним из важнейших принципов кристаллохимии является принцип плотнейшей упаковки, согласно которому наиболее вероятной и, следовательно, наиболее устойчивой структуре соответствует плотная укладка ионов, атомов или молекул в кристалле. Тогда оста-

ется наименьшее по объему свободное пространство между этими частицами. Как и низкомолекулярные органические вещества, полимеры подчиняются принципу плотной упаковки, и в кристаллической решетке макромолекулы должны быть уложены как можно плотнее. Существует несколько возможностей образования плотной упаковки полимерных цепей.

Первая — это кристаллическая структура, построенная по принципу плотной упаковки шаров. Такие кристаллические образования наблюдаются у так называемых глобулярных белков, глобулы которых остаются устойчивыми даже при непосредственном контакте друг с другом. Возможность образования кристаллической структуры при этом обусловлена одинаковым размером всех шариков, что связано с мономолекулярностью природных высокомолекулярных соединений.

Вторая возможность образования плотной упаковки — это упаковка спиралевидных макромолекул. В этом случае выпуклость одной спирали входит во впадину другой.

И, наконец, третья возможность — это упаковка длинных распрямленных цепей, характерная для полиамидов, полиуретанов и других полимеров. В этом случае существенна конфигурация цепи: боковые заместители не должны препятствовать правильной укладке соседних цепей. При наличии больших разветвлений кристаллизация затруднена.

Наряду с конфигурацией для образования плотной упаковки очень важны конформационные возможности цепи. Плотная упаковка может быть реализована гибкими цепями, способными перемещаться по частям. Введение в цепь полимера полярных групп вызывает два противоположных эффекта. С одной стороны, увеличивается межмолекулярное притяжение, что способствует образованию плотной упаковки. С другой стороны уменьшается термодинамическая гибкость цепи; цепь становится жестче, что затрудняет ее перемещение по частям, т. е. затрудняет образование плотной упаковки. Скорость образо-

вания равновесной плотной упаковки зависит от величины обоих эффектов. В случае полярных групп (ОН, CN) преобладающим, по видимому, является притяжение и, несмотря на значительную жесткость цепей, такие полимеры, как поливиниловый спирт и полиакрилонитрил при охлаждении упаковываются довольно плотно. Жесткие цепи могут плотно упаковываться только в распрямленном состоянии, поэтому плотно упакованные полимеры с жесткими цепями всегда высокоориентированы.

### *Механизм и кинетика кристаллизации и плавления полимеров*

Рассмотрим сначала картину кристаллизации низкомолекулярных веществ.

Согласно современным представлениям, механизм кристаллизации при охлаждении жидкого вещества состоит в образовании зародышей новой кристаллической фазы (центров кристаллизации) в аморфной фазе и в росте этих зародышей. При достаточно высокой температуре в каждой жидкости или в расплаве имеются локальные упорядоченные области (ближний порядок), но они постоянно перестраиваются в результате теплового движения, и образование устойчивых зародышей кристаллической фазы маловероятно.

При охлаждении вероятность образования устойчивых кристаллических зародышей увеличивается, поскольку уменьшается разрушающая эти зародыши энергия теплового движения. Температура, при которой возникают такие устойчивые зародыши, называется температурой кристаллизации данного вещества.

Скорость кристаллизации, т. е. количество вещества, закристаллизовавшегося в единицу времени, зависит от скорости образования и роста зародышей, которая определяется интенсивностью теплового движения.

Рассмотрим явления, происходящие при температурах ниже температуры кристаллизации. С понижением температуры уменьшается интенсивность теплового движения, и резко возрастает вязкость системы. При охлаждении в интервале температур, в котором вяз-

кость не очень высока, перегруппировка молекул еще возможна, а тепловое движение все в меньшей степени разрушает образовавшиеся упорядоченные области. Поэтому с понижением температуры в этом диапазоне скорость образования зародышей и их роста увеличивается. При переходе же в область температур, в которой вязкость очень высока, перегруппировка молекул затрудняется, вследствие чего при дальнейшем понижении температуры скорость кристаллизации уменьшается. Следовательно, зависимость скорости кристаллизации от температуры должна выражаться кривой с максимумом (рис. 3.2).

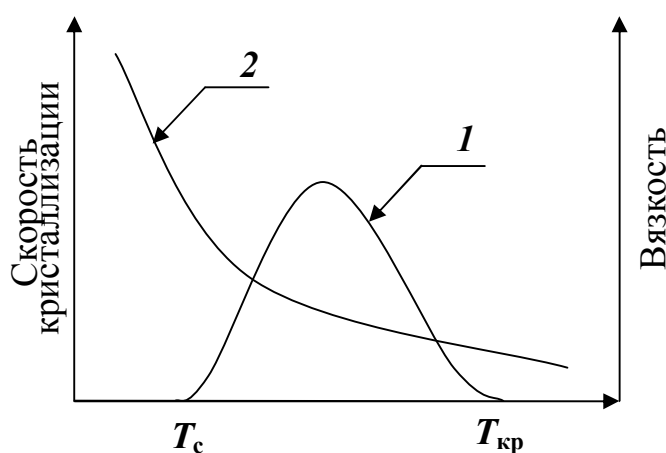


Рис. 3.2. Температурные зависимости скорости роста кристалла (1) и вязкости расплава (2);  $T_c$  — температура стеклования,  $T_{кр}$  — температура начала кристаллизации

Температура, при которой достигается наибольшая скорость кристаллизации (максимум на кривой), всегда ниже равновесной температуры кристаллизации вещества.

Кристаллизация обычно начинается не при температуре плавления, а ниже этой температуры, после некоторого переохлаждения. В результате выделения теплоты кристаллизации температура повышается до температуры плавления, затем в течение всего процесса кристаллизации остается постоянной. При дальнейшем охлаждении вещества скорость кристаллизации резко уменьшается и при некоторой температуре (температуре стеклования) становится равной нулю. Ни-

же температуры стеклования практически нельзя получить вещество в кристаллическом состоянии.

Таким образом, кристаллизация застеклованного полимера невозможна, и стеклообразное состояние, являясь в термодинамическом смысле неравновесным, может существовать практически сколь угодно долго.

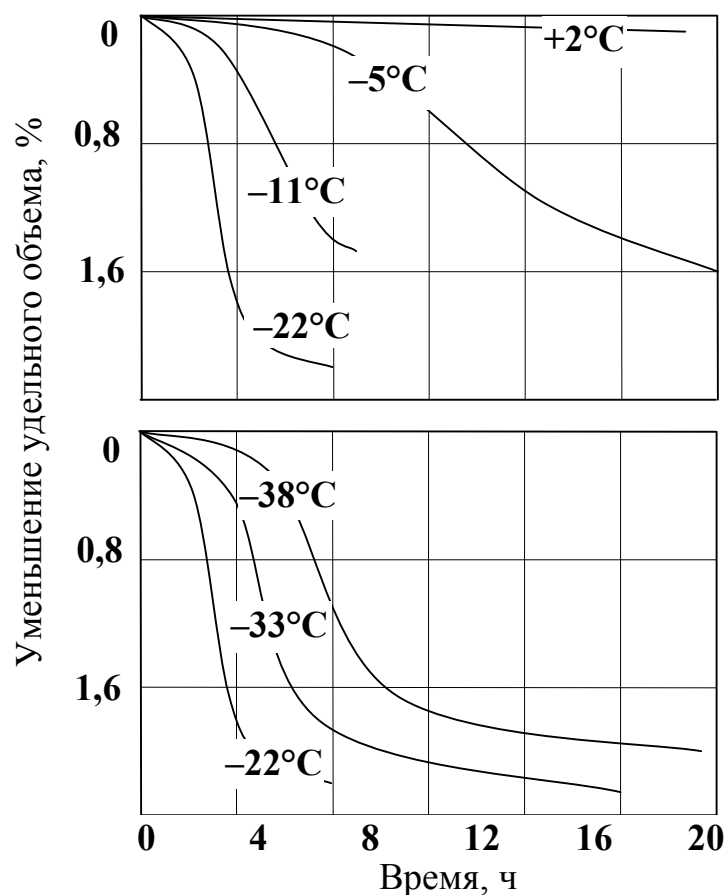


Рис. 3.3. Относительное изменение удельного объема каучука во времени при разных температурах

Механизм кристаллизации полимеров принципиально тот же, что и низкомолекулярных веществ. В расплаве или в растворе полимеров возникают зародыши кристаллизации; рост более крупных из них происходит за счет расплавления или растворения более мелких. Но кристаллизация полимерного вещества всегда начинается в очень многих случайно распределенных по объему точках. Кристаллиты

растут навстречу друг другу случайным образом, и поэтому кристаллические полимеры никогда не бывают закристаллизованы полностью на 100 %.

Наиболее распространенным методом исследования фазовых превращений полимеров и определения температур кристаллизации является дилатометрия, т. е. наблюдение за изменением объема полимера при изменении температуры. При определенной для каждого кристаллизующегося полимера температуре его объем изменяется скачком — наблюдается фазовый переход первого рода, однако этот скачок, как правило, растянут во времени.

На рис. 3.3 приведены кривые изменения удельного объема натурального каучука во времени при различных температурах. Из рисунка видно, что в определенном интервале температур (от  $-22$  до  $-33$  °С) довольно быстро происходит резкое изменение объема. При более высоких и более низких температурах эти изменения происходят медленнее.

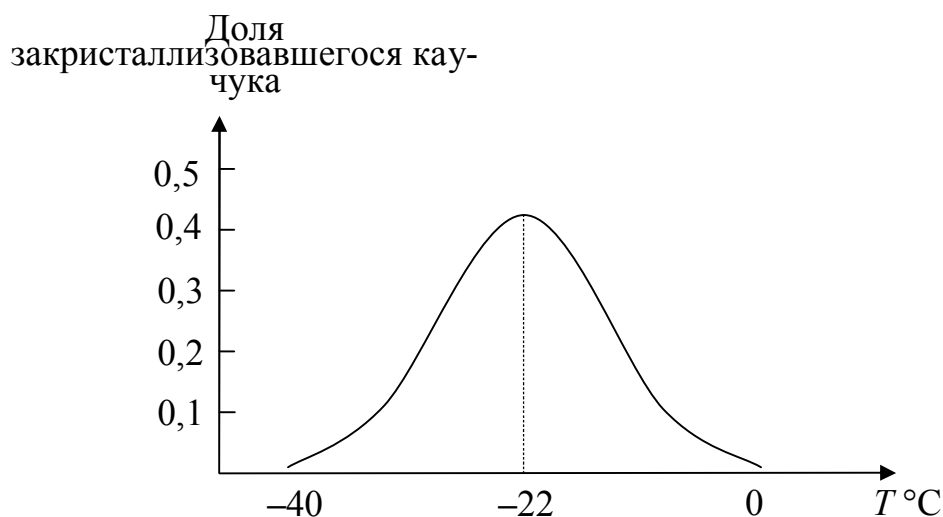


Рис. 3.4. Зависимость скорости кристаллизации натурального каучука от температуры (время выдержки при каждой температуре одинаковое)

Пользуясь данными рис. 3.3, можно построить кривую зависимости скорости кристаллизации натурального каучука от температуры (рис. 3.4). Эта кривая напоминает кривую 1 на рис. 3.2. Следова-

тельно, для полимеров, так же как и для низкомолекулярных веществ, при некоторой температуре наблюдается максимальная скорость кристаллизации. Из рис. 3.4 видно, что при температуре выше  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$  скорость кристаллизации натурального каучука равна нулю — очевидно, что тепловое движение нарушает образующийся порядок. Температуру  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$  и принимают за равновесную температуру кристаллизации натурального каучука.

Скорость кристаллизации натурального каучука максимальна при  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре в течение нескольких часов закристаллизовывается около половины всего объема каучука. При температуре ниже  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  натуральный каучук практически не кристаллизуется. Это характерный случай переохлаждения аморфного вещества, поскольку при такой температуре подвижность цепей и звеньев слишком мала, чтобы могли образоваться кристаллы.

Кристаллизация полимера часто связана с распрямлением макромолекул. Распрямлению цепей способствуют внешние растягивающие усилия, поэтому для полимеров очень характерно явление кристаллизации при растяжении (у некристаллизующихся полимеров растяжение вызывает только взаимную ориентацию цепей). Закристаллизовать полимер при растяжении можно и выше температуры кристаллизации. В зависимости от степени растяжения можно получить образцы полимера разной степени кристалличности, т. е. с разным соотношением кристаллических и аморфных областей.

При растяжении полимеры кристаллизуются быстрее, чем при охлаждении, и содержание закристаллизовавшейся части больше. Долгое время считалось, что полиизобутилен — полимер регулярного строения — кристаллизуется только при растяжении. Позже, однако, было показано, что его можно закристаллизовать и при охлаждении, но даже при оптимальной температуре этот процесс протекает в течение очень длительного времени (несколько месяцев). Таким образом, кинетические факторы в этом случае оказываются определяющими. Известны полимеры с регулярной структурой, которые до сих пор не

были закристаллизованы только потому, что для них не удавалось найти подходящих условий кристаллизации. Это поли-*m*-фторстирол, поли-*n*-хлорстирол, поли-2-винилнафталин и др.

Для полимеров очень характерно отсутствие определенной температуры плавления. Процесс плавления происходит в некотором температурном интервале, ширина которого зависит от предыстории образца. Так, например, если образец натурального каучука закристаллизовать при температурах от  $-25$  до  $-45$  °С, то плавление его полностью заканчивается при  $0$  °С (рис. 3.5). Образцы, закристаллизованные при температуре  $-5$  °С, плавятся в интервале температур от  $0$  до  $+16$  °С. Образцы, длительно находившиеся в закристаллизованном состоянии, могут плавиться и при более высоких температурах, например, при  $40$  °С.

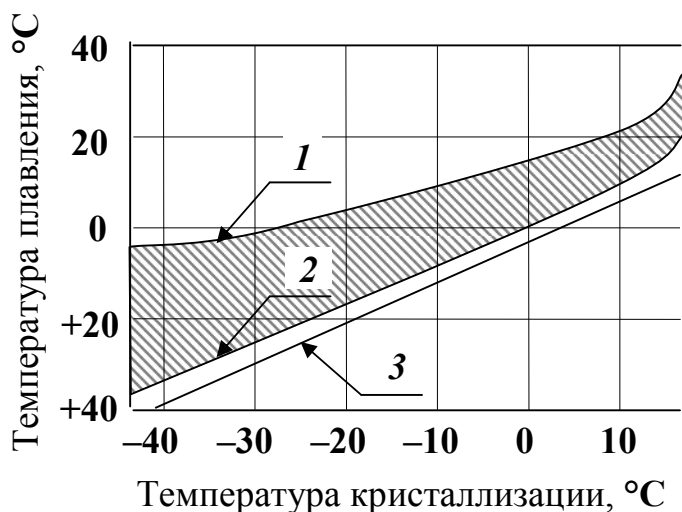


Рис. 3.5. Температура плавления кристаллического каучука как функция температуры кристаллизации: 1 — конец плавления, 2 — начало плавления, 3 — кристаллизация

Резкий переход из кристаллического в расплавленное состояние может наблюдаться лишь при условии совершенного порядка в кристаллической фазе, т. е. при высокой степени кристалличности. Кроме того необходимо, чтобы кристаллы были достаточно больших разме-



ров; в этом случае несущественна роль поверхностной свободной энергии. Несоблюдение этих условий должно неизбежно приводить к расширению температурного интервала плавления. Однако в случае медленной кристаллизации и очень медленного плавления сравнительно легко получить равновесную температуру плавления, не зависящую от термической предыстории образца.

Температура плавления полимера, так же как и низкомолекулярного вещества, зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия (энергии когезии<sup>1</sup>) и внутренней подвижности молекул, т. е. способности их к конформационным превращениям.

Согласно современным представлениям кристалл плавится, если амплитуда колебаний атомов или молекул, увеличивающаяся с повышением температуры, достигает критической величины, определяемой расстоянием между соседними молекулами. Это происходит при температуре плавления, которая тем выше, чем больше энергия когезии и чем меньше внутренняя подвижность молекул.

По порядку величины энергии когезии различных молекулярных групп соизмеримы с величинами потенциальных барьеров вращения. Поэтому в каждом конкретном случае температура плавления определяется соотношением этих величин. Так, политетрафторэтилен имеет температуру плавления 330 °С, а полиэтилен — около 135 °С. Низкомолекулярные фторпарафины плавятся также при более высоких температурах, чем соответствующие им углеводородные парафины. Энергии когезии групп  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CF}_2-$  очень близки (2,84 и 3,18 кДж/моль соответственно) и не могут обусловить такие различия в температурах плавления. В то же время потенциальный барьер вращения в молекуле  $\text{CF}_3-\text{CF}_3$  больше, чем в молекуле  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  (4,3 и

---

<sup>1</sup> Когезия (от лат. *cohaesus* — связанный, сцепленный) — сцепление молекул (атомов, ионов) под действием сил притяжения. Это или межмолекулярные взаимодействия, или водородные связи, или химические связи. Они определяют совместимость физико-химических свойств вещества (агрегатные состояния, летучесть, растворимость). Мера интенсивности межмолекулярных взаимодействий служит плотность энергии когезии. Она эквивалентна работе удаления взаимодействующих частиц на бесконечность.

3,0 кДж/моль соответственно). По-видимому, это и объясняет разницу в температурах плавления полиэтилена и политетрафторэтилена.

Кристаллизация полимеров сопровождается выделением теплоты плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$ , которая представляет собой разность энтальпий полимеров в расплавленном и кристаллическом состояниях. Теплота плавления связана с температурой плавления и энтропией плавления  $\Delta S_{\text{пл}}$  соотношением:

$$T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}.$$

Энтропия плавления — это разность между величинами энтропии расплавленного и кристаллического полимера.

Корреляции между температурой и теплотой плавления не существует. Так, например, полимеры могут иметь очень высокие теплоты плавления и при этом сравнительно низкие температуры плавления. Низкие значения  $T_{\text{пл}}$ , как уже указывалось выше, обычно связаны с повышенной гибкостью цепей и возможностью образования большого количества конформаций в расплавленной фазе. Это приводит к высоким значениям энтропии плавления. В тех случаях, когда энтропия плавления мала, наблюдаются высокие температуры плавления.

### 3.1.3. Свободный объем и плотность упаковки полимеров

Многие свойства веществ, в частности полимерных, связаны с так называемым свободным объемом. Обычно под свободным объемом жидкости понимают пустые пространства, имеющиеся между молекулами, т. е. неплотности или «дырки» молекулярных (мономерных) размеров, связанные с нерегулярной упаковкой молекул. Я. И. Френкель на основании термодинамических соображений показал, что в реальных кристаллах также могут быть молекулярные неплотности. Однако свободные объемы кристалла и жидкости имеют различную природу. Свободный объем кристалла обусловлен асимметрией колебания частиц и распределен между ними непрерывно (рис. 3.6, а). Это — так называемый «колебательный объем».

Свободный объем жидкости складывается из двух частей: непрерывной части, за которую ответственны колебания частиц в жидкости, и дискретной части, обусловленной существованием пустот (рис. 3.6, б). Дискретная часть делает возможным постоянный обмен местами частиц, т. е. «дырки» в жидкости носят флуктуационный характер.

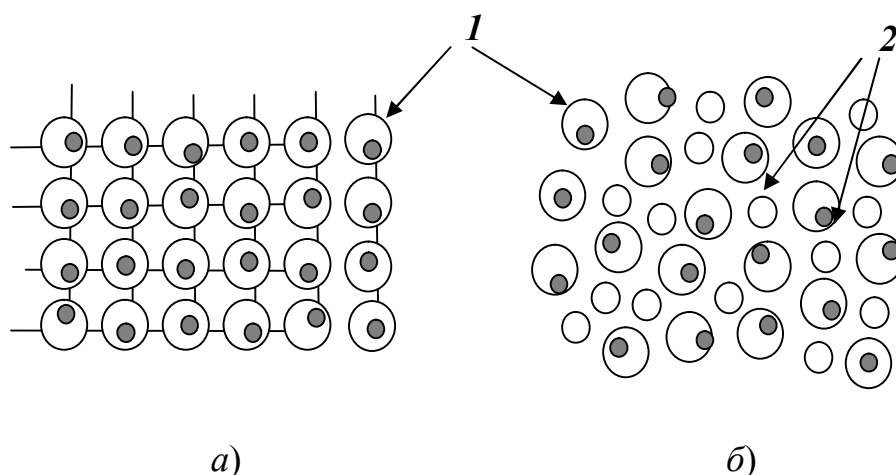


Рис. 3.6. Схематическое изображение кристаллической и жидкой структур: а) кристалл; б) жидкость; 1 — непрерывный свободный объем; 2 — дискретный свободный объем

С повышением температуры свободный объем возрастает. Коэффициент термического расширения веществ, в сущности, зависит от изменения свободного объема. У жидкостей он всегда больше, чем у кристаллических тел.

Экспериментальное определение свободного объема является сложной задачей. Его обычно рассчитывают, пользуясь графической зависимостью удельного объема вещества от температуры (рис. 3.7). Прямая АБ соответствует изменению удельного объема жидкости с температурой. В точке Б происходит фазовое превращение — образуется кристаллическая фаза, объем изменяется скачкообразно до точки В (объем кристалла). С дальнейшим охлаждением объем изменяется по прямой ВГ. Прямая АБ имеет больший наклон, чем прямая ВГ.

Можно предположить, что с приближением к температуре абсолютного нуля свободный объем становится равным нулю, т. е. весь объем тела занят. Поэтому значение занятого объема получают экстраполяцией прямой ВГ к оси ординат.

