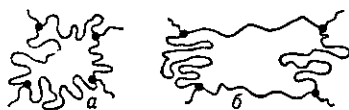


Природа высокоэластичности П. связана с тем, что участки полимерных цепей между соседними шпиквами представляют собой свернутые в пространстве клубки (рис. 8, а); весьма значит. деформация тела может осуществляться в результате некого распрямления цепочек (рис. 8, б).

Рис. 8. Свободная (а) и деформированная (б) полимерные сетки; вытягивание цепей для наглядности сильно преувеличено.



Для мн. П. характерны анизотропия формы сегментов макромолекул и анизотропия объёмных взаимодействий; расплавы, концентраты, растворы или гели таких П. образуют нематические, холестерические или смектические жидкие кристаллы. Они наз. термотропными, потому что управлять появлением или исчезновением жидкокристаллич. структуры и её параметрами проще всего изменением темп-ры.

**Стеклообразное состояние П.** в целом аналогично состоянию обычных низкомолекулярных стёкол, однако стеклование для П. более типично, чем для обычных низкомолекулярных веществ, т. к. вследствие топологич. ограничений релаксационные процессы в П. затормаживаются и П. «замораживаются». Особенно склонны к стеклованию П. из разветвлённых макромолекул. Большинство пластмасс и смол представляют собой полимерные стёкла.

Кристаллич. состояние П. во многом сходно с кристаллич. состоянием низкомолекулярных веществ, однако его образование в П. осложняется из-за большой длины макромолекул, в, как правило, кристаллизующиеся П. образуют лишь частичную кристаллич. фазу, в к-рой кристаллич. области разделены обширными аморфными прослойками с перепутанными цепями.

**Фазовые расслоения и доменные структуры в полимерах.** В плохом растворителе выпадает осадок, т. е. происходит расслоение раствора на концентрированную и разбавленную фазы. Концентрация П. в разбавленной фазе может оказаться чрезвычайно низкой из-за недостаточной чувствительности методов регистрации разбавленная фаза предстаёт как практически чистый растворитель. В смесях двух или нескольких разных полимерных веществ, как правило, возникает сегрегация на практически чистые компоненты. П. очень плохо смешиваются друг с другом: из-за низкой трансляц. энтропии цепей даже при слабом отталкивании мономерных звеньев смесь расслаивается на почти чистые фазы.

Особый тип фазовой сегрегации — микрофазное расслоение, или образование доменной структуры, наблюдается в расплавах или концентратах растворов блоксополимеров с плохо смешивающимися блоками. Истинное расслоение на макроскопич. фазы в такой системе невозможно, т. к. блоки соединены в единые цепи. Блоки из мономерных звеньев одного из сортов образуют поэтому либо шаровые или цилиндрич. домены (мицеллы), либо чередующиеся плоские слои (ламеллы). Аналогичные микродоменные структуры образуют также системы дифильных молекул — полимерных цепей с хим. группой на конце, отталкивающейся от мономерных звеньев (напр., водные растворы фосфолипидов, молекулы к-рых включают гидрофобный полимерный «хвост» и гидрофильную «голову»).

**Динамика полимеров.** Кроме мелкомасштабных движений звеньев, длинным цепным молекулам присущи движения в масштабе всей цепи. Соответствующее макс. время релаксации растёт с длиной цепи  $\sim N^2$ , причём значение  $z$  зависит от характера объёмных взаимодействий, от гидродинамики окружающей среды и пр., но всегда  $1,5 < z < 3,5$ .

В жидкой среде полимерная глобула и полимерный клубок обладают свойством непротекаемости: коэф. диффузии клубка как целого по порядку величины сов-

падает с коэф. диффузии сплошного пара с тем же радиусом инерции. Типичным механизмом подвижности полимерных цепей в концентриров. системах, где существенны топологич. ограничения, являются рептации (рис. 7).

**Синтез полимеров.** Линейные цепные молекулы образуются в результате процессов полимеризации и (последоват. присоединения мономеров к растущей цепи по схеме  $A_N + A_1 \rightarrow A_{N+1}$ ) либо поликонденсации (постепенного объединения участков цепи со свободными валентностями на концах по схеме  $A_N + A_M \rightarrow A_{N+M}$ ). Рост цепи заканчивается при присоединении к концу макромолекулы одновалентного соединения или (для полимеризации) при исчерпании мономера.

Если при синтезе полимерной цепи присутствуют не только мономеры с двумя функциональными группами (т. е. группами, способными установить валентные связи с др. мономерами), но и соединения с тремя или большим числом таких групп, то в результате получают разветвлённые макромолекулы (рис. 2). В присутствии мономеров разных сортов получают макромолекулы гетерополимеров.

Получающаяся при синтезе полимерная система называется полидисперсной, т. е. содержит цепочки разных длин; характер полидисперсности определяется т. н. молекулярно-массовым распределением (или распределением по длинам цепей). Системы разветвлённых макромолекул обычно полидисперсны также по степени и характеру разветвлённости. Кроме того, макромолекулярные цепочки гетерополимеров отличаются друг от друга последовательностью расположения звеньев разных типов вдоль цепи (первичными структурами).

Биол. полимеры не обладают полидисперсностью: все однотипные макромолекулы, синтезирующиеся в живой клетке, одинаковы по длинам и имеют одинаковую первичную структуру.

Полимерная сетка образуется в результате полимерного синтеза в присутствии би-, три- или мультифункциональных мономеров или при сшивании линейных цепей. В первом случае концентрация мономеров в исходной смеси должна превышать нек-рую величину, наз. порогом гелеобразования, для того чтобы наряду с разветвлёнными макромолекулами конечных размеров, получаемыми при низкой концентрации смеси, в системе возник т. н. бесконечный кластер, т. е. макроскопич. сетка (его возникновение аналогично процессу перколяции). Во втором случае сшивание предварительно синтезированных линейных цепей, находящихся в состоянии полимерного расплава или концентрированного полимерного раствора, может быть осуществлено бивалентными хим. «сшивками» или ионизирующим облучением. Такой процесс наз. в у л к а н и з а ц и е й. Первая высокоэластическая резина была получена вулканизацией натурального каучука: «сшиванием» цепей натурального каучука двухвалентными атомами серы.

Лит.: Флоры Р. Ж., Principles of polymer chemistry, Ithaca, 1953; Волькенштейн М. В., Конфигурационная статистика полимерных цепей, М.—Л., 1959; Бирштейн Т. М., Птицын О. Б., Конформации макромолекул, М., 1964; Генфорд Ч., Физическая химия полимеров, пер. с англ., М., 1965; Флори П., Статистическая механика цепных молекул, пер. с англ., М., 1971; Жен П.-Ж. де, Идеи скейлинга в физике полимеров, пер. с англ., М., 1982; Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е., Физическая кинетика макромолекул, Л., 1986; Дашевский В. Г., Конформационный анализ макромолекул, М., 1987; Росташвили В. Г., Ирмак В. И., Розенберг В. А., Стеклование полимеров, Л., 1987; Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р., Статистическая физика макромолекул, М., 1989. А. Ю. Гросберг.

**ПОЛИМЕРЫ БИОЛОГИЧЕСКИЕ** (биополимеры) — природные макромолекулы, играющие осн. роль в биол. процессах. К П. б. относятся белки, нуклеиновые кислоты (НК) и полисахариды. П. б. образуют структурную основу всех живых организмов; все процессы в клетке связаны с взаимодействиями П. б. между собой