

ՎԻԳԵՆ ԲՎՐԽՈՒԴՐՅԱՆ

ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՖԻԳՒԿԱ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ
ՆԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Վ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ

ԲԱՐՁՐԱՍՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՖԻԶԻԿԱ

Բուհական դասագիրք

ԵՐԵՎԱՆ
ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ
2020

ՀՏԴ 547(075.8)

ԳՄԴ 24.7գ73

Բ 358

*Հրատարակության է երաշխավորել
ԵՊՀ ֆիզիկայի ֆակուլտետի գիտխորհրդը*

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

ԵՊՀ ֆիզիկայի ֆակուլտետի ընդհանուր ֆիզիկայի ամբիոնի
պրոֆ., ֆիզմաթ. գիտ. դոկտոր **Հ. Ս. Երիցյան**

ՀՀ ԳԱԱ օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլո-
գիական կենտրոնի առաջատար գիտաշխատող, քիմ. գիտ. դոկ-
տոր, պրոֆ. **Ս. Գ. Գրիգորյան**

Բարխուդարյան Վ.

Բ 358 Բարձրամոլեկուլային միացությունների ֆիզիկա/Վ. Բարխու-
դարյան: Եր., ԵՊՀ հրատ., 2020, 278 էջ:

«Բարձրամոլեկուլային միացությունների ֆիզիկա» դասընթացը ուղղորդված է պոլիմերների բնագավառում որակավորված մասնագետներ պատրաստելուն: Դասագրքում ներկայացված են պոլիմերների կառուցվածքի, հատկությունների, ստացման, քիմիական ձևափոխությունների և հետազոտման վերաբերյալ ժամանակակից պատկերացումները, ինչպես նաև տեղեկություններ են բերված կարևորագույն բնական և սինթետիկ պոլիմերների վերաբերյալ: Ներկայացված նյութի հիմնարարության և մատչելիության շնորհիվ ընթերցողը հնարավորություն կունենա պատկերացում ձևավորելու բարձրամոլեկուլային միացությունների ֆիզիկական բնույթի և յուրահատկությունների վերաբերյալ: Գրքում ներկայացված են նաև նյութեր, որոնք արտացոլում են պոլիմերային նյութերի վերաբերյալ ժամանակակից նվաճումները:

ՀՏԴ 547(075.8)

ԳՄԴ 24.7գ73

ISBN 978-5-8084-2456-2

© ԵՊՀ հրատ., 2020

© Բարխուդարյան Վ., 2020

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ.....	7
ԳԼՈՒԽ 1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՀԱՍԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԱՐՁՐԱՍՈԼԵ- ԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ.....	10
1.1. Պատմական ակնարկ.....	10
1.2. Պոլիմերների յուրահատկությունները.....	13
1.3. Պոլիմերների տարածվածությունը.....	19
ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ.....	23
ԳԼՈՒԽ 2. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ.....	25
2.1. Հիմնական հասկացություններ և սահմանումներ.....	25
2.2. Պարզունակ նոմենկլատուրա.....	27
2.3. Ռացիոնալ նոմենկլատուրա.....	28
2.4. Սիստեմատիկ նոմենկլատուրա.....	30
2.5. Անօրգանական և էլեմենտօրգանական պոլիմերների նոմենկլատուրան.....	35
2.6. Սոպոլիմերների դասակարգումը և նոմենկլատուրան.....	37
2.7. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ ծագումնաբանության.....	42
2.8. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ բաղադրության.....	45
2.9. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ գլխավոր շղթայի կազմի.....	47
2.10. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ մակրոմոլեկուլների կառուցվածքի.....	48
2.11. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ ֆիզիկական հատկությունների.....	50
2.12. Պոլիմերների ստացումը.....	51
2.13. Պոլիմերների անհամասեռությունը ըստ մոլեկուլային զանգվածների: Պոլիդիսպերսություն.....	53
2.14. Պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածը.....	55
ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ.....	60
ԳԼՈՒԽ 3. ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՇՂԹԱՆԵՐԻ ՃԿՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ.....	62
3.1. Ընդհանուր հասկացություններ.....	62