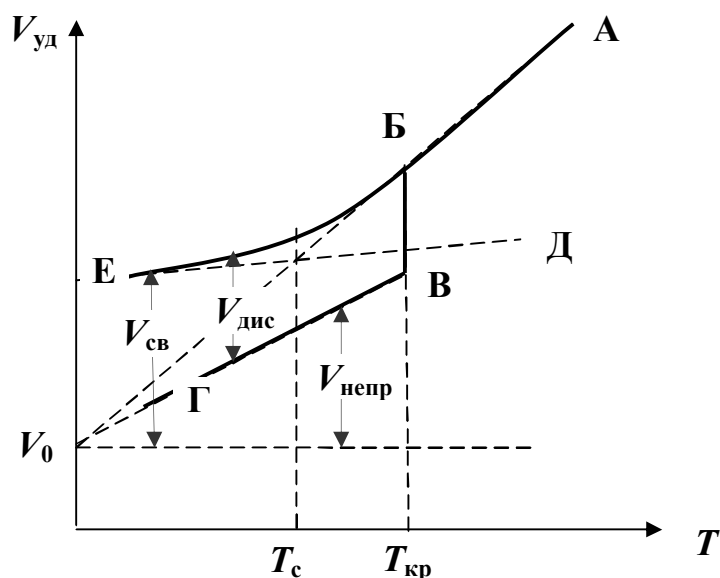


Рис. 3.7. Зависимость удельного объема вещества от температуры:  $T_c$  — температура стеклования;  $T_{кр}$  — температура кристаллизации;  $V_0$  — удельный объем при абсолютном нуле

При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, свободный объем  $V_{св}$  равен разности удельного объема вещества при данной температуре и его объема при абсолютном нуле:

$$V_{св} = V_{уд} - V_0.$$

При быстром охлаждении мономерной или полимерной жидкости ниже  $T_{кр}$  ее можно получить в переохлажденном состоянии. При дальнейшем охлаждении она твердеет без образования кристаллической решетки, т. е. застекловывается; объем при этом изменяется постепенно. Точка пересечения прямых АБ и ДЕ отвечает температуре стеклования, которая всегда ниже температуры кристаллизации данного вещества. На рис. 3.7 видно, что при одной и той же температуре

свободный объем вещества, находящегося в неравновесном стеклообразном состоянии, больше свободного объема кристаллического тела.

Понятие о свободном объеме вещества тесно связано с понятием плотности упаковки его молекул.

Плотность упаковки вещества количественно оценивается так называемым коэффициентом упаковки, который представляет собой отношение собственного объема молекул к истинному объему тела, составленного из этих молекул. Собственный объем молекул рассчитывается теоретически, исходя из определенного химического строения вещества, т. е. по известным значениям радиусов атомов, входящих в состав молекул, при условии, что все атомы касаются друг друга. Истинный молярный объем вещества  $V$  вычисляется на основе экспериментальных значений его плотности по формуле  $V = M/d$  (где  $M$  — молекулярная масса вещества,  $d$  — его плотность). Если обозначить молекулярную массу звена полимера через  $M$  и плотность полимера через  $d_{\text{п}}$ , то истинный объем, занимаемый одним молекул звеньев полимера, составит  $V_{\text{п}} = M/d_{\text{п}}$ .

Пусть собственный объем одного моля звеньев полимера равен  $V'_{\text{п}}$ . Тогда коэффициент упаковки полимера  $K_{\text{п}} = V'_{\text{п}}/V_{\text{п}}$ .

Другой важной величиной, характеризующей плотность упаковки полимеров, является величина  $\Delta V$ , равная разности истинных молярных объемов полимера  $V_{\text{п}}$  и мономера  $V_{\text{м}}$ . Плотность полимера всегда больше, чем плотность мономера, т. е. при полимеризации вещество уплотняется. Такое уплотнение является следствием сближения молекул мономера от межмолекулярных расстояний, обусловленных Ван-дер-Ваальсовскими силами взаимодействия (3–4 Å), до расстояний валентных связей (~1,54 Å). Поэтому молярный объем полимера всегда меньше молярного объема мономера, т. е.  $\Delta V < 0$ . Таким образом, процесс полимеризации сопровождается усадкой — контракцией мономера.

Уплотнение, которое происходит при полимеризации, по существу означает уменьшение свободного объема. Свободный объем полимера всегда меньше свободного объема мономера.

Поскольку при полимеризации всех мономеров межмолекулярные связи заменяются на валентные, то, казалось бы, сжатие у всех полимеров должно быть одинаковым. Разные значения  $\Delta V$  свидетельствуют о том, что плотности упаковки цепей различных полимеров отличаются друг от друга. Большие величины сжатия характеризуют более плотную упаковку полимера, малые степени сжатия — менее плотную или, иначе, более рыхлую упаковку. Так, на основании экспериментальных данных по контракции можно утверждать, что полиэтилен, например, имеет более плотную упаковку, чем полистирол.

Особенно большая плотность упаковки макромолекул наблюдается у кристаллических полимеров, для которых соблюдается принцип наиплотнейшей упаковки. Различия в плотности между кристаллической и аморфной фазой одного и того же полимера достигает 10 %.

## **3.2. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ**

### **3.2.1. Переход полимеров из высокоэластического в стеклообразное и вязкотекучее состояние**

Как уже неоднократно указывалось выше, полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, обладает достаточно большой подвижностью звеньев, что обуславливает конформационные превращения его цепей. При быстром охлаждении полимера вследствие резкого возрастания времени релаксации изменение конформации цепей, а, следовательно, и кристаллизация затрудняются. В некоторой температурной области полимер отвердевает без образования кристаллической решетки — застекловывается.

Стекловаться могут как кристаллизующиеся, так и некристаллизующиеся полимеры, которые при охлаждении из высокоэластического состояния переходят в стеклообразное, а при нагревании — в

вязкотекучее (если это линейные или хотя бы не частосшитые полимеры). Эти переходы характеризуются температурами стеклования и текучести соответственно.

Процесс стеклования полимера, т. е. его переход из высокоэластичного в стеклообразное состояние сопровождается постепенным изменением его физических свойств (объема, плотности, диэлектрических и механических свойств, теплоемкости и других свойств). Изучая изменение этих свойств в зависимости от температуры, можно определить температуру стеклования и установить механизм процесса стеклования и природу стеклообразного состояния. Наибольшее распространение получили методы исследования следующих характеристик (в процессе перехода в стеклообразное состояние): удельного объема, теплоемкости, модуля упругости, деформации.

#### *Измерение удельного объема (дилатометрический метод)*

Типичная кривая зависимости удельного объема аморфного полимера от температуры представлена на рис. 3.8.

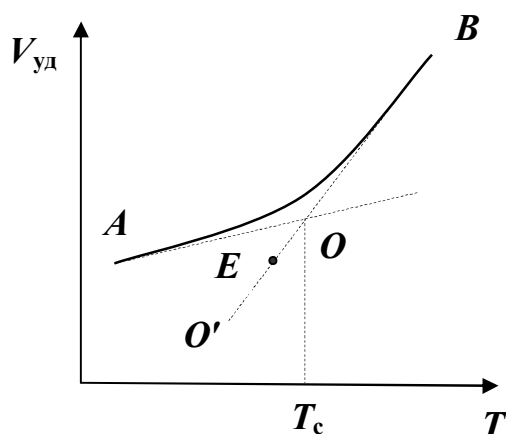


Рис. 3.8. Зависимость удельного объема полимера от температуры

Отрезок ОВ соответствует высокоэластическому состоянию полимера, для которого коэффициент объемного расширения примерно такой же, как и для низкомолекулярной жидкости. Отрезок АО соответствует стеклообразному состоянию, для которого коэффициент

объемного расширения меньше, чем для высокоэластического состояния. Поэтому угол наклона прямой АО к оси температур меньше, чем угол наклона прямой ОВ. Переход от значений коэффициентов объемного расширения, характерных для высокоэластического состояния, к коэффициентам, характерным для твердого тела, происходит не скачкообразно, а постепенно в некоторой области температур. Средняя температура этой области обычно и принимается за температуру стеклования данного полимера.

При определении зависимости удельного объема полимера от температуры наблюдается характерное явление: так же как и у низкомолекулярных веществ, температура стеклования полимера зависит от скорости его охлаждения. Чем медленнее охлаждается полимер, тем ниже температура стеклования. Это явление связано с тем, что не при любой температуре за время опыта устанавливается равновесная структура вещества.

Для низкомолекулярных жидкостей при достаточно высоких температурах время релаксации очень мало и составляет  $\sim 10^{-10}$  с. Поэтому при изменении температуры структура жидкости изменяется практически мгновенно, и удельный объем, измеренный при каждой температуре, является равновесным.

При охлаждении вещества время релаксации увеличивается очень быстро, перегруппировки молекул сильно замедляются, и для установления равновесной структуры требуется значительно больше времени. При кратковременном пребывании вещества в новых температурных условиях в ходе понижения температуры его структура и объем оказываются неравновесными, они сохраняют способность изменяться во времени. Достижение равновесной величины удельного объема во времени называется релаксацией объема.

Аналогичная картина (но только в намного более резкой форме) наблюдается и при стекловании полимеров. Мономерные звенья в цепи полимера соединены химическими связями, поэтому общая подвижность частиц в системе значительно меньше, чем у низкомолеку-



лярных жидкостей. Однако вследствие теплового движения звеньев, в высокоэластическом состоянии время релаксации составляет от  $10^{-1}$  до  $10^{-6}$  с, т. е. относительно мало. Поэтому у высокоэластичных полимеров при применяемых обычно скоростях охлаждения успевает установиться равновесная структура. Следовательно, прямая ОВ отвечает равновесному состоянию.

При понижении температуры интенсивность теплового движения звеньев уменьшается, а время релаксации увеличивается с уменьшением температуры по экспоненциальному закону:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/RT),$$

где  $\tau_0$  — период колебания атомов, равный  $\sim 10^{-13}$  с,  $\Delta U$  — энергия активации, т. е. разность активного (промежуточного) и исходного состояния молекул. В этом случае равновесная структура не успевает установиться, и, следовательно, отрезок ОА соответствует неравновесным значениям объемов.

Приведенная выше формула вытекает из формулы Больцмана, описывающей вероятность перегруппировки молекулярных роев:

$$W = \nu_0 \exp(-\Delta U/RT),$$

где  $\nu_0$  — собственная частота колебаний молекулы ( $\sim 10^{13}$  с $^{-1}$ ). Если учесть, что время релаксации — величина, обратная вероятности, то и получим написанную выше формулу для времени релаксации.

Если бы можно было охлаждать материал так, чтобы при каждой температуре достигалось равновесие, то зависимость  $V = f(T)$  выражалась бы прямой ОВ. Из рис. 3.8 видно, что измеренные значения удельных объемов (прямая ОА) всегда выше равновесных и отличаются от них тем больше, чем ниже температура. Для достижения равновесного состояния материал необходимо длительно выдерживать при данной температуре, т. е. отжигать. Чем ниже температура, тем больше время отжига.

При достаточно медленном охлаждении полимера можно получить его в равновесном состоянии ниже температуры стеклования (точка Е на прямой зависимости удельного объема полимеров от тем-

пературы — рис. 3.8). Необходимое для этого время тем больше, чем ниже температура. Экспериментально выявлено, что для установления равновесной структуры высокомолекулярного полистирола при 60 °С требуется 17 часов. При более низких температурах это время значительно больше, что можно показать с помощью следующей оценки.

Если в выражение для зависимости времени релаксации от температуры подставить значение  $\Delta U = 250$  кДж/моль (энергия активации высокоэластической деформации) и принять, что время релаксации при 60 °С равно 17 часам, то время релаксации при 20 °С окажется равным приблизительно  $10^{10}$  с или 100 годам. Поэтому ясно, что при температурах много ниже температуры стеклования никакой, даже самый медленный отжиг не может привести полимер в равновесное состояние. Но чем длительнее отжиг, тем больше полимер приближается к этому состоянию.

Таким образом, из всего сказанного следует, что чем медленнее проводится охлаждение, тем ниже температура стеклования. Однако, для заметного изменения  $T_c$  требуется очень большое время охлаждения. Так, например, при изменении скорости охлаждения на один порядок температура стеклования изменяется всего на несколько градусов. Поэтому числовые значения  $T_c$ , определенные различными исследователями дилатометрическим методом при обычных скоростях охлаждения, как правило, очень близки.

### *Измерение теплоемкости*

Теплоемкость тела зависит от числа внутренних степеней свободы, т. е. от возможных видов движения молекул. Вещество в жидком состоянии имеет больше степеней свободы, чем в твердом (степени свободы поступательного и вращательного движения у твердых тел отсутствуют). Поэтому при нагревании жидкости поглощаемое тепло расходуется на большее число степеней свободы, т. е. теплоемкость вещества в жидком состоянии всегда больше, чем в твердом.

При охлаждении теплоемкость вещества уменьшается. Если охлаждение сопровождается кристаллизацией, то при температуре кристаллизации теплоемкость изменяется скачкообразно. Процесс стеклования характеризуется постепенным изменением теплоемкости с температурой (рис. 3.9).

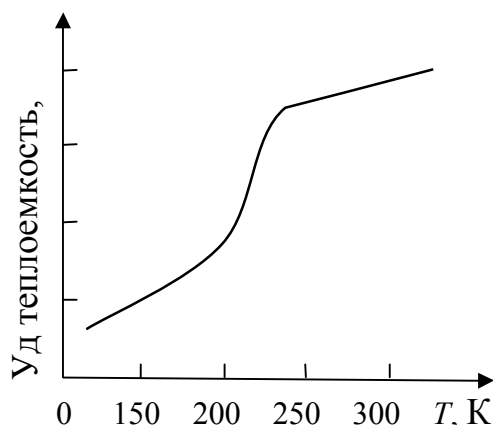


Рис. 3.9. Зависимость удельной теплоемкости  $C_p$  от температуры для полиизобутилена

Иногда при стекловании аморфных полимеров наблюдается изменение теплоемкости с температурой, описываемое кривыми с максимумами (рис. 3.10).

Такой характер зависимости теплоемкости от температуры типичен для фазовых переходов второго рода, но в тех случаях положение максимума на кривой (по оси температур) не зависит от скорости нагревания. При стекловании же полимеров (например, поливинилацетата, полиметилметакрилата и других) высота и положение максимума кривых  $c_p = f(T)$  очень сильно зависят от скорости нагревания. На рис. 3.10 видно, что чем больше скорость нагревания образца, тем больше высота пика. При медленном нагревании максимумы полностью исчезают. Это означает, что наблюдаемый характер зависимости теплоемкости полимера от температуры является результатом релаксационных процессов, происходящих в полимере.

Рассмотрим это явление более подробно.

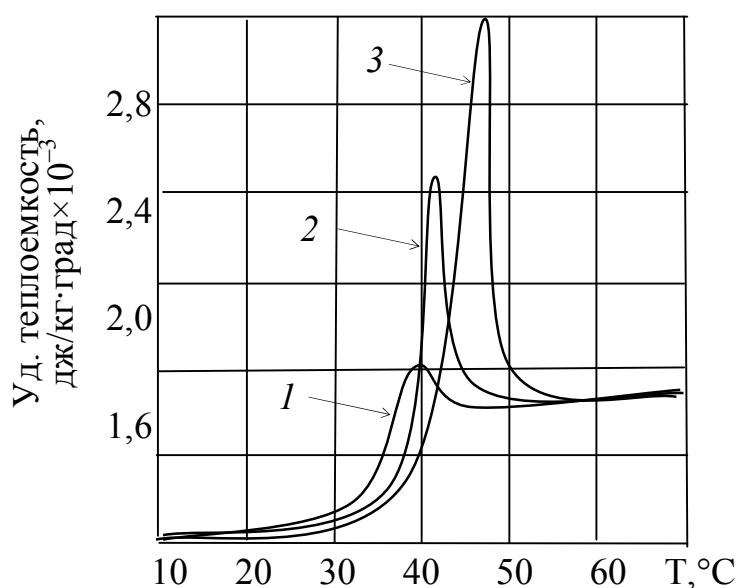


Рис. 3.10. Зависимость удельной теплоемкости  $C_p$  поливинилацетата от температуры при различных скоростях нагрева:  
 1 — 0,1 град/мин; 2 — 0,4 град/мин;  
 3 — 1,5 град/мин

При нагревании тела поглощаемое тепло затрачивается на перегруппировку молекул. Если время, необходимое для этих перегруппировок (время релаксации) меньше времени, в течение которого к телу подводится тепло, молекулы образца успевают перегруппироваться, и теплоемкость изменяется с температурой постепенно. При быстром подводе тепла молекулы не успевают перегруппироваться и теплоемкость не изменяется. С повышением температуры время релаксации уменьшается, и при некоторой температуре оно становится меньше времени, в течение которого подводится тепло; перестройка происходит в очень короткий промежуток времени, что соответствует резкому увеличению теплоемкости.

При дальнейшем нагревании подводимое тепло расходуется на перегруппировки молекул, соответствующие данной температуре, и теплоемкость понижается до равновесного значения, т. е. на кривой появляется максимум. Чем быстрее нагревать полимер, тем выше температура, при которой мгновенно происходят перегруппировки

звеньев, и тем больше высота максимума кривой. С уменьшением скорости подвода тепла высота максимумов понижается. При достаточно медленном нагревании на кривых зависимости  $c_p$  от  $T$  максимумов не наблюдается. Максимумы на кривых  $c_p = f(T)$  соответствуют малым временам релаксации, т. е. переходу полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Средняя температура области резкого изменения теплоемкости может быть принята за температуру стеклования полимера.

### *Измерение модуля упругости*

В высокоэластическом состоянии величина модуля упругости полимера очень мала. Стеклообразное состояние характеризуется большими значениями модуля упругости.

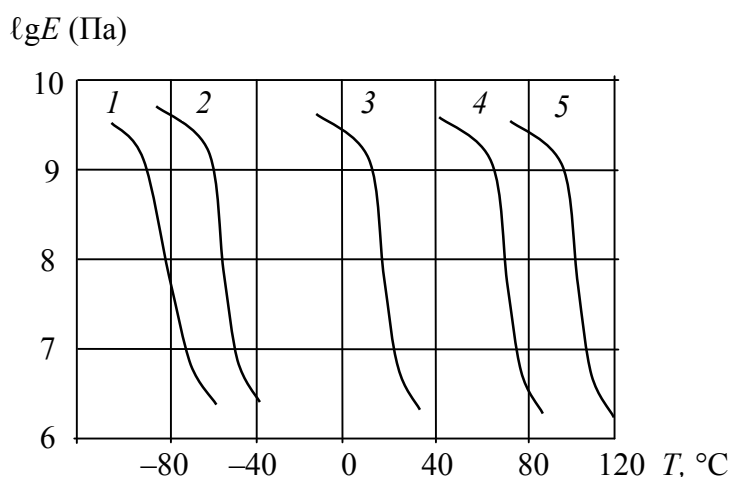


Рис. 3.11. Температурная зависимость релаксационного модуля упругости для бутадиен-стирольных каучуков; соотношение бутадиен — стирол: 1 — 100:0, 2 — 75:25, 3 — 30:70, 4 — 10:90, 5 — 0:100

Переход полимеров из высокоэластического состояния в стеклообразное сопровождается изменением величины модуля на несколько порядков (рис. 3.11). Средняя температура в области резкого изменения модуля упругости обычно и принимается за температуру стеклования. Форма кривых температурной зависимости модуля упругости для большинства аморфных полимеров примерно одинакова,

и их можно совмещать горизонтальным сдвигом вдоль оси температур до совпадения  $T_c$ .

### *Измерение величины деформации*

Для высокоэластического состояния характерны большие деформации при малых напряжениях. Величина равновесной высокоэластической деформации не зависит от температуры, однако при низких температурах высокоэластическая деформация вследствие ее релаксационного характера не успевает развиваться (рис. 3.12). Поэтому величина деформации  $\epsilon_{вэ}$  с понижением температуры уменьшается, и при некоторой температуре небольшие напряжения могут вызвать только небольшие упругие деформации. Температура, при которой величина деформации становится равной упругой деформации, т. е. та температура, при которой материал полностью теряет свои высокоэластические свойства, соответствует температуре стеклования полимера.

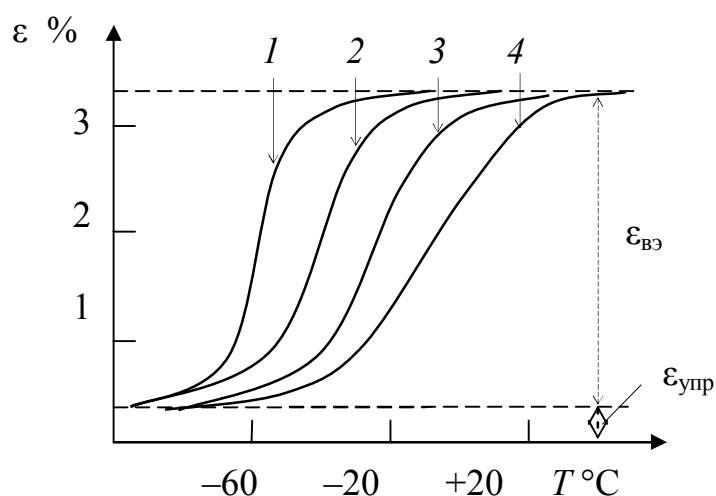


Рис. 3.12. Зависимость деформации сжатия от температуры для натурального каучука при разных частотах воздействия и одинаковой величине напряжения: 1 — 1 Гц; 2 — 10 Гц; 3 — 100 Гц; 4 — 1000 Гц

Следует, однако, указать, что эта температура в сильной степени зависит от частоты деформации. Чем больше частота воздействия, или скорость деформации, тем выше температура стеклования. Отсю-

да вытекает очень важный практический вывод: один и тот же материал при малых частотах деформации (большие времена воздействия) может проявлять высокоэластические свойства, а при больших частотах вести себя как стеклообразный. Это обстоятельство следует учитывать при эксплуатации изделий из полимерных материалов (например, резиновых изделий), которые подвергаются динамической или ударной нагрузке при низких температурах. Испытания, проводимые в статических условиях, могут поэтому не отвечать условиям эксплуатации и неверно характеризовать возможности материала при заданных условиях эксплуатации.

В заводской практике морозостойкость резин очень часто характеризуют так называемым коэффициентом морозостойкости, или морозоустойчивости, равным соотношению величин деформации при некоторой пониженной температуре и при комнатной температуре, например:

$$K = \varepsilon_{-40} / \varepsilon_{+20},$$

где  $\varepsilon_{-40}$  и  $\varepsilon_{+20}$  — деформации при  $-40$  °С и при  $+20$  °С соответственно. Испытания при этом проводят в условиях медленного растяжения. Полученные значения коэффициентов морозостойкости не могут характеризовать поведение резин, работающих в условиях ударных нагрузок или при периодической деформации. В таких случаях рекомендуется определять  $T_c$  полимера при разных частотах действия деформирующей силы.

На практике не всегда важно знать температуру, при которой материал полностью теряет высокоэластические свойства, т. е. температуру стеклования, так как в ряде случаев потеря эластических свойств хотя бы наполовину уже делает изделие непригодным для эксплуатации. Поэтому можно определять температуру, при которой величина деформации уменьшается вдвое по сравнению с первоначальной — так называемую температуру половинной деформации.

### 3.2.2. Релаксационный характер и механизм процесса стеклования

Из изложенного выше следует, что температуру стеклования можно определять по изменению различных физических свойств полимера в зависимости от температуры. При этом, принимая во внимание релаксационный характер процесса стеклования, необходимо учитывать временной фактор (скорость нагревания или охлаждения, время действия силы и так далее). При достаточно медленном охлаждении или достаточно большом времени воздействия силы значения температур стеклования для одного и того же полимера, полученные разными методами, обычно совпадают. Так, излом на кривых изменения удельного объема при изменении температуры происходит в той же области температур, что и резкое увеличение модуля. Это свидетельствует о сходстве характера молекулярных перегруппировок, происходящих при охлаждении и при высокоэластических деформациях. Однако при этом наблюдается и некоторое различие, в связи с чем возникли понятия структурного и механического стеклования.

Структурное, или истинное, стеклование — это процесс образования неравновесных структур полимера при его охлаждении ниже определенной температуры  $T_c$ .

Механическое стеклование связано с поведением материала в механическом поле различной частоты при одной и той же температуре. Так, увеличение частоты воздействия силы с 0,1 до 1000 колебаний в минуту вызывает смещение температуры стеклования на 30–40 °С.

Можно представить себе такую частоту действия силы (например, ультразвуковая частота), при которой даже в области комнатных температур в каучуке или резине не будут успевать происходить молекулярные перегруппировки. В этих условиях материал, эластичный при медленных воздействиях, обнаруживает свойства, соответствующие твердому, стеклообразному состоянию. Такое явление, происходящее при температурах, превышающих температуру стеклования на



десятки градусов, и получило название механического стеклования. При механическом стекловании структура остается равновесной.

Выше обосновывалось утверждение, что стеклование не является фазовым переходом, так как этот процесс не сопровождается фазовым превращением и не имеет многих важнейших признаков этого превращения. Стекло — это неравновесная переохлажденная жидкость, и его структура в значительной степени определяется структурой жидкого расплава, замороженного быстрым охлаждением. Применительно к низкомолекулярным стеклам это всегда было очевидным, однако стеклование полимеров в течение долгого времени отождествляли с фазовым переходом второго рода. Впервые на неправоподобность такой трактовки указали известные отечественные специалисты в области физики полимеров В. А. Каргин и П. П. Кобеко. Впоследствии и другие исследователи признали ошибочность такой аналогии. Флори высказал утверждение, что стеклообразное состояние полимера — это состояние замороженного беспорядка. Однако было установлено, что беспорядок этот весьма относителен, так как даже у аморфных полимеров имеются организованные надмолекулярные структуры, о чем говорилось выше.

При переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое характер надмолекулярных структур может измениться, но фазовое состояние остается тем же, и тепловой эффект перехода отсутствует.

Стеклообразный полимер отличается от высокоэластического не фазовым состоянием, а подвижностью макромолекул и надмолекулярных структур, а следовательно, временами релаксации, которые для полимеров в стеклообразном состоянии очень велики.

Стеклование — это типичный релаксационный процесс и, как было показано, значение самой температуры стеклования зависит от времени охлаждения и частоты механического поля, что и является основным аргументом против трактовки этого перехода как фазового.

Одна из первых попыток объяснить механизм стеклования принадлежит С. Н. Журкову. Согласно его представлениям, возможность стеклования полимеров, как и низкомолекулярных веществ, определяется соотношением между энергией взаимодействия (внутри- и межмолекулярного) и энергией теплового движения звеньев. Энергия межмолекулярного взаимодействия либо не зависит от температуры, либо зависит очень незначительно. Энергия же теплового движения ( $kT$ ) резко уменьшается с понижением температуры и при некоторых определенных ее значениях становится недостаточной для преодоления внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Это приводит к повышению вязкости полимера и к уменьшению интенсивности теплового движения звеньев, т. е. к повышению жесткости его цепей.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на способность полимеров к стеклованию можно проследить на примере полярных полимеров, так как энергия взаимодействия между полярными группами в несколько раз больше, чем между неполярными. Например, энергия взаимодействия между атомами хлора соседних цепей составляет 25 кДж/моль, а групп  $\text{CH}_2$  — только 4,2 кДж/моль. Поэтому связи между атомами хлора или между другими полярными группами ( $\text{CN}$ ,  $\text{OH}$  и другими) соседних цепей более прочны и при недостаточно интенсивном тепловом движении не нарушаются. Таким образом, в полимере в результате сильного межмолекулярного взаимодействия отдельных групп образуются локальные поперечные связи — узлы. Однако такая сетка в отличие от сетки, образованной химическими связями, не является постоянной во времени — локальные межмолекулярные связи легко возникают и разрушаются. Среднее время пребывания групп в связанном положении с понижением температуры увеличивается и вблизи температуры стеклования становится соизмеримым с длительностью эксперимента.

Образование узлов приводит к тому, что подвижность соседних звеньев цепи несколько уменьшается, т. е. их тепловое движение ограничивается. Поэтому даже при наличии сравнительно небольшого

числа длительно существующих узлов вся система становится более жесткой. Таким образом, охлаждение приводит к образованию довольно стабильной структуры, в которой фиксируется случайное относительное расположение молекул полимера. В результате при температуре ниже  $T_c$  полимер приобретает свойства твердого тела. При нагревании полимерного тела выше  $T_c$  поперечные молекулярные связи разрушаются, вследствие чего увеличивается подвижность звеньев и гибкость цепей — полимер переходит в высокоэластическое состояние. Поскольку прочные узлы образуются именно между полярными группами, то температура стеклования полимера должна быть тем выше, чем больше полярных групп имеется в цепи полимера, что и наблюдается в действительности.

С помощью ИК спектроскопии, которая позволяет регистрировать концентрацию водородных межмолекулярных связей, была также доказана роль водородных связей в образовании локальных узлов при температурах ниже температуры стеклования. Этот механизм стеклования характерен для полимеров, содержащих гидроксильные группы (например, поливиниловый спирт) или атомы фтора.

### **3.2.3. Химическое строение полимеров и температура стеклования**

Из всего вышесказанного следует, что температура стеклования должна зависеть от строения и полярности полимера, т. е. именно тех факторов, которые влияют как на гибкость цепи, так и на энергию межмолекулярного взаимодействия.

Действительно неполярные полимеры, как правило, обладают высокой гибкостью цепи и, поскольку величина потенциального барьера вращения невелика, гибкость цепи сохраняется вплоть до очень низких температур. Поэтому неполярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими температурами стеклования. Примеры: натуральный каучук —  $-70$  °С, полиизобутилен —  $-75$  °С, полиизопрен (каучук СКИ) —  $-70$  °С, политетрафторэтилен —  $-150$  °С, силиконовый каучук —  $-120$  °С и так далее.

И наоборот, жесткоцепные полимеры, полимеры, содержащие полярные группы или способные образовывать водородные связи, имеют существенно более высокие температуры стеклования. Примеры: полистирол — от +81 до 100 °С, поливинилхлорид — +80 °С, полиметилметакрилат — от +100 до 125 °С, поливинилацетат — +28 °С, поливиниловый спирт — от +85 до 135 °С и так далее.

Следует заметить, что приведенные здесь величины взяты из конкретных работ, где определение температуры стеклования производилось каким-либо одним методом. В работах, где использовались другие методы, можно встретить и другие значения, причем различия могут достигать 20–30 °С и даже более. Тем не менее, указанные тенденции надежно сохраняются.

Большое значение имеет расположение полярных групп: если электрические поля полярных групп взаимно компенсируются, то цепи обладают достаточной гибкостью и, следовательно, низкой температурой стеклования. Это положение можно проиллюстрировать следующими примерами. Сравним поливинилхлорид ( $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ ) и поливинилиденхлорид ( $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ ). У первого полярные связи  $\text{C}-\text{Cl}$  расположены несимметрично, цепи жесткие, и температура стеклования равна +80 °С. У второго полярные связи  $\text{C}-\text{Cl}$  расположены симметрично, цепь гибкая, и температура стеклования равна –17 °С. Температура стеклования политетрафторэтилена, т. е. полимера, у которого все полярные связи  $\text{C}-\text{F}$  расположены симметрично, равна –150 °С. У сильно полярных полимеров с несимметрично расположенными полярными группами (целлюлоза, полиакрилонитрил и другие) температуры стеклования лежат в области очень высоких температур, часто даже выше температуры их разложения.

На величину температуры стеклования влияет присутствие больших по размеру заместителей, которые затрудняют вращение звеньев, отчего гибкость цепи практически не проявляется. Очевидно, для проявления гибкости цепи в этом случае требуется нагревание до более высоких температур, т. е. температура стеклования таких поли-

меров должна быть довольно высокой ( $T_c$  полистирола  $\approx 100$  °С). В сополимерах бутадиена и стирола (...-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-...) СКС температура стеклования постепенно повышается по мере увеличения количества фенильных остатков в цепи (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Температура стеклования в сополимерах марки СКС**

Марка сополимера	$T_c$ , °С
СКС-10	-80
СКС-30	-72
СКС-50	-46
СКС-70	-4
СКС-90	+34

В табл. 3.1 числами указано процентное содержание стирольных звеньев в сополимере. Наличие фенильного и метильного заместителей при одном и том же атоме углерода приводит к еще бóльшим пространственным затруднениям и повышению температуры стеклования. Так, поли- $\alpha$ -метилстирол имеет более высокую температуру стеклования, чем полистирол. То же самое наблюдается у полимеров, в звеньях которых у одного атома углерода имеется и метильный радикал и группа -COOR. Температура стеклования полиметакрилатов значительно выше, чем полиакрилатов (табл. 3.2).

Экранирование полярных групп неполярными уменьшает величину энергии межмолекулярного взаимодействия и понижает температуру стеклования. Этим можно объяснить низкую температуру стеклования силиконовых каучуков, межмолекулярное взаимодействие у которых мало (взаимодействуют алкильные группировки).

Сильная разветвленность цепей также вызывает стерические затруднения, поэтому, например, разветвленные полибутадиены обладают более высокими температурами стеклования, чем линейные.

Таблица 3.2

**Температура стеклования полиакрилатов**

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$
Полиметакрилат	+7
Полиэтилакрилат	-20
Полибутилакрилат	-40
Полиметилметакрилат	+100
Полиэтилметакрилат	+50
Полибутилметакрилат	+8

Для сополимеров температуры стеклования можно рассчитать по формуле:

$$1/T_c = \varphi_1/T_{c1} + \varphi_2/T_{c2},$$

где  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  — температуры стеклования соответствующих гомополимеров в К,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — весовые доли мономерных звеньев в сополимере.

Температуры стеклования кристаллических полимеров всегда ниже их температуры кристаллизации. Большей частью  $T_c$  (К) кристаллического полимера составляет 0,5–0,67 его температуры кристаллизации. Однако температуры стеклования некоторых кристаллических полимеров, например, политетрафторэтилена, значительно ниже, чем следует из этого соотношения.

*Влияние молекулярной массы на температуру стеклования*

С увеличением молекулярной массы полимера температура стеклования повышается сначала очень быстро, потом медленнее и затем достигает постоянного значения. Типичная кривая зависимости  $T_c$  от молекулярной массы полимера приведена на рис. 3.13.

Для описания этой зависимости было предложено два соотношения:

$$T_c = T_{c,\infty} - c/M$$

или:

$$1/T_c = 1/T_{c,\infty} + c'/T,$$

где  $T_c$  — абсолютная температура стеклования полимера данной молекулярной массы  $M$ ;  $T_{c,\infty}$  — предельное значение температуры стеклования, которое достигается при бесконечно большой длине цепи;  $c$  и  $c'$  — постоянные.

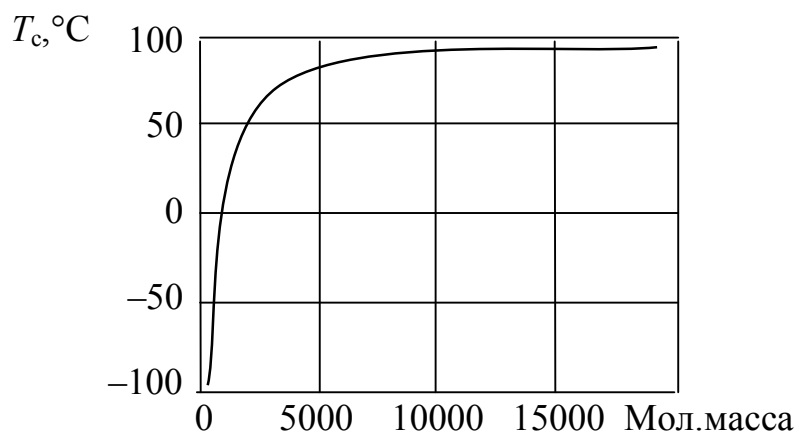


Рис. 3.13. Зависимость температуры стеклования от молекулярной массы полистирола

Молекулярная масса, при которой достигается постоянство температуры стеклования, зависит от кинетической гибкости цепи полимера. У полимеров с очень гибкими цепями (полиизобутилен) температура стеклования приобретает постоянное значение, начиная с  $M = 1000$ ; у полимеров, цепи которых обладают малой кинетической гибкостью, температура стеклования становится постоянной при  $M = 12000$ – $20000$  и выше.

### 3.2.4. Термомеханический метод исследования полимеров

Низкомолекулярные вещества и, следовательно, низкомолекулярные полимеры из стеклообразного состояния переходят в жидкое. Высокомолекулярные вещества из стеклообразного состояния переходят в высокоэластическое состояние, а при дальнейшем нагревании — в вязкотекучее состояние. Поэтому у высокополимеров в отличие от низкомолекулярных веществ температуры текучести и стеклования не совпадают.

Переход полимера из высокоэластического состояния в вязкотекучее по кривым температурного изменения объема или теплоемко-

сти обнаружить не удастся. Этот переход обнаруживается достаточно хорошо при исследовании температурной зависимости деформации.

Метод, состоящий в измерении зависимости деформации полимера от температуры, называется термомеханическим методом.

Кривая зависимости деформации от температуры при постоянной нагрузке называется термомеханической кривой.

#### *Термомеханическая кривая аморфных линейных полимеров*

Для аморфных линейных полимеров высокой молекулярной массы термомеханическая кривая имеет три участка, соответствующих трем физическим состояниям (рис. 3.14).

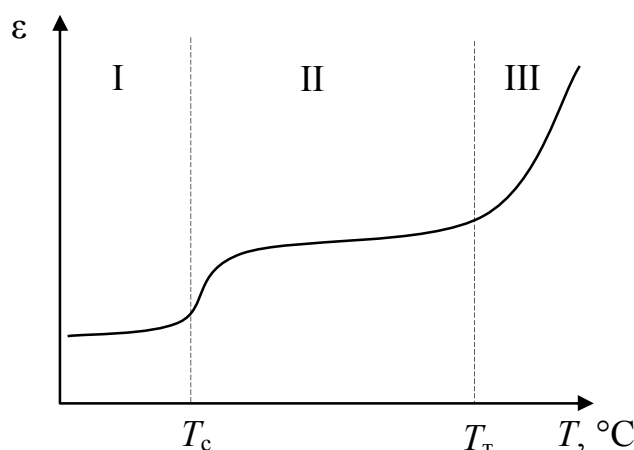


Рис. 3.14. Термомеханическая кривая аморфного полимера: I — стеклообразное состояние; II — высокоэластическое состояние; III — вязкотекучее состояние

Первый участок (I) соответствует стеклообразному состоянию, для которого характерны малые деформации при небольших значениях напряжения, второй (II) — высокоэластическому состоянию с большими обратимыми деформациями. На эти деформации накладывается деформация течения, которая с повышением температуры увеличивается. При достаточно высоких температурах относительные перемещения цепей как единого целого настолько облегчаются, что наступает так называемое истинное течение полимера. Полимер пере-



ходит из высокоэластического состояния в вязкотекучее. Это переход сопровождается резким увеличением деформации (участок III).

Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (температура текучести  $T_T$ ) не является определенной точкой: это средняя температура той области, в которой развивается истинное течение полимера.

Следует заметить, что резкое увеличение деформации не всегда можно отождествлять с истинным течением. Для некоторых полимеров увеличение угла наклона кривой  $\varepsilon = f(T)$  является следствием быстро развивающейся при повышенной температуре обратимой высокоэластической деформации. Для того чтобы убедиться, что увеличение угла наклона кривой свидетельствует о развитии процесса течения, необходимо иметь экспериментальные данные, подтверждающие необратимость больших деформаций. Только в этом случае по термомеханической кривой можно определить температуру текучести.

Температура текучести полимера, так же как и температура стеклования, зависит от режима деформации. Поэтому сравнивать температуры текучести полимеров разного строения можно только в том случае, если они определены при одних и тех же условиях (одинаковые напряжения, скорости нагрева и другие условия). При этом наблюдается определенная зависимость температуры текучести от молекулярной массы полимера, его полимолекулярности и полярности.

#### *Влияние молекулярной массы полимера на температуру текучести*

Влияние молекулярной массы на температуру текучести полимеров впервые было изучено Каргиным и Соколовой. Термомеханические кривые одного полимергомологического ряда схематически представлены на рис. 3.15. Из рисунка видно, что низкомолекулярные полимергомологи могут находиться только в двух состояниях: стеклообразном и жидком, причем их температуры стеклования и текучести совпадают. Переход из стеклообразного состояния в жидкое сопровождается резким возрастанием деформации. По мере увеличения

молекулярной массы кривая смещается в сторону более высоких температур, т. е. температура стеклования полимера повышается. При некотором значении молекулярной массы температура перехода «расщепляется» на  $T_c$  и  $T_T$  — на кривой появляются три участка.

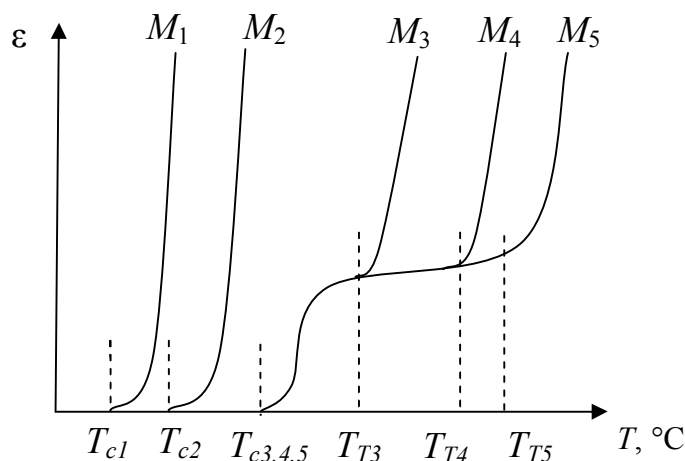


Рис. 3.15. Термомеханические кривые полимеров одного полимергомологического ряда: ( $M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$ );  $T_c$  и  $T_T$  — температуры стеклования и текучести полимергомологов с соответствующей молекулярной массой

С дальнейшим увеличением молекулярной массы температура стеклования остается постоянной, а температура текучести продолжает увеличиваться, следовательно, разность  $T_T - T_c$ , характеризующая температурный диапазон эластичности, тем больше, чем больше молекулярная масса полимера. Закономерность, представленная на рис. 3.15, является общей для всех аморфных линейных полимеров. При этом величина молекулярной массы, начиная с которой температура перехода «расщепляется» на  $T_c$  и  $T_T$ , зависит от гибкости цепи: чем жестче цепь, тем выше молекулярная масса соответствующей «расщеплению» температуры перехода. Так, у полиизобутилена участок высокоэластической деформации появляется уже при молекулярной массе  $M \approx 1000$ , а у полистирола — при  $M \approx 40000$ .

Таким образом, высокомолекулярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими температурами стеклования и высо-

кими температурами текучести, т. е. широким интервалом высокоэластичности (от  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Высокомолекулярные полимеры с более жесткими цепями имеют высокие температуры стеклования и небольшой интервал высокоэластичности (от  $+100$  до  $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Полимеры, обладающие еще меньшей гибкостью цепи, имеют очень высокие значения  $T_c$ , но разность  $T_T - T_c$  у них настолько мала, что практически они не проявляют высокоэластических свойств даже при повышенных температурах. В этом случае часто говорят о размягчении полимера, т. е. о переходе его из стеклообразного непосредственно в вязкотекучее состояние.

*Влияние полимолекулярности и полярности полимеров  
на температуру текучести*

Термомеханические кривые полимолекулярных полимеров несколько отличаются от термомеханических кривых полимеров, сравнительно однородных по молекулярной массе. Для полимолекулярных полимеров термомеханическая кривая приобретает размытый характер (рис. 3.16). Это объясняется тем, что фракции полимера с различными молекулярными массами переходят в вязкотекучее состояние при разных температурах.

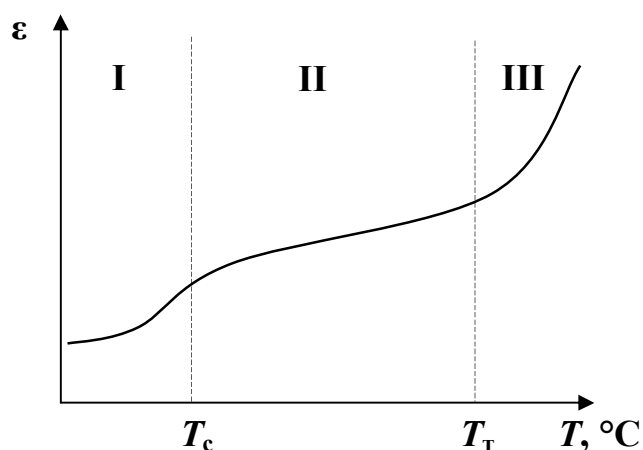


Рис. 3.16. Термомеханическая кривая полимолекулярных полимеров (обозначения те же, что и на рис. 3.14)

Полярность макромолекул также существенно влияет на температуру текучести полимера. Поскольку взаимодействие между полярными цепями сильнее, чем между неполярными, вязкость полярных полимеров выше. Поэтому для того, чтобы вызвать перемещение цепей как единого целого, полярный полимер необходимо нагреть до более высокой температуры, т. е. он обладает более высокой температурой текучести.