3.2. Մակրոմոլեկուլների կոնֆիգուրացիան և կոնֆորմացիան.....	65
3.3. Ներքին պտույտը մակրոմոլեկուլներում.....	67
3.4. Կառուցվածքային իզոմերիա.....	77
3.5. Մակրոշղթաների ճկունության պտտական-իզոմերային մեխանիզմը.....	82
3.5.1. Ջերմադինամիկական ճկունություն.....	85
3.5.2. Կինետիկական ճկունություն.....	87
ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ.....	90
ԳԼՈՒԽ 4. ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՋԵՐՄԱԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՎԱՐՔԸ	
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ.....	92
4.1. Մակրոմոլեկուլների չափերը.....	95
4.2. Միջին հեռավորությունը ազատ համակցված շղթայի ծայրերի միջև: Բաշխման ֆունկցիա.....	99
4.3. Շղթայական մոլեկուլների վիճակագրական սեզմենտի մեծությունը.....	108
4.4. Մեկուսացված մակրոմոլեկուլի ջերմային շարժման և կառուցվածքի յուրահատկությունները.....	110
4.5. Պոլիմերային լուծույթների վիճակի հավասարումը.....	117
4.6. Մակրոմոլեկուլի ուռեցման գործակիցը.....	129
ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ.....	137
ԳԼՈՒԽ 5. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ.....	139
5.1. Շղթայական պոլիմերում.....	140
5.2. Ռադիկալային պոլիմերում.....	143
5.3. Ռադիկալային պոլիմերման հարուցման մեթոդները.....	144
5.4. Ինգիբիտորներ և ռեգուլյատորներ.....	147
5.5. Պոլիմերման արագության հավասարման արտածումը.....	149
5.6. Պոլիմերման միջին աստիճանի հավասարման արտածումը.....	153
5.7. Տարբեր գործոնների ազդեցությունը ռադիակալային պոլիմերման արագության վրա.....	155

5.8. Պոլիմերման իրականացման եղանակները	156
5.9. Իոնական պոլիմերում	160
5.10. Պոլիկոնդենսում	162
5.11. Ռադիկալային սոպոլիմերում	165
ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ	172
ԳԼՈՒԽ 6. ԲՆԱԿԱՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ	174
6.1. Արհեստական պոլիմերներ	174
6.1.1. Ցելյուլոզ	175
6.1.1ա. Ցելյուլոզի քիմիական ձևափոխումները	177
6.1.1բ. Ցելյուլոզի կառուցվածքային ձևափոխումը	179
6. 2. Կենսապոլիմերներ: Ընդհանուր հասկացություններ	180
6.2.1. Դեզօքսիռիբոնուկլեինաթթու	182
6.2.1ա. ԴՆԹ-ի առաջնային կառուցվածքը	185
6.2.1բ. ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլների երկրորդային (պարույրային) կառուցվածքը	188
6.2.1գ. Ցածրամոլեկուլային նյութերի փոխազդեցությունը ԴՆԹ-ի հետ	193
6.2. 2. Ռիբոնուկլեինաթթու	198
6.2.3. Սպիտակուցներ	202
6.2.3ա. Սպիտակուցների կառուցվածքը	203
6.2.3բ. Սպիտակուցների ամինոթթվային կազմի որոշումը	209
6.2.3գ. Սպիտակուցի երրորդային և չորրորդային կառուցվածքը	218
6.3. Պոլիմերները և կյանքի գոյացում	223
ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ	226
ԳԼՈՒԽ 7. ՄԻՋՍՈՒԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ	228
7.1. Ջրածնային կապերը	229
7.2. Էլեկտրաստատիկական փոխազդեցություններ	231
7.3. Վանդերվաալսյան փոխազդեցություններ	231
7.4. Հիդրոֆոբ փոխազդեցություններ	234
ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ	235
ԳԼՈՒԽ 8. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ	237