### *Термомеханическая кривая кристаллических полимеров*

Кристаллические полимеры при нагревании их выше температуры кристаллизации также переходят в зависимости от величины молекулярной массы в высокоэластическое или вязкотекучее состояние. Так, высокомолекулярный кристаллический полиэтилен при нагревании до температуры, превышающей  $T_{кр}$ , переходит в высокоэластическое состояние, а полиамиды сравнительно невысокой молекулярной массы переходят при этом в вязкотекучее состояние.

Естественно, что кристаллический полимер ниже  $T_{кр}$  ведет себя при малых напряжениях как твердое тело (величина его деформации сравнительно мала); выше температуры кристаллизации деформация резко возрастает. Термомеханические кривые кристаллических и аморфных полимеров значительно отличаются друг от друга (рис. 3.17).

Наиболее специфический вид на рис. 3.17 имеет термомеханическая кривая аморфного изотактического полистирола (кривая 3). Такой полистирол может быть получен в аморфном состоянии путем быстрого охлаждения расплава. Из рис. 3.17 следует, что, подобно атактическому (т. е. аморфному) полистиролу, аморфный изотактический полистирол при температуре порядка 80–100 °С переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое; при температуре 130–140 °С наблюдается уменьшение деформации, которое происходит вплоть до 220 °С, т. е. до температуры кристаллизации, выше которой деформация снова увеличивается. Уменьшение деформации свидетельствует об отвердевании полимера в этой области темпера-

тур, причем согласно рентгеновскому исследованию, отвердевание происходит с образованием кристаллической решетки.

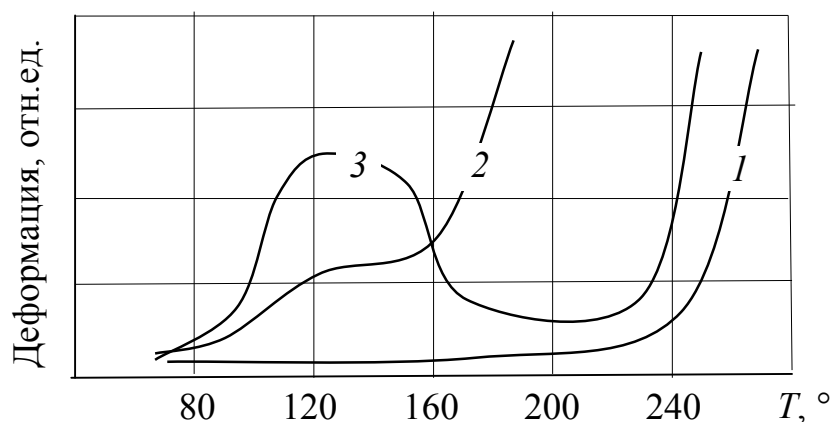


Рис. 3.17. Термомеханические кривые изотактического и атактического полистирола:  
 1 — изотактический кристаллический полистирол; 2 — атактический полистирол;  
 3 — изотактический аморфный полистирол

Таким образом, аморфный изотактический полистирол при температуре ниже  $T_c$  находится в стеклообразном состоянии. При этом подвижность его звеньев очень мала, и кристаллизации не происходит. При температуре выше  $T_c$  подвижность звеньев возрастает, и благодаря регулярной структуре изотактический полистирол кристаллизуется. Будучи закристаллизован, он сохраняет свою кристаллическую структуру вплоть до температуры плавления.

#### *Термомеханические кривые для сетчатых полимеров*

Термомеханические кривые, представленные на вышеприведенных рисунках, выражают зависимость деформации от температуры только для линейных полимеров, не претерпевающих при нагревании никаких химических превращений. Для структурирующихся полимеров термомеханические кривые имеют иной вид, причем характер кривых зависит от того, в какой области температур реакции сшивания протекают с заметными скоростями.

Реакциями сшивания (структурирования) называются реакции образования поперечных химических связей между макромолекула-

ми, приводящие к получению полимеров сетчатого строения. Реакции могут протекать в процессе синтеза полимеров, а также при переработке уже полученных линейных полимеров. При синтезе полимеров сшивание цепей в большинстве случаев нежелательно, так как при этом получают нерастворимые и неплавкие продукты, которые трудно извлечь из реактора. Поэтому при полимеризации и поликонденсации обычно получают полимеры линейного или разветвленного строения. При изготовлении из таких полимеров изделий в некоторых случаях возможно специально провести реакции сшивания (структурирования). В резиновой промышленности эти реакции называют вулканизацией, в промышленности пластических масс — отверждением. Такие реакции могут протекать при воздействии ионизирующих излучений или при нагревании (иногда при этом используют специальные вулканизирующие агенты, которые вводят в систему).

Сшивание полимеров под влиянием ионизирующих облучений называется радиационным сшиванием. Этот процесс наиболее полно изучен на примере полиэтилена, при облучении которого происходит выделение водорода с одновременным увеличением степени ненасыщенности молекул. Механизм процесса сводится к следующему. При действии на молекулу полиэтилена  $\gamma$ -лучей генерируются свободные радикалы, которые, реагируя с молекулой или с другим макрорадикалом, образуют разветвление или мостик (сшивку). В результате отрыва атома водорода от метиленовой группы образуются двойные и поперечные мостиковые связи. По количеству выделяющегося водорода можно определить число сшивок. Радиационное сшивание позволяет получать материалы с повышенной термостойкостью, нерастворимые в органических растворителях и обладающие рядом других ценных свойств.

Поперечные химические связи в полимерах могут образовываться непосредственно между атомами углерода соседних макромолекул без применения других веществ или при помощи различных со-

единений, специально вводимых в систему. Такие вещества называются вулканизирующими или отвердителями.

Полимеры, образующие пространственные сетки, принято называть терморезактивными или термоотверждаемыми.

Полимеры, у которых при нагревании не образуются поперечных связей, и которые при некоторой определенной температуре размягчаются и переходят из твердого в пластическое (вязкотекучее) состояние, называются термоплавкими или термопластичными.

Иногда сам полимер не является терморезактивным, а смесь такого полимера с вулканизирующим агентом (отвердителем) терморезактивна. В терморезактивных полимерах (или смесях) поперечные связи могут образовываться и при комнатных температурах, но скорость сшивания при этом, как правило, очень невелика. Это имеет большое значение для хранения терморезактивных смесей.

С повышением температуры скорость большинства известных реакций сшивания резко увеличивается. Поэтому на практике реакции вулканизации и отверждения проводят обычно при нагревании. Однако в настоящее время уже синтезированы системы полимер — вулканизирующий агент, отверждающиеся с высокими скоростями и на холоде (холодная вулканизация, холодное отверждение).

Если сшивание интенсивно происходит при температуре выше температуры текучести, то полимер переходит в вязкотекучее состояние, но по мере образования поперечных химических связей величина деформации течения уменьшается (рис. 3.18, кривая 1).

При достаточном числе этих связей течение становится невозможным: полимер из вязкотекучего состояния переходит в высокоэластическое, и, наконец, в стеклообразное состояние. Если в полимере поперечные связи образуются при температурах ниже температуры текучести, т. е. тогда, когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, то перейти в вязкотекучее состояние он вообще не может. При дальнейшем нагревании, вследствие увеличения частоты сетки, величина высокоэластической деформации уменьшается, и по-

лимер переходит в стеклообразное состояние (рис. 3.18, кривая 2). Таким образом, сшитый полимер может находиться только в двух состояниях: высокоэластическом и стеклообразном.

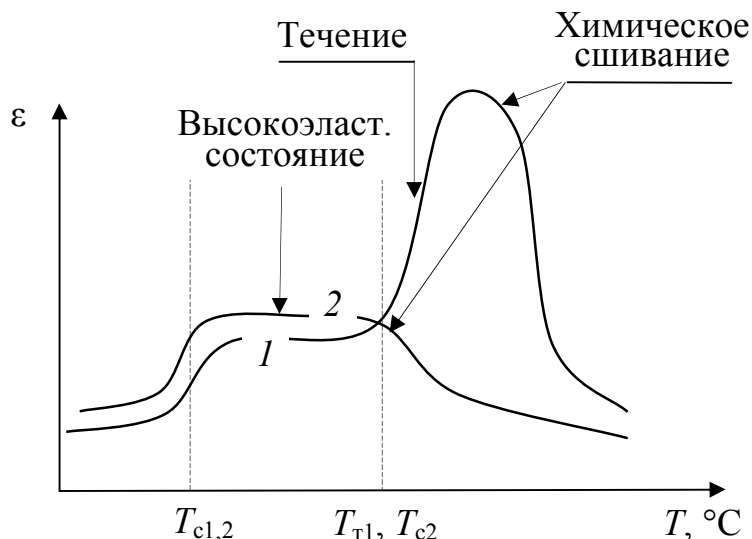


Рис. 3.18. Термомеханические кривые структурирующихся полимеров: 1 — структурирование (сшивание) после наступления текучести; 2 — структурирование в высокоэластическом состоянии

### *Практическое значение термомеханического метода*

Термомеханический метод получил большое распространение при изучении свойств полимеров. Достоинства метода заключаются в его простоте и возможности быстрого определения таких важных характеристик полимерных материалов, как температуры стеклования и текучести. Термомеханический метод позволяет выяснить способность полимера к структурированию, определить температуры начала образования поперечных связей и полного отверждения. По величинам деформации полимера при постоянной температуре через разные промежутки времени можно судить о скорости образования поперечных связей.

При изучении реакций поликонденсации и полимеризации термомеханический метод имеет огромное преимущество по сравнению



с методом, основанным на измерении вязкости, так как по вязкости можно судить о протекании процесса только до начала образования поперечных связей.

При помощи термомеханического метода можно исследовать влияние различных веществ на отверждение полимеров. Влияние содержания уротропина на процесс отверждения феноло-формальдегидных олигомеров иллюстрирует рис. 3.19.

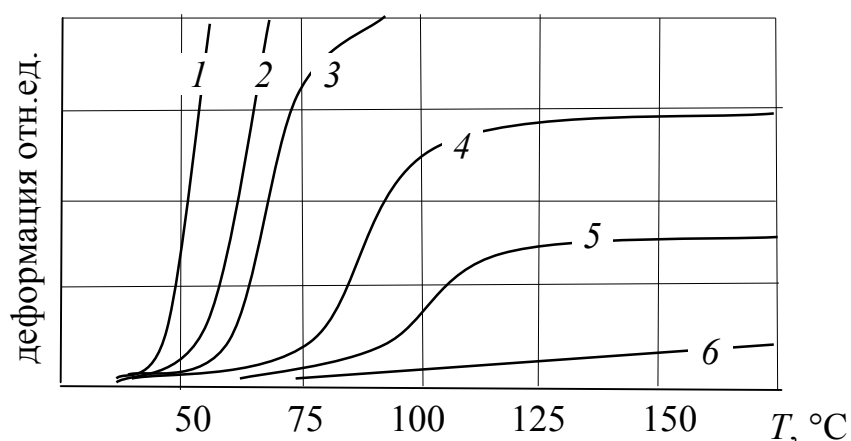


Рис. 3.19. Влияние содержания уротропина на отверждение феноло-формальдегидных олигомеров

Из рис. 3.19 видно, что при содержании уротропина, равном 1,1 %, полимер еще сохраняет способность переходить в вязкотекучее состояние. При бóльших количествах уротропина полимер теряет текучесть вследствие образования пространственной сетки. По мере увеличения количества введенного отвердителя  $T_c$  сдвигается в сторону более высоких температур; при этом происходит одновременное возрастание модуля упругости. При 11 % содержания уротропина высокоэластическая деформация не проявляется.

Так же можно изучать влияние пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов на технологические свойства каучуков, резин и пластических масс.

Термомеханический метод был также использован для определения влияния  $\gamma$ -излучения на силиконовые каучуки. Было показано, что под влиянием  $\gamma$ -лучей в силиконовых каучуках образуются сетки,

которые предотвращают кристаллизацию этих каучуков, обычно происходящую при  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Облученные сшитые полимеры при этой температуре сохраняют высокоэластические свойства до  $T_c = -125\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3. НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ

На протяжении многих лет изучение упорядоченности расположения макромолекул сводилось, главным образом, к выяснению возможности получения полимера в кристаллическом или аморфном состоянии и к исследованию типа кристаллической решетки. Одной из первых теорий строения полимеров была так называемая мицеллярная теория, господствовавшая в 30-е годы XX века. Согласно этой теории предполагалось, что высокомолекулярные соединения построены из мицелл, представляющих собой пучки жестких макромолекул. Мицелла — отдельная частица дисперсионной фазы, т. е. высокодисперсной коллоидной системы с жидкой дисперсной средой. Состоит из ядра (кристаллической или аморфной структуры) и поверхностного слоя, включающего сольватно связанные молекулы жидкости. В каждую мицеллу плотно укладывается по 40–50 макромолекул. Мицеллярная теория была не в состоянии объяснить многие свойства полимеров и совершенно неправильно интерпретировала процессы их растворения.

Развитие представлений о гибкости цепей полимеров, накопление большого экспериментального материала по изучению их структур привели к созданию иных представлений о взаимном расположении молекул в полимере. Так, аморфный каучукоподобный полимер стали рассматривать как совокупность очень длинных, гибких, перепутанных между собой цепей, которые под влиянием теплового движения звеньев непрерывно изменяют свою форму. Модель кристаллического полимера предусматривала существование в нем кристаллических и аморфных областей, причем принималось, что одна цепь может проходить через ряд кристаллических и аморфных областей. Согласно этой модели, в аморфных областях участки цепей могут взаимно перепутываться.

Полученные позднее экспериментальные данные и развитие теоретических представлений заставили подвергнуть критике и эту модель строения полимеров, долгое время остававшуюся общепринятой.

В. А. Каргин, А. И. Китайгородский и Г. Л. Слонимский в 1957 г. выдвинули ряд соображений, которые могут быть сформулированы следующим образом:

— хаотически перепутанные гибкие цепные молекулы не могут упаковываться достаточно плотно, в то время как имеющийся экспериментальный материал свидетельствует о высокой плотности упаковки полимеров;

— легкость фазовых превращений, в случае кристаллических полимеров происходящих при их нагревании или охлаждении, совершенно несовместима с представлением о перепутанных цепях;

— невозможно построить модель полимера, в которой цепи выходили бы из упорядоченной области, перепутывались и затем те же самые цепи снова образовывали упорядоченную область.

В последующее время на основании результатов электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований возникли новые представления о надмолекулярных структурах в полимерах. Под этим термином понимают любые структуры, образованные в результате различной укладки макромолекул. Установлено, что полимеры характеризуются многообразием надмолекулярных структур в кристаллическом состоянии и способностью к упорядочению и «самоорганизации» уже в аморфном состоянии.

### *Надмолекулярные структуры в аморфных полимерах*

Рассмотрим вначале несколько подробнее представления Каргина, Китайгородского и Слонимского. Они считали, что первичными элементами для образования надмолекулярных структур еще в аморфном состоянии (например, в расплаве) являются или глобулы (свернутые в плотный клубок молекулы), или развернутые линейные макромолекулы. При контактировании глобул могут возникать поли-

молекулярные глобулярные структуры, содержащие не одну, а значительно большее число макромолекул (до тысячи), или пачки, образованные разворачивающимися глобулами. Пачки могут возникать и в результате контактирования первичных жестких линейных цепей как при формовании полимера из растворов и расплавов, так и при полимеризации.

Пачка намного длиннее макромолекулы. Это означает, что пачка может состоять из нескольких рядов цепей, в которых цепи расположены примерно так, как это показано на рис. 3.20.



Рис. 3.20. Схематическое изображение пачки макромолекул

Судя по наблюдаемым толщинам пачек, они составлены из небольшого числа молекул. В определенных условиях при достаточной гибкости макромолекул пачки могут изгибаться, что отчетливо видно на электронно-микроскопических снимках.

Способность цепей укладываться в пачки определяется их гибкостью и величиной межмолекулярного взаимодействия. Гибкие цепи легко укладываются в пачки благодаря тому, что они могут менять конформации и перемещаться по частям. Укладыванию в пачки жестких цепей способствует молекулярное взаимодействие полярных групп, присутствие которых и обуславливает жесткость цепи. Пачки образуются в аморфном состоянии полимера и характеризуются наличием ближнего порядка в расположении цепей. Упорядочение цепей в пачках может быть более или менее совершенным.

Пачки полимерных цепей — это простейшие первичные надмолекулярные образования, существование которых (как считали Каргин и соавторы) наблюдается у некристаллизующихся и кристаллизующихся полимеров.

При температурах ниже температуры стеклования, в особенности у полимеров с жесткими цепями и сильным межмолекулярным взаимодействием, пачки очень устойчивы. Они агрегируются, создавая более крупные образования — аморфные фибриллы, или дендриты.

При температурах выше температуры стеклования, когда подвижность макромолекул велика, пачки сливаются друг с другом, образуя так называемые полосатые структуры. Это типично для полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии, если их молекулы не свернуты в глобулы.

Кроме электронно-микроскопических фотографий в пользу пачечной модели аморфного состояния говорит и ряд других факторов: небольшое (~10 %) различие в плотности между кристаллическими и аморфными областями одного и того же полимера, высокая скорость кристаллизации некоторых гибкоцепных полимеров (например, полиэтилена). Все это наводило на мысль, что упорядоченные области, которые являются заготовками для будущих кристаллитов, должны содержаться и у полимера, находящегося в аморфном состоянии. Однако, по мнению последующих исследователей, микрофотографии, приводившиеся в доказательство пачечной модели, нельзя считать убедительными — они могут быть следствием так называемых артефактов<sup>2</sup> — влиянием паразитных факторов, приводящих к неверной интерпретации наблюдавшихся изображений структур. Поэтому пачечная модель подверглась впоследствии критическому пересмотру.

Были предложены новые модели надмолекулярной организации аморфного полимера. Используя результаты электронно-микроскопических исследований ряда аморфных полимеров, Йех предположил, что аморфное состояние полимеров характеризуется наличием упорядоченных областей — доменов («зерен»), образован-

---

<sup>2</sup> Артефакт (от лат. *arte* — искусственно и *+ factus* — сделанный) — эффекты, возникающие при исследовании объекта, вследствие воздействия на него самих условий исследования.

ных молекулами, имеющими складчатые конформации. Домены соединяются между собой с помощью проходных цепей (рис. 3.21).

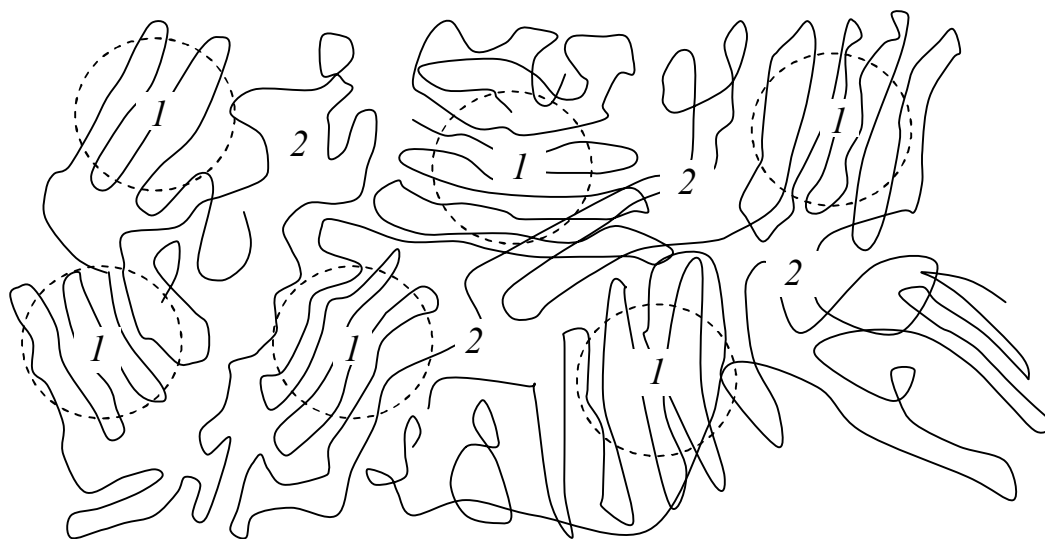


Рис. 3.21. Модель структуры аморфного полимера по Йеху:  
1 — домены, 2 — проходные цепи

Междоменные области состоят из звеньев неупорядоченно расположенных цепей, а также включают в себя проходные цепи и свободные концы цепей, не вошедшие в домены.

Были предложены и другие модели (фибриллярная, кластерная, разупорядоченного кристалла).

Очень важные результаты были получены в экспериментах по определению размеров молекулярных клубков непосредственно в массе аморфного полимера. Для этого смешивали в растворе обычный полистирол и полистирол, где часть атомов водорода была заменена в процессе синтеза на дейтерий.

В пленке полимера, полученной из раствора, содержание дейтерированного компонента составляло около 1 %, т. е. образец представлял собой разбавленный твердый раствор одного компонента в другом. Измерение интенсивности рассеяния нейтронов в такой системе позволило определить среднеквадратичные размеры клубка дейтерированного полистирола в среде обычного полистирола. Оказалось, что размеры молекулярных клубков этого полимера, находяще-

гося в среде себе подобных, в пределах ошибки опыта совпадают с размерами этих же молекул в  $\theta$ -растворителе. Таким образом, в массе аморфного полимера полимерные молекулы находятся в виде рыхло свернутых клубков, так же как и в разбавленном растворе.

Отсюда следуют важные выводы.

Во-первых, молекулы в аморфном полимере находятся в перепутанном состоянии. Это следует из того, что внутри клубка одной макромолекулы обязательно должны входить (и выходить из клубка) другие макромолекулы. Если клубок каждой макромолекулы рыхлый, как в  $\theta$ -растворителе, то он должен быть заполнен соседними молекулами, иначе плотность полимера, как это указывалось выше, составляла бы  $0,01 \text{ г/см}^3$  вместо величины, близкой к  $1,0 \text{ г/см}^3$ . Заполнение клубков соседними молекулами, также имеющими форму клубков, неизбежно приводит к общей перепутанности макромолекул, к образованию пространственной сетки зацеплений.

Во-вторых, результаты опытов по определению размеров клубков макромолекул в массе аморфного полимера показывают, что наличие флуктуаций плотности (что, собственно, и является причиной рассеяния) не ведет к заметному отклонению формы молекулярных клубков от среднестатистической. Это возможно только в том случае, если ассоциаты, имеющие повышенную плотность упаковки, образованы не целыми макромолекулами, а сегментами макромолекул.

Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом: ассоциаты наряду с зацеплениями являются узлами пространственной «физической» сетки, которая связывает макромолекулы в единое целое. Весьма вероятно образование ассоциатов складчатой структуры, когда макромолекула, складываясь, несколько раз входит в один и тот же ассоциат.

Узлы пространственной сетки в аморфном полимере при температуре выше температуры стеклования не являются строго фиксированными. Они могут разрушаться и возникать вновь под действием теплового движения и внешних механических сил. Поэтому про-

странственная сетка, узлы которой образованы зацеплением макромолекул и ассоциатами сегментов, называется флуктуационной сеткой. Исследование температурной или частотной зависимости модуля упругости аморфных полимеров позволяет рассчитать число узлов флуктуационной сетки.

На рис. 3.22, *а* показано строение узлов флуктуационной сетки аморфного полимера. Схема эта является лишь предположительной. Она отражает наличие двух типов узлов — ассоциатов сегментов и зацеплений макромолекул. Флуктуационная сетка может быть смоделирована, как это показано на рис. 3.22, *б*, некоторой совокупностью узлов, связанных проходными макромолекулами, т. е. макромолекулами, участвующими в построении нескольких узлов.

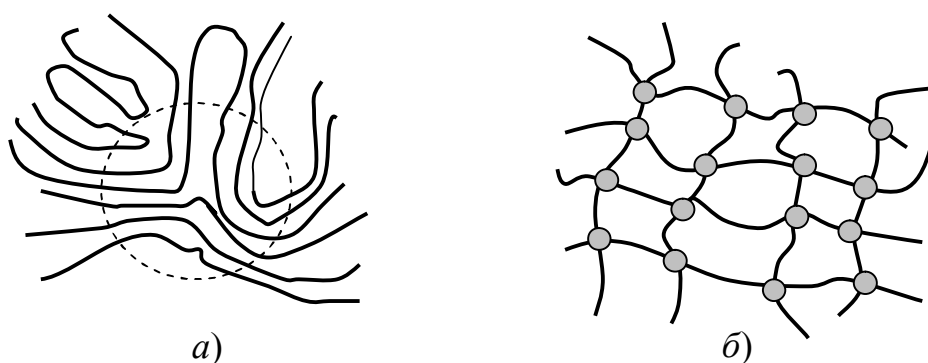


Рис. 3.22. Флуктуационная сетка и возможное строение ее узлов: *а*) узел (ассоциат с параллельной укладкой); *б*) модель флуктуационной сетки

Время жизни флуктуаций плотности (ассоциатов и узлов зацеплений) может быть велико при обычной температуре. Так, время оседлой жизни сегмента, не входящего в узел флуктуационной сетки, составляет при 20 °С  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  с в неполярном эластомере, а время оседлой жизни сегментов, входящих в узлы сетки, равно  $10$ – $10^4$  с, т. е. достигает почти 3 часов. Это время оседлой жизни меньше, чем время релаксации (перегруппировки) химических связей (20000 дней  $\approx$  55 лет), однако же достаточно велико, чтобы наличие флуктуационной сетки обуславливало упругие, обратимые деформации даже в линейном полимере, особенно при малом времени действия силы.



Разумеется, модель флуктуационной сетки не исключает существование более сложных надмолекулярных структур. Особенно это относится к сильно полярным полимерам, где существование отдельных макромолекул в виде рыхлых клубков не является доказанным.

Все специалисты признают (на основании рентгеновских исследований), что в аморфных полимерах (как, впрочем, в обычных жидкостях и других аморфных веществах) имеются области ближнего порядка, в которых на расстоянии в 10–15 Å от любой точки сохраняется однотипная пространственная упорядоченность. Тем не менее, имеющиеся экспериментальные данные, по-видимому, не позволяют однозначно судить о морфологии полимерных цепей в аморфном состоянии.

Значительно более определенны представления о надмолекулярной структуре кристаллических полимеров, хотя и в этом случае установлено многообразие структурных элементов, соответствующих различным уровням надмолекулярной организации.

#### *Надмолекулярные структуры в кристаллических полимерах*

Как уже неоднократно указывалось выше, важной особенностью кристаллических полимеров является то, что они состоят не только из кристаллических, но и из аморфных областей. При этом необходимо помнить, что представление о структуре кристаллического полимера как о совокупности четко разделенных фаз является известной идеализацией. На самом деле между кристаллическими и аморфными областями существуют участки с промежуточной степенью упорядочения. Резкая граница между кристаллитами (наименьшими образованиями, в которых сохраняется дальний порядок) и аморфными областями, как правило, отсутствует. Это в немалой степени связано с тем, что одна и та же макромолекула может находиться в нескольких кристаллитах, проходя при этом через несколько аморфных областей. Существование таких проходных цепей является характерной чертой кристаллических полимеров. Именно проходные цепи, в конечном счете, ответственны за механическую прочность полимера, они в пер-

вую очередь принимают на себя основную нагрузку при деформировании полимера.

Иногда считают, что кристаллический полимер можно рассматривать как аморфную матрицу, в которой хаотически распределены небольшие кристаллиты. Очевидно, что для высококристаллических полимеров (со степенью кристалличности 70–90 %) такая модель явно непригодна. Высококристаллический полимер более естественно рассматривать как некоторую (достаточно дефектную) кристаллическую решетку, пустоты в которой заполнены аморфным веществом. Роль аморфных областей могут играть места, насыщенные дефектами кристаллов, перегибы цепей, образующих складчатые кристаллы и тому подобные дефекты.

Для кристаллических полимеров характерно многообразие структурных элементов, соответствующих различным уровням надмолекулярной организации.

Основным элементом структуры кристаллического полимера является кристаллит. Обычно в образовании кристаллитов принимают участие лишь небольшие регулярные участки макромолекул, длина которых не превышает сотен ангстрем. В результате своеобразной «сборки» кристаллитов могут быть получены более сложные надмолекулярные образования. Долгое время считалось, что кристаллиты в полимерах образованы только выпрямленными полимерными цепями (так называемые структуры КВЦ). Действительно, существование таких структур считается надежно установленным, но такая морфология характерна только для жесткоцепных полимеров. Гибкоцепные же полимеры при кристаллизации обычно образуют так называемые складчатые кристаллы. На рис. 3.23 показана схема формирования такого кристаллического образования (КСЦ), представляющего собой пластинку и называемого ламелью. Понятие о кристаллических ламелях (пластинах), толщина которых определяется длиной складки полимерной цепи, является одним из важнейших в морфологии кристаллических полимеров. Толщина пластин зависит от температуры и

длительности кристаллизации и увеличивается при возрастании последних, а также при длительном отжиге в интервале между температурами кристаллизации и плавления.

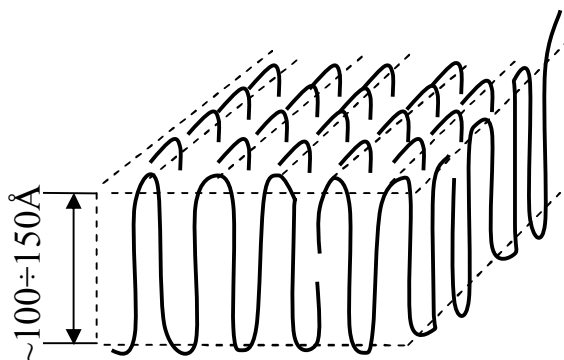


Рис. 3.23. Схема образования ламели из сложенных цепей

Обычно единичные пластинчатые кристаллы образуются в переохлажденных очень разбавленных растворах. Из расплавов их практически не удастся вырастить, так как сразу образуется большое число центров нуклеации, и взаимные помехи приводят к так называемому дендритному росту. В результате возникают новые более сложные надмолекулярные структуры — сферолиты, представляющие собой «сборные конструкции» из лучей (фибрилл), в свою очередь образованных чередованием кристаллических и аморфных участков (рис. 3.24). При приложении внешних полей (например, при растяжении) можно, в принципе, заставить гибкоцепные полимеры вести себя аналогично жесткоцепным, т. е. получить фибриллярные структуры, основными элементами которых являются микрофибриллы. Микрофибриллы похожи на неразветвленные лучи сферолитов, но отличаются от них обычно большей длиной, а, главное, тем, что в складчатых кристаллитах, сочлененных аморфными прослойками, цепи ориентированы осями «с» вдоль главных осей микрофибрилл. Важной особенностью микрофибрилл является существование у них достаточно четких боковых границ (рис. 3.24, б). В ориентированных

кристаллических полимерах микрофибрилла имеет сложное строение и состоит из чередующихся кристаллитов и аморфных областей.

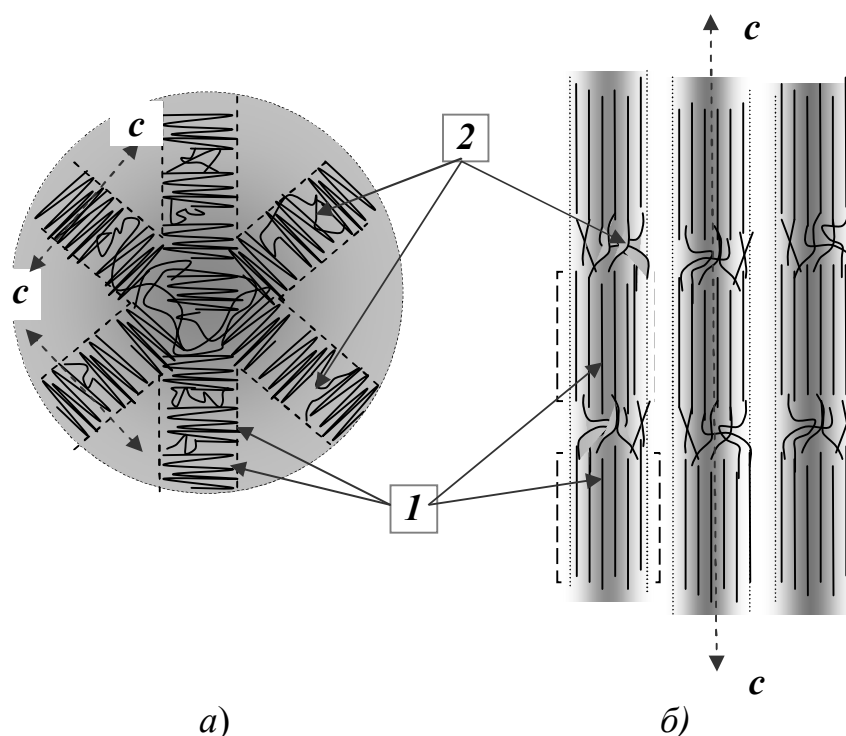


Рис. 3.24. Некоторые схематические формы надмолекулярных структур кристаллизующихся полимеров: а) — сферолиты; б) — фибриллы; 1 — кристаллиты; 2 — «проходные» цепи (аморфные участки) c—c — направление оси симметрии кристаллита

Характерно, что кристаллические участки в этих фибриллах ориентированы своими осями «с» (совпадающими с главной осью макромолекулы) перпендикулярно направлению луча. Существует несколько моделей, иллюстрирующих возможную морфологию цепей в микрофибриллах. Рентгенографические исследования приводят к выводу, что одним из способов надмолекулярной организации цепей, образующих микрофибриллу, является чередование складчатых кристаллов с неупорядоченными аморфными областями, через которые проходит сравнительно небольшое число цепей, соединяющих соседние кристаллы (рис. 3.25).

На рис. 3.25 изображены три возможные модели микрофибриллы: Хоземанна–Бонара, Херла и Стэттона.

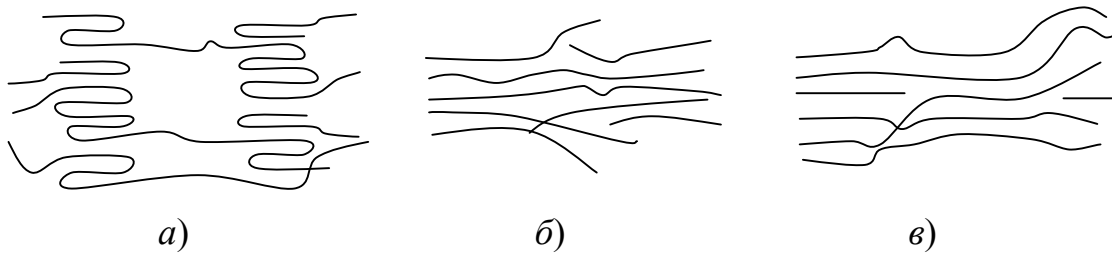


Рис. 3.25. Возможные модели морфологии микрофибрилл в ориентированных макромолекулах: *а)* модель Хоземанна–Бонара; *б)* модель Херла; *в)* модель Стэттона

Однако, прямыми структурными методами в настоящее время еще не удалось экспериментально доказать существование той или иной формы надмолекулярной организации внутри микрофибриллы и сделать выбор между различными предлагаемыми моделями.

Многokратные разветвления лучей подчеркивают дендритный характер роста сферолитов (рис. 3.26).

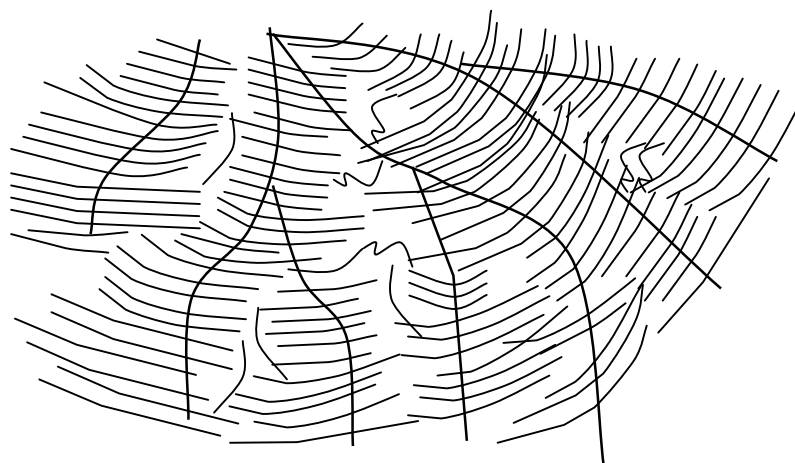


Рис. 3.26. Схематическое изображение дендритной структуры сферолитов

В заключение этого раздела можно сделать вывод, что для кристаллических полимеров характерно большое многообразие морфологических форм. В табл. 3.3. собраны некоторые данные о типичных размерах структурных образований в кристаллических полимерах.

Таблица 3.3

**Размеры структурных образований  
в кристаллических полимерах**

	Наименьший размер, Å	Наибольший размер, Å
Молекулы	2–5	$10^3$ – $10^5$
Кристаллиты	20–100	100–500
Кристаллиты вместе с аморфной частью	200–1000	40–1000
Монокристаллы (ламели)	100	$10^4$ – $10^5$
Фибриллы в сферолитах	$10^3$ – $5 \cdot 10^4$	$10^5$ – $10^6$
Сферолиты		$10^5$ – $10^6$ и более

### 3.4. ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Высокоэластическое состояние (являющееся одним из трех физических состояний полимеров) характеризуется способностью веществ, находящихся в этом состоянии, к очень большим обратимым деформациям. Считается, что наиболее типичным представителем полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии при комнатной температуре, является натуральный (изопреновый) каучук. Для того чтобы эти деформации действительно были обратимыми, натуральный каучук должен иметь структуру слабо сшитой сетки, что достигается посредством специальной обработки — вулканизации. Суть вулканизации заключается в образовании химических связей — «перемычек» между линейными молекулами полиизопрена. Назначение этих перемычек — препятствовать смещению линейных макромолекул как целого при растяжении. Такое смещение привело бы к необратимости деформации, т. е. к течению вещества. Однако при большом количестве перемычек (часто сшитая сетка) полимер переходит в стеклообразное состояние.

### 3.4.1. Особенности деформационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии

Для того чтобы стали ясны специфические упругие свойства каучука, целесообразно провести их количественное и качественное сравнение с соответствующими характеристиками обычных не полимерных твердых тел, например, стали. На рис. 3.27 приведены графики зависимости напряжения  $\sigma$  от относительной деформации растяжения  $\varepsilon = \Delta/l$  для стержня из стали (*a*) и каучука (*б*).

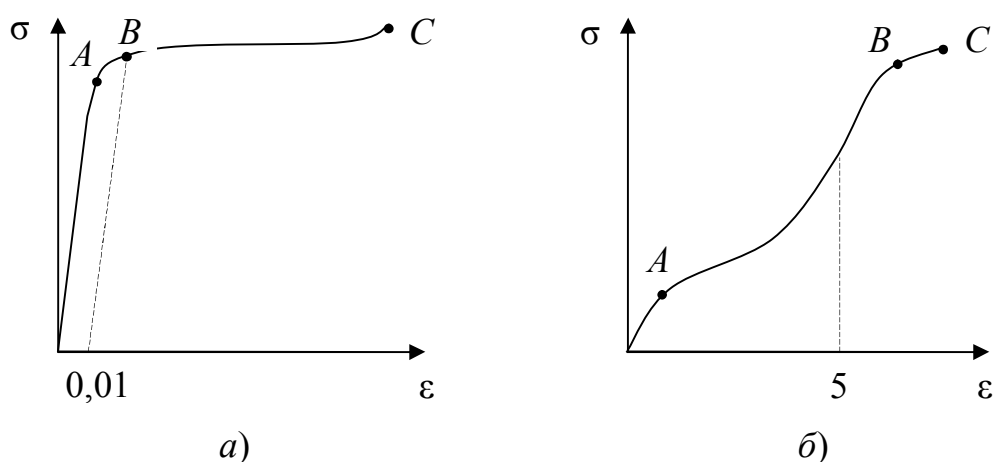


Рис. 3.27. Зависимость напряжения от относительной деформации: *a*) для стали, *б*) для натурального каучука

Отметим сначала общие черты этих двух графиков. И в том, и в другом случае при малых деформациях напряжение  $\sigma$  зависит от  $\varepsilon$  линейно, т. е. выполняется закон Гука. Такие деформации являются практически полностью обратимыми. Линейность сохраняется вплоть до точки *A* на обоих графиках. В интервале между точками *A* и *B* деформации становятся существенно нелинейными (графики зависимости  $\sigma = f(\varepsilon)$  искривляются), но остаются обратимыми. Точка *B* — точка потери обратимости деформации; если напряжение превышает то, которое соответствует этой точке, возникают так называемые пластическое течение образца и пластические деформации. Эти деформации необратимы: при снятии нагрузки они сохраняются в ненапряженном образце, так что в этом случае материал не возвращается к своему

первоначальному состоянию. Наконец, точка  $C$  соответствует разрыву образца.

Несмотря на то, что точки  $A$ ,  $B$  и  $C$  можно выделить на обоих графиках, взаимное положение этих точек, а также характерные масштабы напряжений и деформаций для стали и каучука существенно различаются. Для стали до точки разрыва деформации не превышают нескольких процентов, а удлинения ( $\epsilon$ ), которые можно считать обратимыми, не превышают 1 %. В то же время образец каучука может растягиваться в 8 раз по отношению к своей первоначальной длине (на 700 % !), и такие деформации вполне обратимы. Напряжения, отвечающие точке разрыва, также несопоставимы:  $2 \cdot 10^9$  Па ( $2 \cdot 10^4$  кг/см<sup>2</sup>) для стали и  $3 \cdot 10^7$  Па ( $3 \cdot 10^2$  кг/см<sup>2</sup>) для каучука.

Несоответствие характерных масштабов напряжений и деформаций ведет и к существенно различным значениям модуля Юнга  $E$ , которые в соответствии с законом Гука ( $\sigma = E\epsilon$ ) определяются наклоном линейных участков приведенных выше графиков: для стали  $E \approx 2 \cdot 10^{11}$  Па, а для каучука  $E \leq 10^6$  Па, т. е. различие составляет более пяти порядков.

Отметим также очень широкую область нелинейных, но обратимых деформаций для каучука и отсутствие такой области для стали. Наоборот, на кривой  $\sigma = f(\epsilon)$  для стали имеется относительно широкая область пластических деформаций (между точками  $B$  и  $C$ ), тогда как при возникновении пластических деформаций в каучуке практически сразу же происходит его разрыв.

Именно отмеченные отличия каучука от стали и других подобных твердых материалов неполимерного происхождения и имеют в виду, говоря о высокоэластичности каучука. Таким образом, можно несколько расширить данное выше определение высокоэластичности: высокоэластичность есть свойство тела претерпевать очень большие нелинейные, но обратимые деформации при умеренных (сравнительно малых) нагрузках.



Для выяснения природы деформации полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии, необходимо воспользоваться основными термодинамическими соотношениями.

### 3.4.2. Статистическая теория высокоэластичности

#### *Изменение внутренней энергии и энтропии при равновесной деформации*

Математически второй закон термодинамики для систем, сохраняющих объем и температуру постоянными, записывается так:

$$F = U - TS,$$

а в дифференциальной форме:

$$dF = dU - TdS.$$

При деформировании на  $dr$  тонкого волокна эластомера длиной  $r_0$  работа деформации может быть записана в виде  $fdr$ , где  $f$  — деформирующая сила.

Следует отметить, что при деформации растяжения эластомеров (как и при деформации любых других тел) возникают также напряжения в направлении, перпендикулярном направлению растяжения. Эти напряжения, называемые нормальными напряжениями, обуславливают гидростатическое давление, приводящее к некоторому увеличению объема образца (в основном это характерно для некристаллизующихся полимеров). Полная работа деформации поэтому меньше, чем  $fdr$ , на величину  $pdV$ , где  $p$  — внешнее давление (обычно это атмосферное давление), против которого и совершается работа расширяющимся образцом:

$$dA = fdr - pdV.$$

Однако  $dV$  обычно весьма незначительно, так что практически  $pdV$  меньше  $fdr$  на три или четыре порядка, поэтому величиной  $pdV$  в данном случае можно пренебречь, в результате чего имеем:

$$dA = fdr,$$

и, согласно первому закону термодинамики, можно записать:

$$dU = fdr + dQ.$$

Так как мы рассматриваем равновесный процесс деформирования, а из термодинамики известно, что для равновесного процесса

$$dQ = TdS,$$

то:

$$dU = fdr + TdS.$$

Отсюда имеем:

$$dF = fdr.$$

При постоянных  $T$  и  $V$  получим для деформирующей силы:

$$f = (\partial F/\partial r)_{T,V}.$$

Это означает, что деформирующая сила равна изменению свободной энергии в расчете на единицу удлинения.