8.1. Հիմնական հասկացություններ և սահմանումներ	237
8.2. Առաձգական ուժի ջերմադինամիկական բաղարիչները	238
8.3. Ամորֆ պոլիմերների ֆիզիկո-մեխանիկական վարքի մոլեկուլային-կինետիկական յուրահատկությունները	240
8.4. Ջերմամեխանիկա	242
ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔԼԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ	248
ԳԼՈՒԽ 9. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԾԵՐԱՑՈՒՄՆ ԱՐՏԱՔԻՆ	
ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ	249
9.1. Ընդհանուր հասկացություններ	249
9.1.1. Ջերմային դեստրուկցիա	252
9.1.2. Ջերմաօքսիդային դեստրուկցիա	254
9.1.3. Ֆոտոքիմիական դեստրուկցիա	256
9.1.4. Մեխանիկական դեստրուկցիա	257
9.1.5. Ռադիացիոն ճառագայթում	259
9.2. Պոլիմերների կցակարումը	261
9.2.1. Չորացող ներկեր	261
9.2.2. Կաուչուկների վուլկանացումը	262
9.2.3. Կցակարված ռետինների ֆիզիկո-մեխանիկական հատկությունները	265
9.2.4. Էպօքսիդային խեժերի կարծրացումը	267
ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔԼԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ	268
ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ	269
ՀԱՎԵԼՎԱԾՆԵՐ	271

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

Ժամանակակից քաղաքակրթությունն անհնար է պատկերացնել առանց բարձրամոլեկուլային միացությունների կամ պոլիմերների: Այլ նյութերից դրանց հիմնական տարբերությունը մոլեկուլային մեծ զանգվածն է:

Բարձրամոլեկուլային միացությունները լայնորեն տարածված են բնության մեջ. բուսական և կենդանական աշխարհի հիմքը, ինչպես նաև երկրակեղևի հիմնական մասը, այսպես կոչված, **բնական պոլիմերներն** են: **Օրգանական պոլիմերները** կազմում են կենդանի բնության հիմքը: Բույսերի հիմնական մասը կազմող թաղանթանյութը (ցելյուլոզը), կրախմավը, լիզնինը, բնական կաուչուկը, սաթը և այլն պոլիմերներ են: Պոլիմերներ են նաև կենդանական աշխարհի հիմքը կազմող սպիտակուցները (մկաններ, հյուսվածքներ, ուղեղ, արյուն, մազեր, բուրդ, եղունգներ և այլն), ինչպես նաև կենդանական աշխարհի կենսագործունեությունն ապահովող պոլիմուկլեինաթթուները, այդ թվում նաև ժառանգականության ֆունկցիաներն ապահովող **դեզօքսիռիբոնուկլեինաթթուն (ԴՆԹ)** և **ռիբոնուկլեինաթթուն (ՌՆԹ)**: Դրանք կոչվում են **կենսապոլիմերներ**:

Մի խոսքով, կենդանական և բուսական աշխարհի գոյատևումը պոլիմերների գոյացման, ձևափոխման և քայքայման անընդհատ պրոցես է: Չափազանց լայն տարածում ունեն նաև ոչ օրգանական պոլիմերները: Երկրակեղևի հիմնական բաղկացուցիչները սիլիցիումի, ալյումինի և այլ բազմավալենտ տարրերի օքսիդներ են:

Բնականաբար, մարդկությունը շատ վաղուց է ծանոթ բարձրամոլեկուլային միացություններին՝ մարդիկ իրենք իսկ հիմնականում բաղկացած են դրանցից, սնվում և գոյատևում են դրանց շնորհիվ: Մակայն գիտնականների կողմից բարձրամոլեկուլային միացություններն այլ նյութերից տարբերակելու փորձերը սկսվել են միայն 19-րդ դարի վերջերից: Այդ ժամանակաշրջանում, առանց տիրապելու դրանց կառուցվածքային յուրահատկություններին, փորձարկումներ են սկսվել