Подставив в это выражение величину  $F$  (см. второй закон термодинамики), имеем:

$$f = (\partial U/\partial r)_{T,V} - T(\partial S/\partial r)_{T,V}.$$

Это уравнение дает общую картину изменения энергетического состояния полимера при его деформировании: меняются как запас внутренней энергии, так и величина энтропии.

Экспериментальные данные по деформированию каучуков с редкой пространственной сеткой в максимально достижимых условиях равновесия показывают, что в определенных условиях изменение внутренней энергии незначительно или его практически может не быть вовсе, поэтому:

$$(\partial U/\partial r)_{T,V} = 0.$$

В этом случае говорят, что каучук ведет себя как идеальный. Для идеального каучука все напряжение, возникающее при деформации, обусловлено изменением энтропии:

$$f = -T(\partial S/\partial r)_{T,V}.$$

Это выражение показывает, что изменение порядка в системе само по себе способно создать действующее напряжение. В данном случае при приложении силы к образцу уменьшается энтропия, т. е. увеличивается порядок в расположении микроэлементов системы. Освободим образец из зажимов, и возникшее в нем напряжение про-

изведет работу сокращения, энтропия снова увеличится параллельно с разупорядочением элементов системы.

Заметим, что изменение термодинамических параметров при деформации идеального каучука качественно такое же, как и в идеальном газе. Действительно, в последнем при изотермическом сжатии увеличивается давление, исключительно благодаря уменьшению энтропии, как и при изотермическом растяжении каучука ( $p = T(\partial S/\partial r)_{T,V}$ ).

Если в идеальном газе или идеальном каучуке упругость обусловлена только изменением энтропии (порядка в расположении микроэлементов системы), то в идеальном кристалле упругость обусловлена только изменением расстояний между узлами кристаллической решетки, которое сопровождается изменением внутренней энергии  $f = (\partial U/\partial r)_{T,V}$  при сохранении порядка в расположении микроэлементов в системе.

Заметим, что понятия идеального газа, идеального кристалла и, конечно, идеального каучука являются условными и лишь приближенно описывают реальные объекты.

### *Энтропийная упругость полимерной цепи*

Из всего вышесказанного ясно, что для идеальной цепи внутренняя энергия остается неизменной при растяжении цепи до размеров, не превышающих ее контурную длину,  $\Delta U = 0$ , энергетический вклад в упругость также равен нулю, и упругость имеет чисто энтропийную природу. По мере растяжения цепи мы переходим от более вероятного конформационного состояния, реализуемого большим числом возможных конформаций, к менее вероятному, с меньшим числом возможных конформаций. Клубок частично распутывается, и для полностью вытянутой цепи остается всего одна возможная конформация.

Энтропию идеальной цепи мы можем найти, воспользовавшись основным соотношением статистической термодинамики (формулой

Больцмана), которое связывает энтропию системы с вероятностью ее состояния:

$$S = k \ln W,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Выражение для термодинамической вероятности состояния статистического клубка с заданным расстоянием между его концами мы уже приводили выше. Напомним его:

$$W(R) = (3/2\pi Nl^2)^{3/2} 4\pi R^2 \exp(-3R^2/2Nl^2),$$

где  $R$  — расстояние между концами свернутой цепи;  $N$  — число звеньев в цепи;  $l$  — длина эффективного звена.

После логарифмирования этого выражения и умножения на постоянную Больцмана получим:

$$S(R) = -k (3R^2/2Nl^2) + const.$$

Воспользовавшись выведенной выше формулой:

$$f = -T(\partial S/\partial r)_{T,V},$$

найдем силу упругости:

$$f = 3kTR/Nl^2.$$

Как видно из этого выражения, сила  $f$  оказалась пропорциональной «смещению»  $R$ , т. е. можно утверждать, что деформация идеальной цепочки подчиняется закону Гука. При этом модуль упругости идеальной полимерной цепи (коэффициент пропорциональности между силой  $f$  и деформацией  $R$ ) оказался равным:

$$E = 3kT/Nl^2.$$

Отметим, во-первых, что модуль упругости пропорционален  $1/N$ , т. е. для длинных цепей он очень мал. Это означает, что полимерные цепи очень податливы к внешним усилиям: в конечном счете, это обстоятельство и определяет свойство высокоэластичности каучука и подобных ему полимерных материалов. Во-вторых, если в кристаллических телах модуль упругости уменьшается при повышении температуры, то в случае макромолекулярного клубка модуль увеличивается. Это обусловлено тем, что с ростом температуры увеличивается интенсивность теплового движения сегментов и для перевода

клубка в вытянутое состояние, т. е. для его деформации требуется большее напряжение. Эта особенность еще раз напоминает об аналогии механизма проявления упругости каучука и газов, в которых давление растет при повышении температуры.

### *Энтропийная упругость полимерной сетки*

Естественно предположить, что упругость полимерной сетки, состоящей из большого числа редко сшитых макромолекул, складывается из упругостей отдельных субцепей (под субцепями мы будем понимать отрезки макромолекул между узлами сшивки). Однако поскольку в реальном высокоэластическом твердом теле (например, в резине) макромолекулы сильно взаимодействуют в плотноупакованном состоянии, то может возникнуть вопрос, насколько допустимо в таких условиях вычислять упругие свойства каждой субцепи в предположении ее идеальности, т. е. отсутствия объемных взаимодействий.

Ответ на этот вопрос утвердительный. Ясно, конечно, что характер теплового движения цепей в плотном высокоэластическом полимере не может быть таким, как для идеальной макромолекулы — например, колебания и вращения атомных групп в пределах звена существенно изменяются в плотном состоянии по сравнению с отдельной полимерной цепью. Но свойства клубка как целого — его запутанность (т. е. пропорциональность размера клубка квадратному корню из величины контурной длины макромолекулы), гауссово распределение его размеров и другие подобные крупномасштабные свойства характерны для субцепей плотного высокоэластического полимера, так же как и для идеальных цепей. Это утверждение часто называют теоремой Флори. Качественно теореме Флори можно пояснить так: в однородном аморфном веществе все конформации выделенной цепи равновероятны (в том смысле, что они отвечают одной и той же энергии взаимодействия с другими цепями), поскольку окружение каждого звена в любом месте в среднем одинаково. Но только это до-

пущение и использовалось при анализе природы упругости идеальной цепочки.

Рассмотрим теперь растяжение полимерной сетки, считая ее совокупностью идеальных субцепей. Для определенности будем предполагать, что каждая субцепь состоит из  $N$  свободно сочлененных сегментов длины  $l$ , т. е. будем пренебрегать полидисперсностью субцепей. При растяжении сетки все субцепи также в среднем растягиваются; их энтропия уменьшается (так как увеличивается расстояние между концами субцепей  $R$ ), и возникает сила энтропийной упругости.

Пусть полимерная сетка представляет собой прямоугольный параллелепипед, вдоль сторон которого мы направим оси декартовых координат  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Пусть мы растянули сетку вдоль этих осей в  $\lambda_x$ ,  $\lambda_y$ ,  $\lambda_z$  раз соответственно. При этом если размер сетки до деформации, например, вдоль оси  $x$ , был равен  $a_{0x}$ , то после растяжения этот размер стал равным  $\lambda_x a_{0x}$  и так далее. Следующее допущение состоит в том, что при таком растяжении места расположения сшивок деформируются аффинно вместе со всей сеткой. Это означает, что если радиус-вектор, соединяющий концы некоторой субцепи  $R_0$ , имел компоненты  $R_{0x}$ ,  $R_{0y}$ ,  $R_{0z}$ , то после деформации компоненты соответствующего вектора  $R$  равны:

$$R_x = R_0 \lambda_x, R_y = R_0 \lambda_y, R_z = R_0 \lambda_z.$$

В соответствии с полученным выше выражением для энтропии как функции  $R$  изменение энтропии каждой субцепи может быть записано в виде:

$$\begin{aligned} \Delta S(R) &= S(R) - S(R_0) = \\ &= -3k/2Nl^2 [(R_x^2 - R_{0x}^2) + (R_y^2 - R_{0y}^2) + (R_z^2 - R_{0z}^2)] = \\ &= -3k/2Nl^2 [(\lambda_x^2 - 1)R_{0x}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{0y}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{0z}^2]. \end{aligned}$$

Чтобы получить изменение энтропии  $\Delta S$  всей полимерной сетки, это выражение нужно просуммировать по всем субцепям сетки, т. е., другими словами, усреднить по всем возможным значениям  $R_0$  и ум-

ножить на полное число субцепей в сетке  $\nu V$ , где  $V$  — объем образца, а  $\nu$  — число субцепей в единице объема:

$$\Delta S = -3k\nu V/2Nl^2[(\lambda_x^2 - 1)\langle R_{0x}^2 \rangle + (\lambda_y^2 - 1)\langle R_{0y}^2 \rangle + (\lambda_z^2 - 1)\langle R_{0z}^2 \rangle].$$

Учтем теперь, что

$$\langle R_0^2 \rangle = \langle R_{0x}^2 \rangle + \langle R_{0y}^2 \rangle + \langle R_{0z}^2 \rangle = Nl^2,$$

и что в недеформированном образце все три координатных направления равноправны, поэтому

$$\langle R_{0x}^2 \rangle = \langle R_{0y}^2 \rangle = \langle R_{0z}^2 \rangle = Nl^2/3.$$

Теперь получим окончательно:

$$\Delta S = -k\nu V(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)/2.$$

Отметим, что конечный результат для изменения энтропии при деформации полимерной сетки оказался независимым от параметров  $N$  и  $l$ , характеризующих свойства субцепи. Это является указанием на то, что данное соотношение универсально — оно не зависит ни от деталей субструктуры цепи (т. е. от того, является ли она свободно сочлененной, персистентной или другой), ни от ее длины, ни от длины куновского сегмента. Анализируя приведенный выше вывод, можно заключить, что этот универсальный результат является прямым следствием предположения об идеальности субцепей, составляющих полимерную сетку.

Данное выражение может быть использовано для вычисления напряжений, обусловленных энтропийной упругостью и возникающих при самых разнообразных деформациях полимерных сеток. Одним из самых важных частных случаев деформации является одноосное растяжение (или одноосное сжатие). Проанализируем этот случай с помощью полученного выражения.

Пусть мы растянули образец полимерной сетки вдоль оси  $x$  в  $\lambda$  раз, т. е.  $\lambda_x = \lambda$ . При этом размеры сетки вдоль осей  $y$  и  $z$  меняются свободно. Для полимерного вещества в высокоэластическом состоянии величины  $\lambda_y$  и  $\lambda_z$  можно определить исходя из условия, что объем образца при растяжении не меняется. Это может быть только в том случае, если размеры образца вдоль осей  $y$  и  $z$  уменьшаются в  $\lambda^{1/2}$  раз:

$\lambda_y = \lambda_z = \lambda^{-1/2}$ . Действительно, при этом условии объем останется прежним:

$$V = \lambda_x a_{0x} \lambda_y a_{0y} \lambda_z a_{0z} = \lambda_x \lambda_y \lambda_z V_0 = V_0 = \text{const.}$$

Физическую сущность постоянства объема при деформации высокоэластических полимеров можно попытаться объяснить с помощью следующих рассуждений. Вспомним, что полимер, находящийся в высокоэластическом состоянии, можно уподобить квазижидкости, состоящей из цепей, которые соединены валентными химическими связями. Поэтому при всестороннем сжатии такой полимер должен вести себя примерно так же, как обычная жидкость: изменения объема всего на 1 % можно достичь при сжимающем давлении  $\sim 10^7$  Па. В то же время из-за малой величины упругости высокоэластичного полимера его можно растянуть на несколько сотен процентов, приложив гораздо меньшее напряжение ( $\sim 10^5$ – $10^6$  Па). Ясно, что при таких малых растяжениях, характерных для одноосного растяжения каучуков, объем образца действительно можно считать неизменным. В этом отношении высокоэластические полимеры отличаются от обычных кристаллических и стеклообразных твердых тел, объем которых увеличивается примерно симбатно с удлинением образца. Молекулярный смысл этого различия состоит в том, что растяжение обычных твердых тел идет за счет увеличения межатомных расстояний, тогда как растяжение высокоэластических полимеров — за счет вытягивания отдельных субцепей при неизменных межатомных расстояниях.

Подставим теперь  $\lambda_x = \lambda$ ,  $\lambda_y = \lambda_z = \lambda^{-1/2}$  в полученное выше выражение для изменения энтропии при одноосном растяжении. В результате получим:

$$\Delta S = -\frac{1}{2}k\nu V(\lambda^2 + 2/\lambda - 3).$$

Растягивающую силу можно вычислить по формуле:

$$f = -T\Delta S/\Delta a_x = -T/a_{0x} \cdot \Delta S/\Delta \lambda = -T/a_{0x} \cdot \dot{S}_\lambda,$$

где  $\dot{S}_\lambda$  — производная энтропии деформированного тела по  $\lambda$ .

Чтобы найти напряжение, нужно поделить силу на площадь исходного поперечного сечения:



$$\sigma = f/(a_{0y}a_{0z}) = -T\dot{S}/(a_{0x}a_{0y}a_{0z}) = -T\dot{S}/V.$$

После дифференцирования окончательно получим:

$$\sigma = kTv(\lambda - \lambda^{-2}). \quad (3.1)$$

Эта формула является одним из основных результатов классической теории высокоэластичности полимерных сеток. При малых растяжениях, т. е. при значениях  $\lambda$  близких к единице, по этой формуле можно определить модуль Юнга  $E$  полимерной сетки. Действительно, при малых  $\lambda$ , близких к единице, имеем:

$$\lambda - \lambda^{-2} = (\lambda - 1) + (1 - \lambda^{-1})(1 + \lambda^{-1}) \approx (\lambda - 1) + 2(\lambda - 1)/\lambda \approx 3(\lambda - 1).$$

Величина:

$$\lambda - 1 \equiv (a_x - a_{x0})/a_{x0}$$

есть не что иное, как относительное удлинение, т. е. она играет роль относительной деформации  $\varepsilon = \Delta l/l$  в законе Гука ( $\sigma = E\varepsilon$ ). Отсюда получаем для модуля Юнга следующее выражение:

$$E = 3kTv.$$

Отметим, что величина  $E$  оказалась равной давлению идеального газа, в котором концентрация молекул равна  $3v$  — в три раза больше, чем концентрация сшивок. Отсюда ясно, что чем меньше степень сшивания полимерных цепей в высокоэластичном теле, тем меньше упругость этого тела. Поэтому величина  $E$  не является хорошей характеристикой для высокоэластичных полимеров: варьируя степень сшивания, можно получать самые разнообразные значения модуля Юнга.

Существенно, однако, не только то, что это соотношение можно использовать для получения  $E$  (или, наоборот, для контроля за степенью сшивки по результатам измерения деформационных характеристик) — важно, что эта формула описывает и нелинейную упругость, т. е. обширный участок кривой зависимости напряжений от деформаций от точки  $A$  потери линейности до точки  $B$  потери обратимости (см. приведенную выше кривую деформации высокоэластических полимеров на рис. 3.27, б). Полученное соотношение применимо и для одноосного сжатия — в этом случае надо просто считать, что величина

на  $\lambda$  меньше единицы; сжатие вдоль оси  $x$  сопровождается соответствующим растяжением вдоль осей  $y$  и  $z$ . Формулы, подобные данной (для одноосного растяжения), описывающие нелинейные зависимости напряжений от деформаций, могут быть получены из общего выражения для изменения энтропии и для других типов деформации (кручения, двусосного растяжения, сдвига и так далее).

*Сопоставление теоретических результатов  
с экспериментальными данными*

Чтобы убедиться в справедливости предпосылок и допущений, положенных в основу статистической теории высокоэластичности, необходимо быть уверенным, что основные уравнения этой теории правильно описывают экспериментальные результаты. На рис. 3.28 приведены экспериментальные и теоретические кривые деформации для вулканизированного натурального каучука при одноосном растяжении.

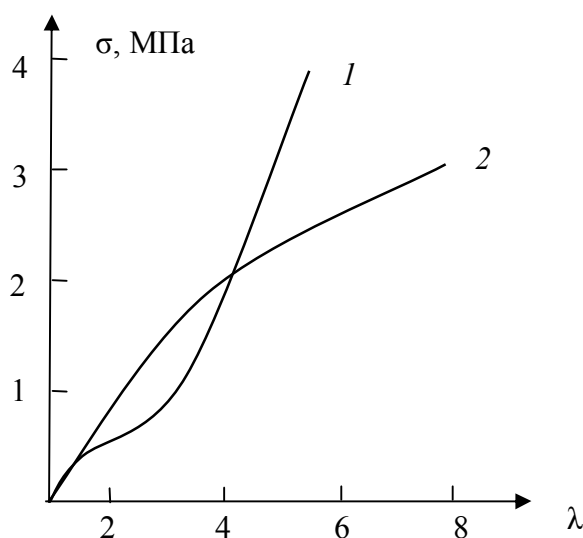


Рис. 3.28. Зависимости напряжения от степени растяжения для натурального вулканизированного каучука: 1 — экспериментальная; 2 — теоретическая, рассчитанная по формуле (3.1)

Экспериментальную кривую здесь, правда, нельзя считать вполне равновесной. Она была получена нагружением возрастающими грузами, которые подвешивались к нижнему зажиму, и время действия каждого груза не превышало 1 минуты. Теоретическая кривая строилась так, чтобы ее начальный участок совпадал с соответствующим участком экспериментальной кривой. Такое совпадение было обеспечено при значении  $E = 4 \text{ кг/см}^2$  ( $4 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ).

Из рис. 3.28 видно, что совпадение между теоретической и экспериментальной зависимостями наблюдается только на сравнительно небольшом начальном участке нагружения. В средней области растяжения (при умеренных  $\lambda$ :  $1,2 < \lambda < 5$ ) экспериментальная кривая ложится ниже теоретической (отклонения не превышают 20 %), зато при больших удлинениях ( $\lambda > 5$ ) экспериментальные значения условного напряжения намного выше теоретических. Отклонения возрастают по мере приближения к разрушающему напряжению.

Аналогично можно сравнивать экспериментальные и теоретические зависимости «нагрузка – удлинение» и при других видах деформации. Всегда наблюдаются заметные отклонения экспериментальных данных от теоретических.

Во всех случаях проявляются отклонения двух типов, как и на рис. 3.28: во-первых, при средних деформациях экспериментальные напряжения ниже теоретических значений, и, во-вторых, при очень больших деформациях экспериментальное напряжение может значительно превышать теоретические значения.

Последний из этих эффектов наиболее понятен: он возникает вследствие конечной растяжимости сетки, когда при сильной ориентации отрезков цепей (даже в отсутствие кристаллизации, которая может иметь место при растяжении и вносит свой вклад в упрочнение) заметную роль начинает играть деформация валентных углов и увеличение межатомных расстояний. Вообще при больших степенях растяжения отрезки цепей не подчиняются гауссовой статистике, и ее нельзя использовать при анализе конформации.

Менее надежные объяснения имеются в настоящее время для первого эффекта. В ряде экспериментов по изучению влияния набухания сетки в растворителе на форму деформационной кривой на начальном участке было обнаружено, что отклонение от теоретической кривой уменьшается по мере увеличения набухания. Это можно предположительно связать с уменьшением степени ближнего порядка при набухании в растворителе, что и обеспечивает лучшее совпадение с теорией. Фактически это представление аналогично представлению о существовании флуктуационной сетки зацеплений, создающей помехи достижению равновесия в образце.

Несмотря на указанные отклонения экспериментальных данных от теоретических значений, предсказываемых статистической теорией высокоэластичности, эта теория сыграла огромную роль в развитии представлений о механизме упругости высокой эластичности полимеров: она впервые позволила рассчитать величину равновесного модуля каучука и объяснить причины его роста с увеличением температуры.

Разумеется, в настоящее время не прекращаются попытки развить теоретические представления и добиться лучшего совпадения экспериментальных и теоретических результатов. Не углубляясь в эти попытки, укажем только на соображения Флори по учету неидеальности реальных пространственных полимеров. Он указал, в частности, на три возможных типа дефектов пространственной сетки (рис. 3.29).

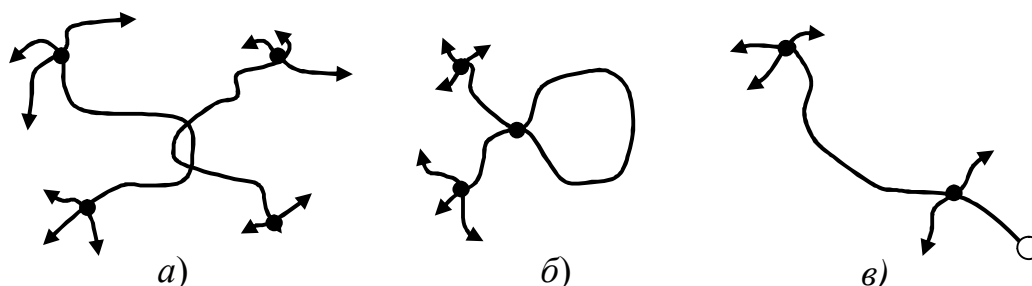


Рис. 3.29. Типы дефектов пространственной сетки (по Флори):  
*a)* — захлестывание; *б)* — сшивка одной и той же цепи;  
*в)* — отрезки цепи, прикрепленные к цепи только одним концом  
 (○ — концевая группа)

Первый тип возникает вследствие возможности захлестывания или перепутывания цепей. Такого рода захлестывание в процессе деформации играет роль добавочного узла пространственной структуры, так как оно уменьшает число конформаций, которые могли бы иметь перепутавшиеся отрезки молекул.

Второй тип дефектов обусловлен сшивкой разных участков одной и той же цепи, такая сшивка ничего не вносит в общую величину упругой реакции сетки. Связи этого типа не должны учитываться при вычислении модуля.

И, наконец, третий, наиболее важный тип дефектов вызван наличием отрезков цепей, прикрепленных к сетке только одним концом. Поскольку реальная макромолекула не бесконечна, она обязательно имеет (при отсутствии разветвлений) два конца. Таких концов тем больше, чем больше молекул в данном объеме, т. е. чем меньше молекулярная масса полимера.

Учет последнего типа дефектов важен еще и потому, что позволяет понять причину влияния молекулярно-массового распределения эластомеров на свойства их вулканизатов. Действительно, хотя в сеточной структуре фактически понятие макромолекулы и ее размеров теряет обычный смысл, тем не менее исходная молекулярная масса оказывает влияние на количество свободных концов макромолекул в сеточной структуре, и с уменьшением молекулярной массы каучука ухудшаются физико-механические свойства его вулканизатов при неизменной густоте сшивок.

#### *Тепловые явления при деформации каучука*

До сих пор в полученном соотношении, описывающем кривую напряжения при деформации каучука, мы в основном обращали внимание на зависимость  $\sigma(\lambda)$  при  $T = const$ . Проанализируем теперь зависимость упругих характеристик высокоэластических полимерных сеток от температуры.

Предположим, что мы растягиваем резиновую нить грузом данной массы и повышаем при этом температуру. Согласно полученным

выше соотношениям при  $\sigma = const$  и увеличении температуры величина  $\lambda$  должна уменьшаться. Таким образом, растянутая резиновая нить сокращается при нагревании, а не удлиняется, как большинство неполимерных материалов. Этот эффект был обнаружен еще в 1805 году Гухом в экспериментах с полосками натурального каучука. Через полвека Джоуль провел серию тщательных измерений и подтвердил вывод Гуха. В настоящее время данное явление называется в литературе эффектом Гуха–Джоуля.

Эффект Гуха–Джоуля наиболее ярко демонстрирует энтропийную природу упругости каучука и других высокоэластических полимеров. Действительно, с повышением температуры уменьшается роль всех энергетических взаимодействий (поскольку из соображения размерности ясно, что характерная энергия  $U$  таких взаимодействий входит во все соотношения лишь в виде комбинации  $U/kT$ ). С другой стороны, роль энтропийного фактора при этом возрастает (из полученных выше соотношений следует, что энтропийная упругая сила пропорциональна температуре). Отсюда ясно, что увеличение упругой возвращающей силы каучука при нагревании прямо указывает на доминирующую роль энтропии полимерных цепей при формировании этой силы.

Отметим также, что когда при охлаждении происходит частичная кристаллизация каучука, эффект Гуха–Джоуля изменяется на обратный: частично кристаллический каучук расширяется при нагревании. Это еще раз говорит, что только полимер в высокоэластическом состоянии обладает столь специфической энтропийной упругостью.

В эффекте Гуха–Джоуля речь идет об изменении размеров натянутой высокоэластической нити при изменении температуры. Естественно, что можно наблюдать и обратное явление — изменение температуры нити при быстром ее растяжении или сокращении. Если прикоснуться губами к быстро растянутой резиновой полоске, то можно почувствовать ее нагревание. Наоборот, при быстром сокращении полоска заметно охлаждается. Такое поведение обратно поведению иде-

ального газа, который при быстром сжатии нагревается, а при быстром расширении — охлаждается.

Несмотря на такое различие в знаке эффекта, природа этих явлений для идеального газа и каучука общая. При быстром растяжении (расширении) и сжатии по ходу процесса теплообмен с окружающей средой произойти не успевает — значит, эти процессы можно считать адиабатическими.

Идеальный газ при адиабатическом сжатии нагревается потому, что в ходе этого процесса над газом совершается работа, которая вся идет на увеличение внутренней энергии (и температуры) газа, так как теплообмен отсутствует.

Точно так же при адиабатическом (быстром) растяжении резины внешние силы совершают работу, которая идет на увеличение внутренней энергии (нагревание) резины. Наоборот, при быстром сокращении резины или расширении идеального газа работа производится самой системой и энергия, необходимая для осуществления этой работы, черпается из внутренней энергии, в результате чего система (идеальный газ или резина) охлаждается.

### **3.5. КИНЕТИКА ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

#### **3.5.1. Релаксационный характер процессов деформации**

Всякий самопроизвольный процесс, происходящий в той или иной системе, в конечном итоге приводит систему в состояние равновесия. Если изменяются внешние условия существования системы, то в ней сразу же начинается процесс перехода в новое состояние равновесия. Так, если к образцу полимера приложена нагрузка, равновесие образца нарушается. Те конформации, которые были для исходного состояния равновесными, в изменившихся условиях окажутся неравновесными. Под действием растягивающей нагрузки более свернутые конформации будут переходить в менее свернутые. Макромолекулы или их отрезки будут распрямляться. В данном случае не имеет прин-

ципиального значения то, что эти молекулы могут являться составной частью надмолекулярных образований.

В общем виде все явления, обусловленные переходом от неравновесных состояний к равновесным в результате действия внутренних сил, называются релаксационными. Все релаксационные явления имеют общую природу, так как в основе их лежит тепловое движение частиц, образующих систему. При одной и той же величине отклонения разных систем от состояния равновесия быстрее придет к равновесию та система, у которой либо выше температура, либо меньше размер частиц, из которых она состоит, либо меньше энергия взаимодействия этих частиц и так далее. Изменяя внешние условия существования системы, мы изменяем начальное и, следовательно, конечное состояние. Время протекания процесса перехода от одного равновесного состояния к другому определяется тепловым движением частиц, из которых состоит система.

В случае простых релаксирующих систем, когда частицы, образующие систему, все похожи друг на друга, и внутренним тепловым движением в этих частицах можно пренебречь, состояние системы можно характеризовать одним параметром  $y$ .

Если отклонение от равновесия мало, то можно считать, что скорость приближения системы к равновесию  $dy/dt$  пропорциональна величине отклонения:

$$dy/dt = -y/\tau,$$

где  $\tau^{-1}$  — коэффициент пропорциональности, значение которого определяется природой системы и внешними условиями.

Проинтегрировав это уравнение, получим:

$$y = y_0 \exp(-t/\tau),$$

где  $y_0$  — начальное значение параметра  $y$ ;  $\tau$  — время, в течение которого начальное значение параметра уменьшится в  $e$  раз.

В разных системах время достижения равновесного состояния различно. В обычных низкомолекулярных жидкостях примерная длительность таких процессов составляет  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  с, тогда как в поли-



мерах равновесие иногда не достигается в течение многих суток и даже месяцев.

Величина  $\tau$ , называемая временем релаксации, более удобна для характеристики процесса, чем полная продолжительность последнего, поэтому она широко употребляется при анализе релаксационных явлений, несмотря на известную условность этой величины.

Очевидно, большую роль при исследовании релаксационных свойств материала играет скорость того или иного воздействия на материал, скорость изменения внешних условий. Если речь идет о деформировании полимера, то когда скорость приложения силы существенно меньше, чем скорость релаксационных процессов, последние успевают закончиться за время опыта, и можно измерить величину равновесной деформации, соответствующей величине приложенного усилия. Следовательно, равновесный процесс деформирования можно осуществить лишь в случае, когда время наблюдения несравненно больше, чем время релаксации. Если снова обратиться к примеру низкомолекулярной жидкости, то при ничтожном времени релаксации в ней явления релаксации практически не заметны. При обычно принятых скоростях деформации перегруппировка частиц низкомолекулярной жидкости произойдет в очень малые промежутки времени.

Если экспериментально получаемое отношение напряжения к деформации является функцией только времени, а не напряжения, то независимо от типа деформации (сдвиг, всестороннее сжатие, растяжение) имеет место так называемое линейное вязкоупругое поведение. Тогда деформация  $\varepsilon(t)$ , развивающаяся в полимерном теле к моменту времени действия постоянного напряжения, может быть рассчитана, если известно деформирующее напряжение и закон изменения во времени модуля упругости:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0/E(t) = \sigma_0 J(t),$$

где  $E$  — модуль;  $J$  — податливость материала;  $t$  — время, прошедшее с начала приложения деформирующего напряжения.

Но может быть приложено напряжение не  $\sigma_0$ , а  $\sigma_0 + \sigma_1$ . Тогда в предположении линейного вязкоупругого поведения тела пропорционально увеличится и деформация:

$$\varepsilon(t) = (\sigma_0 + \sigma_1)J(t).$$

Однако дополнительное напряжение  $\sigma_1$  может быть приложено не в момент времени  $t = 0$ , а в момент  $t_1$ . Тогда, согласно принципу суперпозиции Больцмана, деформация будет складываться из деформации, развившейся за время  $t$  под действием напряжения  $\sigma_0$ , и деформации, развившейся за время  $(t - t_1)$  под действием напряжения  $\sigma_1$ . Это напряжение приложено не одновременно с  $\sigma_0$ , а спустя время  $t_1$ , поэтому в функции  $J(t)$  аргумент уменьшают на время, в течение которого дополнительное напряжение на испытуемое тело не действовало. Тогда можем записать:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J(t) + \sigma_1 J(t - t_1).$$

В общем виде можно себе представить, что через определенные (не обязательно равные) промежутки времени к телу будут прикладываться дополнительные напряжения  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i$ . В результате можем записать:

$$\varepsilon(t) = \sum \sigma_i J(t - t_i).$$

Если напряжение изменяется непрерывно, то:

$$\varepsilon(t) = J(t)\sigma_0 + \int_0^{\infty} \sigma(S) \{dJ(S)/dS\} dS,$$

где  $S = t - t_i$ .

Таким образом, в каждый момент времени на деформацию, развившуюся к этому моменту, накладывается дополнительная деформация, обусловленная дополнительным напряжением.

Как уже указывалось выше, время релаксации в полимерах может измеряться часами, днями и даже месяцами, поэтому при обычных скоростях деформирования полимеров порядка 200–500 мм/мин, как правило, не удастся получить равновесную кривую «нагрузка – деформация». При нагружении образца его деформация в этих условиях не успевает развиться полностью, следовательно, значения де-

формации будут меньше равновесных. При разгрузке образца он не успевает сократиться полностью, и в каждый момент времени, значение деформации больше, чем равновесное. Поэтому при неравновесной деформации кривые «нагрузка – удлинение» и «разгрузка – удлинение» не совпадают (рис. 3.30).

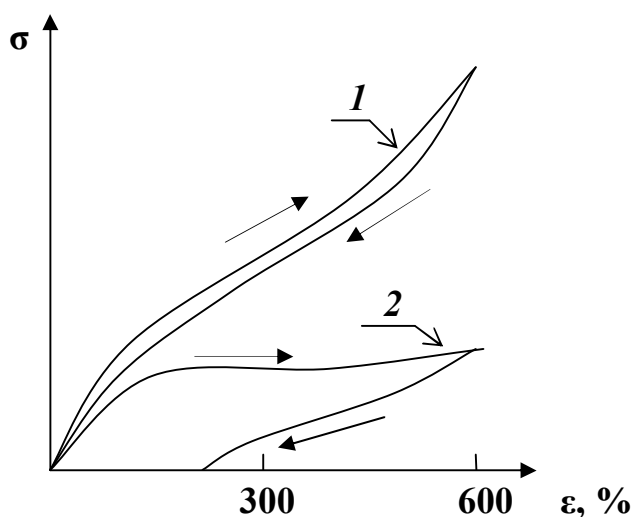


Рис. 3.30. Типичные кривые «напряжение – деформация» для вулканизированного (1) и не вулканизированного (2) натурального каучука

При разгрузке одним и тем же значениям нагрузки соответствуют бóльшие значения удлинения, чем при нагружении. График, выражающий эти зависимости, имеет вид петли, которая называется петлей гистерезиса.

Кривая разгрузки полимера (особенно невулканизированного каучука) не попадает в начало координат, что указывает на наличие остаточной деформации, которая при длительном хранении образца постепенно уменьшается. Со временем деформация может исчезнуть совсем, если при деформации не произошло вязкого течения в образце. Такая деформация может быть названа кажущейся остаточной деформацией.

Большое значение имеет площадь петли гистерезиса  $S_{\text{п}}$  (рис. 3.31).

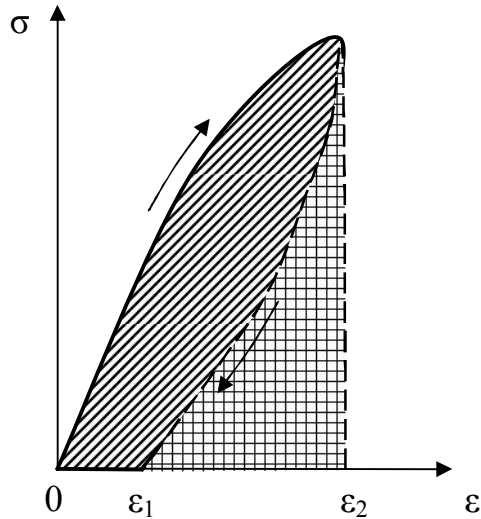


Рис. 3.31. Петля гистерезиса при деформировании эластомеров

Она может быть представлена в виде алгебраической суммы двух интегралов:

$$S_{\text{II}} = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma d\varepsilon + \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma d\varepsilon,$$

где  $\sigma$  — функция относительного удлинения  $\varepsilon$ . Находящееся под знаком интеграла произведение  $\sigma d\varepsilon$  имеет размерность работы, отнесенной к единице объема ( $f$  — деформирующая сила, а  $S$  — площадь поперечного сечения образца):

$$\sigma d\varepsilon = (f/S) \cdot (dl/l_0) = f dl/V.$$

Таким образом, площадь петли гистерезиса есть разность между удельной работой, затраченной при нагружении, и удельной работой, полученной при разгрузке. Работа разгрузки отрицательна (работа не затрачивается, а выделяется).

Чем больше площадь петли гистерезиса, тем больше энергии остается в образце после деформации: эта энергия превратится в теплоту, пойдет на активацию химических процессов и тому подобное. Как всякий механический релаксационный процесс, упругий гистерезис сопровождается потерями механической энергии, превращающейся в тепловую, что и вызывает нагревание образца, особенно в результате

многократно повторяющихся циклов деформации. Площадь петли гистерезиса зависит от скорости приложения силы и от температуры, при которой происходит деформация. Чем медленнее ведется процесс деформации, тем ближе значения  $\sigma$  и  $\varepsilon$  к равновесным, тем теснее друг к другу располагаются кривые нагрузки и разгрузки. И наоборот, если скорость нагружения очень велика, элементы структуры полимера не успевают перегруппироваться. Деформация при этом мала (материал деформируется не за счет перегруппировки кинетических единиц, а за счет изменения расстояния между частицами), и значения деформации при нагрузке и разгрузке близки.

Таким образом, площадь петли гистерезиса мала как при очень больших, так и при очень малых скоростях приложения силы и максимальна для тех значений времени действия силы, которые сопоставимы со значениями времени релаксации.

Аналогично для данной скорости деформации площадь петли гистерезиса максимальна при температуре, обеспечивающей такую подвижность элементов структуры, при которой время релаксации сопоставимо с временем действия силы при деформации.

Итак, скорость приложения напряжения и температура оказывают сходное влияние на гистерезис. Это объясняется тем, что при упругом гистерезисе существенным является соотношение скоростей внешнего воздействия и перегруппировок элементов структуры полимера, и несущественно, каким способом достигнуто это соотношение — изменением скорости приложения этих сил или изменением температуры.

### **3.5.2. Релаксация напряжения и ползучесть в эластомерах**

В общем случае в процессе деформирования полимерных материалов (например, при растяжении образца на динамометре) одновременно изменяются удлинение образца и деформирующая сила. При этом также может меняться температура как внутри образца, так и в окружающей среде. В этом случае изучение процесса релаксации напряжения представляет известные трудности. Легче и нагляднее

изучать релаксационные явления, когда изменяется только один из параметров: относительное удлинение либо деформирующее напряжение (деформирующее усилие, отнесенное к величине площади поперечного сечения образца).

Рассмотрим вначале вариант, когда изменяется только деформирующее напряжение, т. е. процесс релаксации напряжения в образце при условии неизменного относительного удлинения:  $\varepsilon = const$ .

Растянем образец эластомера быстро до какой-то определенной длины и закрепим в этом положении. Если образец закреплен в динамометре, то показываемые динамометром значения напряжения с течением времени будут уменьшаться. Уменьшение напряжения обусловлено следующими причинами.

Выше говорилось, что наличие узлов зацеплений и ассоциатов макромолекул в полимерах приводит к тому, что даже в линейных нессшитых полимерах существует так называемая флуктуационная сетка. Процесс релаксации напряжений является процессом перегруппировки подвижных узлов этой сетки. При быстром растяжении полимера макромолекулы его ориентируются в направлении растяжения, переходя от более свернутых конформаций к более вытянутым. Такое изменение конформаций происходит благодаря наличию флуктуационной сетки, узлы которой за малые промежутки времени, в течение которых осуществляется процесс растяжения, не успевают перегруппироваться. С течением времени узлы сетки (зацепления макромолекул и ассоциаты) распадаются под действием теплового движения и возникают в других местах, что приводит к ослаблению напряжения, действующего в образце. С точки зрения изменений в структуре это обусловлено переходом макромолекул во все более свернутые состояния. Падение напряжения до нуля соответствует полному восстановлению структуры, когда макромолекулы принимают ту форму, которая была до деформации.

В отличие от линейного полимера, где существует только флуктуационная сетка, в пространственно сшитом полимере, кроме того,

имеется сетка химических связей, которые не разрушаются при обычных температурах. Падение напряжения идет лишь до тех пор, пока будет разрушаться флуктуационная сетка. Не разрушенная сетка химических связей будет нести остаточное напряжение, величина которого тем больше, чем «гуще» сетка химических связей. После длительного наблюдения мы можем прийти к равновесию в образце, получив равновесное значение напряжения (рис. 3.32).

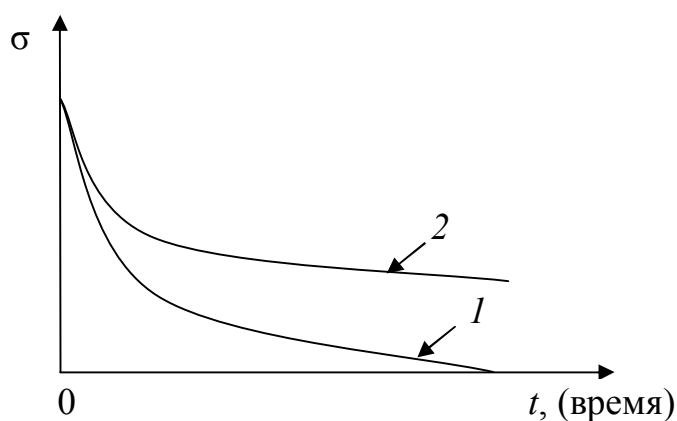


Рис. 3.32. Схематическое изображение релаксации напряжения в растянутом линейном (1) и химически сшитом (2) полимере

Чем выше скорость деформации, тем меньше успевает перегруппироваться флуктуационная сетка межмолекулярных связей, тем больше напряжение в образце отличается от равновесного, и тем больше динамический модуль, являющийся производной напряжения по деформации.

Иногда на физическую релаксацию в сшитых полимерах накладывается химическое течение, выражающееся в том, что химические связи, препятствующие развитию деформации (или релаксации напряжения), разрываются. Таким образом, в процессе деформации могут развиваться химические процессы, активированные работой деформирующей силы и приводящие к увеличению истинно необратимой доли общей деформации, развивающейся за определенный промежуток времени.

Если образец линейного полимера освободить из зажимов до того, как закончится процесс релаксации, то он, сократившись, частично восстановит свою форму. Восстановление будет тем более полным, чем меньше успели развиваться процессы вязкого течения во время действия напряжения. В сшитом полимере отсутствует необратимое перемещение макромолекул, и поэтому после освобождения образца из зажимов он восстанавливает первоначальную форму, хотя для этого может потребоваться значительный промежуток времени.

Чем интенсивнее тепловое движение частиц, тем быстрее протекает релаксация напряжения в образце, поэтому скорость релаксации тем больше, чем выше температура и меньше величина межмолекулярного взаимодействия.

Можно изучать релаксационные явления в деформированном полимере и при условии, когда  $\sigma = const$ , а релаксационные процессы проявляются в изменении деформации образца. Прибор, позволяющий осуществить это условие, изображен на рис. 3.33.

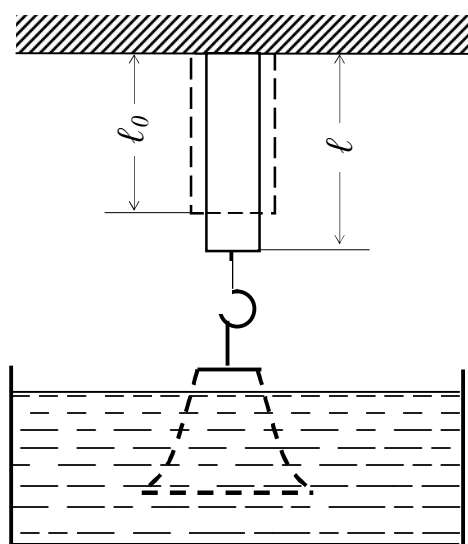


Рис. 3.33. Схема прибора Андраде для исследования ползучести

Если к полоске линейного эластомера подвесить груз, то длина полоски не установится сразу, а будет увеличиваться с некоторой



скоростью. Деформация образца под действием постоянного груза может продолжаться месяцы или даже годы. Это явление было открыто более ста лет тому назад и получило название крип или ползучесть.

Чем больше удлинение образца, тем меньше становится его поперечное сечение и тем больше величина напряжения, приходящаяся на единицу площади его поперечного сечения. Поэтому, в соответствии с выражением  $\sigma = f/S$ , для соблюдения условия  $\sigma = const$  необходимо уменьшить деформирующую нагрузку во столько раз, во сколько уменьшилось сечение  $S$ . Форма груза рассчитывается так, чтобы при погружении в жидкость потеря его веса позволяла соблюдать условие  $\sigma = const$ .

На рис. 3.34 приведено изменение относительного удлинения для линейного и пространственно-сшитого полимеров в зависимости от времени наблюдения при условии  $\sigma = const$ .

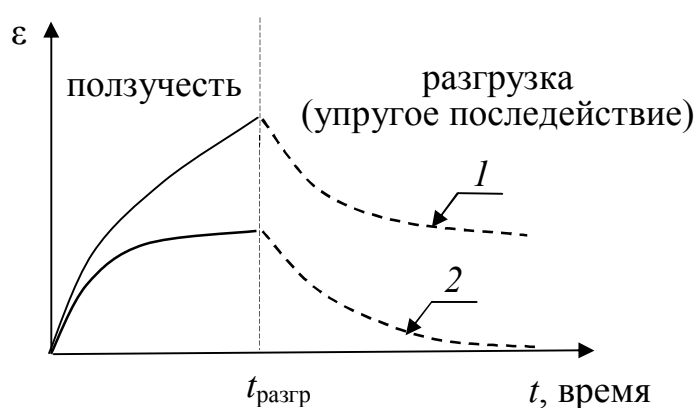


Рис. 3.34. Изменение относительного удлинения образца линейного (1) и пространственно сшитого (2) полимера со временем при действии на него постоянного напряжения и после разгрузки

Как и в случае релаксации напряжения, лишь в пространственно сшитом полимере устанавливается предельное значение деформации. Эта величина при одном и том же напряжении зависит только от сте-

пени поперечного сшивания, так же как и предельное значение усилия в опыте по релаксации напряжения.

Если внезапно снять нагрузку после того, как в течение некоторого времени в образце под действием напряжения протекал процесс ползучести, то тело постепенно в той или иной степени будет возвращаться к своему первоначальному состоянию, т. е. стремиться к восстановлению своей формы. Это явление обратной деформации называется упругим последствием. Упругие свойства материалов выявляются не сразу, а постепенно, иногда в течение длительного времени с момента приложения деформирующей силы.

Механизм явления ползучести легко понять исходя из общих представлений о механизме релаксационных процессов в полимерах. Действительно, после приложения нагрузки к образцу макромолекулы начинают принимать более вытянутые формы, и этот процесс будет идти до тех пор, пока не установится равновесие между механическим напряжением и тепловым движением сегментов. Одновременно с этим будут происходить необратимые перемещения центров тяжести макромолекул относительно друг друга.

Общая величина деформации в любой момент времени состоит из следующих составляющих: обратимой высокоэластической (в результате частичного выпрямления макромолекул) и необратимой деформации, возникшей благодаря относительному перемещению центров тяжести молекул или их ассоциатов. Третьим слагаемым — упругой деформацией, обусловленной изменением межчастичных расстояний и валентных углов, можно пренебречь, так как она очень незначительна.

После снятия нагрузки образец эластомера быстро сокращается только за счет исчезновения высокоэластической части общей деформации. Остается лишь та часть общей деформации, которая возникла вследствие вязкого течения образца, т. е. истинно необратимая деформация.

Естественно, что в пространственных полимерах, где процесс вязкого течения не развивается, после снятия нагрузки восстанавливаются прежние размеры образца.

Изменение размеров линейного и пространственно сшитого полимера после снятия нагрузки, конечно, связано с тепловым движением сегментов макромолекул. Как и при нагружении образца, равновесие устанавливается не сразу, поэтому такой процесс также может быть назван упругим последствием.

В каучукоподобных сшитых полимерах релаксация напряжения подразделяется на три стадии. Первая, очень быстро протекающая стадия обусловлена движением и ориентацией сегментов макромолекул. Характеризующие эту стадию времена релаксации лежат в пределах  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  с, если процесс протекает при комнатной температуре. Вторая, менее быстрая стадия обусловлена перегруппировкой элементов надмолекулярной структуры. Средние значения времен релаксации, характеризующих эту стадию, лежат в пределах  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  с. Третья, самая медленная, стадия релаксации связана с химическими процессами. Характеризующие ее времена релаксации имеют значения  $10^7$ – $10^9$  с.

### **3.5.3. Модельный метод изучения кинетики высокоэластической деформации**

Если механизм явлений, происходящих при деформации полимерных материалов, стал выясняться сравнительно недавно, то сам факт сочетания в высокополимерах упругих и вязких свойств известен со времен Максвелла, т. е. уже более ста лет. Практически трудно дать в общем виде соотношение между напряжением, временем его действия и деформацией, однако удается составить дифференциальные уравнения для этих величин, которые решаются в зависимости от выбора условий эксперимента.

Дифференциальное уравнение обычно составляется на основе описания свойств физически обоснованных моделей, состоящих из элементов, законы деформации которых известны. Принятые для со-

ставления уравнений модели лишь приближенно воспроизводят свойства реальных полимеров. Тем не менее, правильный выбор модели и математическое описание ее свойств позволяют глубже изучить закономерности деформации полимерных материалов, а также предсказать поведение этих материалов в определенных условиях эксплуатации.

### *Модель Максвелла*

Наиболее простой моделью, сочетающей упругие и вязкие свойства, является модель Максвелла (рис. 3.35).

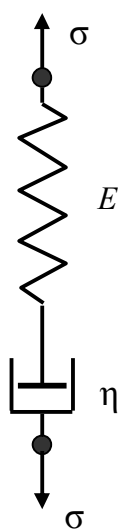


Рис. 3.35. Модель Максвелла

Максвелл обратил внимание на то, что в природе существуют тела, сочетающие в себе свойства упругости и вязкости. При быстром нагружении они оказываются малодеформируемыми и стремятся упруго восстановить свою форму. Их механическое противодействие (появление возвращающей силы) прямо пропорционально деформации (закон Гука). При медленном нагружении эти тела текут, причем скорость деформации прямо пропорциональна приложенному напряжению (закон Ньютона).

В качестве примера можно рассмотреть поведение воды под действие деформирующих сил. При обычных скоростях нагружения

вода течет и можно сравнительно несложными экспериментами определить коэффициент вязкости воды, например, по скорости опускания камня на дно. Однако если бросать в воду камни, то при известных условиях они отталкиваются от ее поверхности, как от поверхности твердого тела, и отлетают рикошетом. Таким образом, при медленном нагружении вода ведет себя, как жидкое тело, при быстром — как упругое.

Предложенная Максвеллом модель воспроизводит (с определенной степенью точности) поведение упруговязких тел при деформации. Эта модель представляет собой последовательное соединение идеально упругой пружины и демпфера, т. е. тела, погруженного в вязкую жидкость, течение которой подчиняется закону Ньютона. Очевидно, что сразу же после приложения силы наступит упругая деформация пружины, а затем в течение всего времени действия силы будет развиваться вязкое течение, следствием которого является необратимая часть общей деформации, та часть, которая не исчезает после прекращения действия силы. Таким образом, в каждый момент времени имеем:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

где  $\varepsilon_1$  — упругая деформация пружины, а  $\varepsilon_2$  — необратимая деформация вязкого элемента. Однако для упругой пружины, согласно закону Гука, деформация связана с напряжением следующим соотношением:

$$\varepsilon_1 = \sigma/E,$$

где  $E$  — модуль упругости, а  $1/E$  податливость пружины.

Упругая деформация возникает мгновенно при каждом данном значении напряжения, и скорость изменения деформации определяется поэтому скоростью изменения напряжения:

$$d\varepsilon/dt = 1/E \cdot d\sigma/dt.$$

Благодаря тому, что оба элемента модели соединены последовательно, напряжение на вязком элементе будет таким же, как и на упругом. По закону Ньютона, при увеличении силы  $\sigma$ , приложенной к жидкости, пропорционально увеличивается скорость ее течения  $v$ :

$$\sigma = \eta v,$$

где  $\eta$  — вязкость жидкости, заполняющей демпфер. Учитывая, что  $v = d\varepsilon/dt$ , получим:

$$d\varepsilon_2/dt = \sigma/\eta,$$

и тогда можно записать:

$$d\varepsilon/dt = 1/E \cdot d\sigma/dt + \sigma/\eta.$$

Покажем значение этого уравнения на примерах.

Пусть мы имеем дело с процессом релаксации напряжения при сохранении постоянного удлинения. Выше указывалось, что напряжение в образце линейного полимера в конце концов упадет, при этом до нуля. Поскольку по условиям опыта  $d\varepsilon/dt = 0$ , то:

$$d\sigma/\sigma = -E/\eta \cdot dt,$$

и после интегрирования получим:

$$\sigma = \sigma_0 \exp((-E/\eta) \cdot t) \text{ или } \sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau),$$

где  $\tau = \eta/E$  — суть не что иное, как время релаксации напряжения в образце (по определению), т. е. время, за которое напряжение уменьшится в  $e$  раз. Величину времени релаксации  $\tau$  можно определить экспериментально, прологарифмировав полученное выше уравнение:  $\ln\sigma = \ln\sigma_0 - t/\tau$  и построив зависимость  $\ln\sigma = f(t)$  (рис. 3.36). Тангенс угла наклона этой зависимости ( $\text{tg } \alpha$ ) будет равен  $1/\tau$ .

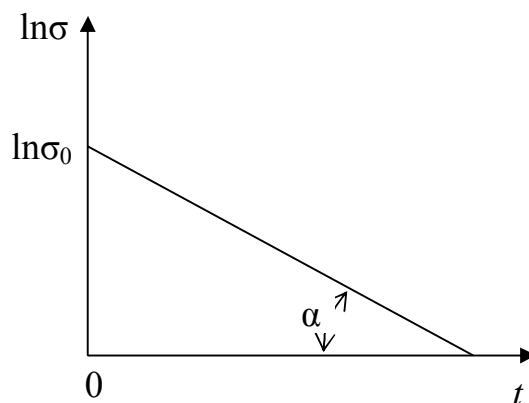


Рис. 3.36. Экспериментальный метод определения времени релаксации

Вторым примером может служить описание вышеприведенным дифференциальным уравнением для модели Максвелла эффекта ползучести при  $\sigma = const$ . В этом случае  $d\sigma/dt = 0$ , и тогда:

$$d\varepsilon/dt = \sigma/\eta,$$

что является одной из форм выражения закона Ньютона. В полимерном материале под действием постоянного напряжения происходит вязкое течение во время действия силы.

### *Модель Кельвина–Фогта*

Модель Максвелла совершенно не учитывает наличия в полимерных материалах упругости, отличной от гуконской, т. е. упругости, возникающей за счет разворачивания молекул. Основной особенностью этого вида упругости является необходимость определенного промежутка времени для ее развития. Это обстоятельство может быть учтено в модели, рассматривающей деформацию пружины в вязкой среде, что является хорошей аналогией картине разворачивания молекул, находящихся в вязкой среде. Тогда «запаздывающая» упругая реакция может быть описана моделью, предложенной Кельвином и независимо от него Фогтом (рис. 3.37).

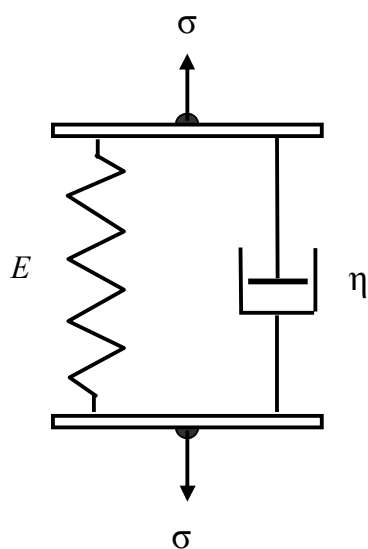


Рис. 3.37. Модель Кельвина–Фогта

Модель представляет собой параллельное жесткое соединение упругого и вязкого элемента. Если считать жидкость несжимаемой, мгновенное нагружение не вызовет в вязком элементе никакой деформации. Упругая деформация здесь возникает только через определенный промежуток времени, необходимый для соответствующего перемещения демпфера.

В отличие от модели Максвелла, величина удлинения здесь одинакова для обоих элементов, а общее напряжение складывается из напряжений, возникающих в каждом из элементов:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2,$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — напряжения на упругом и вязком элементе соответственно. С учетом того, что  $\sigma_1 = E\varepsilon$ , а  $\sigma_2 = \eta v = \eta \cdot d\varepsilon/dt$ , дифференциальное уравнение, описывающее процесс деформации модели Кельвина–Фогта, примет вид:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \cdot d\varepsilon/dt.$$

Проинтегрируем это уравнение, введя промежуточную переменную  $y = \sigma/E - \varepsilon$  и обозначив, как и раньше,  $\eta/E = \tau$ . В результате получим:

$$\varepsilon = \sigma/E(1 - \exp(-t/\tau)).$$

Основываясь на полученных уравнениях, можно проанализировать влияние времени действия силы на характер деформации.

Если в дифференциальном уравнении все члены умножить на  $t$  и разделить на  $\eta$ , получим:

$$\sigma t/\eta = \varepsilon t/\tau + t \cdot d\varepsilon/dt.$$

Если  $t \ll \tau$ , первым слагаемым в правой части уравнения можно пренебречь, тогда после сокращения на  $t$  получим формулу закона Ньютона:

$$\sigma = \eta \cdot d\varepsilon/dt.$$

Если же  $t \gg \tau$ , то из интегрального уравнения имеем закон Гука:

$$\varepsilon = \sigma/E.$$

Таким образом, деформация модели Кельвина–Фогта за малый промежуток времени будет определяться только величиной смещения



поршня в демпфере. Действительно, какую бы большую нагрузку мы ни приложили, упругая деформация не появится раньше, чем разовьется пластическая, а общая скорость деформации определится скоростью вязкого течения.

Если время действия силы достаточно велико, деформация вязкого течения успеет развиться полностью, и процесс деформирования прекратится лишь тогда, когда действующая сила уравнивается модулем пружины.

Из всего вышесказанного следует, что развития деформации во времени в моделях Максвелла и Кельвина–Фогта отличаются радикальным образом. На рис. 3.38 приведены в общем виде зависимости деформации от времени при постоянном напряжении для идеального упругого тела, для идеальной жидкости и для двух рассмотренных моделей вязкоупругих тел (при мгновенном нагружении и мгновенном разгрузении).

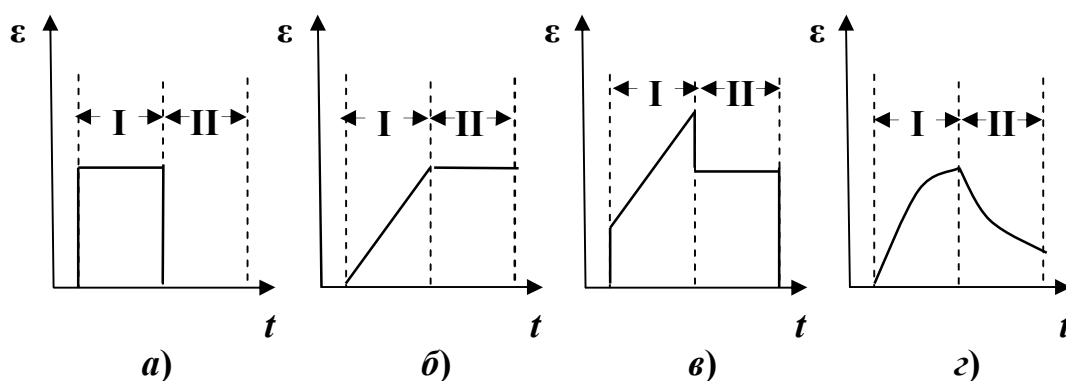


Рис. 3.38. Зависимость деформации  $\epsilon$  от времени  $t$  при постоянном напряжении (интервал I) и последующем мгновенном разгрузении (интервал II): а) для идеально-упругого материала; б) для идеальной жидкости; в) для модели Максвелла; з) для модели Кельвина–Фогта

Сравнение теории, основанной на модели Максвелла или на модели Кельвина–Фогта, с результатами эксперимента показало, что обе эти модели только качественно передают поведение полимеров при деформации, причем первая модель более пригодна для описания де-

формации линейного полимера, а вторая — для описания деформации сшитого полимера.

Практика работы с полимерами показывает, что в действительности общая деформация полимера складывается из истинно упругой деформации, подчиняющейся закону Гука и моделируемой поэтому упругой пружиной, из деформации необратимой, моделируемой вязким элементом — демпфером, и, наконец, из упругой, развивающейся во времени, или высокоэластической деформации, моделируемой элементом Кельвина–Фогта. Очевидно, удачно подобранное сочетание всех указанных элементов может позволить создать модель, более адекватно передающую закономерности деформации полимеров.

Одной из наиболее физически обоснованных является модель Догадкина, Бартенева, Резниковского. Высокоэластический элемент Кельвина–Фогта не учитывает, что время релаксации зависит не только от температуры и структуры полимера, но и от величины приложенного напряжения. В самом деле, чем больше напряжение, приложенное к полимеру, тем выше скорость перегруппировки сегментов цепей под действием этого напряжения. В процессе релаксации, однако, напряжение ослабляется, и, следовательно, увеличивается энергия, необходимая для перегруппировки сегментов, увеличивается и время релаксации. При данной температуре через определенное время установится какое-то значение напряжения  $\sigma_\infty$ , практически мало меняющееся в дальнейшем. Такое состояние полимера можно считать «равновесным», откуда следует, что в течение опыта фактически релаксационные процессы определились действующей разностью напряжений: напряжения в данный момент времени и «равновесного» ( $\sigma - \sigma_\infty$ ).

На рис. 3.39 изображена модель, воспроизводящая релаксационные свойства, использованная Догадкиным, Бартеневым, Резниковским для физически обоснованного описания деформационных свойств эластомера. Благодаря тому, что кинетика развития деформации определяется свойствами последовательно соединенных пружи-

ны  $E_1$  и демпфера  $\eta_1$ , уравнение релаксации имеет вид, аналогичный уравнению Максвелла:

$$d(\sigma - \sigma_\infty)/dt = E_1 \cdot d\varepsilon/dt - (\sigma - \sigma_\infty)/\tau.$$

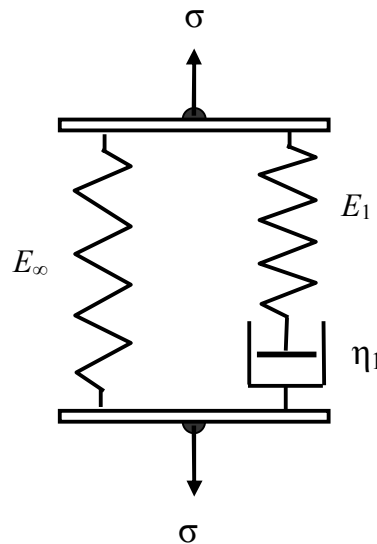


Рис. 3.39. Модель Догадкина, Бартенева, Резниковского

Физический смысл соединения элементов  $E_1$  и  $\eta_1$  заключается в том, что межмолекулярные связи, которые преодолеваются в результате перемещения сегментов, являются в известной мере локализованными (флуктуационная сетка). После приложения нагрузки деформируется флуктуационная сетка, образованная такими непрочными межмолекулярными связями (пружина  $E_1$ ), последние постепенно рвутся, и напряжение релаксирует, что на модели показано введением вязкого элемента  $\eta_1$ . В результате этого процесса напряжение уменьшается, но не от  $\sigma$  до 0, а от  $\sigma$  до  $\sigma_\infty$ , что и отражено в формуле.

Высокоэластический элемент Догадкина, Бартенева, Резниковского, как и разобранные выше, не дает точного количественного описания релаксационных процессов, однако представляет собой важный шаг вперед в деле изучения процессов, происходящих в полимерах при их деформировании.

### Вопросы и задания к разделу 3

- 1) Назовите физические состояния полимеров.
- 2) Каковы особенности кристаллического состояния полимеров?
- 3) Какие факторы влияют на способность полимера к кристаллизации?
- 4) Что такое температура стеклования? Как она зависит от химического строения и молекулярной массы полимера?
- 5) В чем состоит термомеханический метод исследования полимеров?
- 6) Изучите самостоятельно надмолекулярные структуры в полимерах (по тексту пособия или, например, по [1, 12, 13] или с использованием интернета). Найдите в литературе пример охарактеризованного полимера с конкретным применением и попробуйте объяснить это применение по данным о температурах стеклования и кристаллизации и о надмолекулярной структуре этого полимера.
- 7) Объясните смысл понятия «Энтропийная природа упругости полимерной цепи и сетки».
- 8) В чем состоит эффект Гуха–Джоуля?
- 9) Какова природа релаксационных явлений в полимерах?
- 10) Для сшитого эластомера при 70 °С было получено значение модуля Юнга 0,18 МПа. Найдите концентрацию сшивок в этом полимере.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бартенев Г. М.* Физика полимеров : учебник / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель. — Л. : Химия, 1990. — 432 с.
2. *Гросберг А. Ю.* Полимеры и биополимеры с точки зрения физики / А. Ю. Гросберг А. Р. Хохлов. — Долгопрудный : изд. дом «Интеллект», 2010. — 304 с.
3. *Гросберг А. Ю.* Физика в мире полимеров / А. Ю. Гросберг А. Р. Хохлов. — М. : Наука, 1989. — 208 с.
4. *Косяков В. И.* Материаловедение. Материалы медицинского применения : учеб. пособие / В. И. Косяков, М. Н. Розова. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2005. — 340 с.
5. *Кулезнев В. Н.* Химия и физика полимеров : учебник для хим.-технол. вузов. / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. — М. : Высш. шк., 1988. — 312 с.
6. *Регель В. Р.* Кинетическая природа прочности твердых тел / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. — М. : Наука, 1974. — 560 с.
7. *Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов / Ю. Д. Семчиков.* — 4-е изд., испр. — М. : «Высш. проф. обр. — естественные науки», 2008. — 368 с.
8. *Семчиков Ю. Д.* Введение в химию полимеров : учеб. пособие для пед. вузов / Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, В. Н. Кашаева. — М. : Высш. шк., 1988. — 151 с.
9. *Хохлов А. Р.* Лекции по физической химии полимеров / А. Р. Хохлов, С. И. Кучанов. — Москва : Мир, 2000. — 192 с.
10. *Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул / А. Р. Хохлов, А. Ю. Гросберг. — М. : Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. — 344 с.
11. *Шур А. М.* Высокомолекулярные соединения : учебник для ун-тов / А. М. Шур. — М. : Высш. шк., 1981. — 656 с.
12. *Энциклопедия полимеров.* В 3 т. — М. : «Советская Энциклопедия», 1972 – 1974.