նան դրանք արհեստականորեն ստանալու ուղղությամբ: **Արհեստական պոլիմերների** ստացման տեխնոլոգիան մարդկությանը ծանոթ էր դեռևս հին Չինաստանից, որտեղ մետաքսաթելի հարսնյակներից առանձնացնելով դրանց բջջիչների ներքին արտազատումները, հատուկ տեխնոլոգիայով այն վերածում էին մետաքսե թելի: Եվրոպայում միայն 19-րդ դարի վերջերում ցելյուլոզից, որի պոլիմերային բնույթի վերաբերյալ դեռևս պատկերացումներ չկային, սկսեցին հատուկ տեխնոլոգիայով ստանալ ցելյուլոզային մանրաթելեր:

20-րդ դարի կեսերին միայն գիտանականների կողմից պարզաբանվեց պոլիմերային նյութերի բարձրամոլեկուլային բնույթը. **պոլիմերների ֆիզիկան** և **քիմիան** դարձան գիտության ինքնուրույն ճյուղեր, այնուհետև սկսվեց պոլիմերային գիտության բուռն վերելքը: Այդ ժամանակաշրջանում արդեն իսկ բացահայտվեցին մոլեկուլային մակարդակով պոլիմերիզացիայի գենետիկական ինֆորմացիայի կոդավորման, պահպանման և փոխանցման ունակությունը, ինչպես նաև մկանային սպիտակուցների հիմնական յուրահատկությունը՝ քիմիական էներգիան մեխանիկականի ձևափոխելու ունակությունը, որը մկանային համակարգի գործունեության հիմքն է: Փաստորեն, պոլիմերների վերաբերյալ գիտությունը միանգամայն երիտասարդ բնագավառ է, քանի որ դրանց էությունը, հետազոտման յուրահատկությունները և հատկությունների կարգավորման հնարավորությունները ձևավորվել են միայն 20-րդ դարի կեսերին

Պոլիմերները քիմիական նյութերի զարմանահրաշ ներկայացուցիչներ են, որոնց կարելի է համարել անկենդան բնության զարգացման գագաթնակետը, քանի որ դրանք են սկզբնավորել կենդանի բնությունը: Փաստորեն այն, ըստ էության, անկենդան նյութ է, որը ձեռք է բերել նյութի հատկությունների ծրագրավորման, տեղեկատվության փոխանցման և ինքնավերարտադրման ունակություն:

21-րդ դարն իրավամբ համարվում է պոլիմերների դար: Ժամանակակից մարդը սովորել է ստանալ դրանք արհեստական եղանակով, մոլեկուլային բնութագրերի կարգավորման միջոցով վերահս-

կել դրանց ցանկալի ֆիզիկական հատկությունները և արտադրել գործնականում անսահմանափակ քանակներով: Հավաստիորեն կարելի է պնդել, որ առանց սինթետիկ պոլիմերների Երկիր մոլորակը ի վիճակի չէր լինի ապահովել գերբազմացած ժամանակակից մարդկության կենսունակությունը:

Հարկ է նշել, որ տարեցտարի պոլիմերային նյութերի տեսականին արագորեն բազմապատկվում է, իսկ արտադրման տեմպերով և կիրառության ոլորտների բազմազանությամբ դրանք արդեն իսկ զգալիորեն գերազանցում են մետաղներին և ոչ օրգանական նյութերին:

«Բարձրամոլեկուլային միացություններ» դասընթացը դասական համալսարանական կրթական համակարգի առանցքային դասընթացներից մեկն է: Բարձրամոլեկուլային միացությունները մարդկության կողմից ներկայումս օգտագործվող նյութական բազայի հիմքն են: Դրանց քիմիան և ֆիզիկան՝ որպես գիտության ինքնուրույն ճյուղեր և ուսումնական առարկաներ, ձևավորվել են Կարգինի կողմից: 1942 թվականին Վ. Ա. Կարգինը հրատարակեց «Բարձրամոլեկուլային միացությունների կառուցվածքը և ֆիզիկաքիմիական հատկությունները» հոդվածը, որում նա հիմնավորեց բնական և սինթետիկ պոլիմերների հատկությունների նույնությունը, քանի որ դրանց հիմքում ընկած են միևնույն յուրահատկություններն ունեցող շղթայական կառուցվածքով մոլեկուլներ: Հենց նրա կողմից է 1955 թ. կազմակերպվել բարձրամոլեկուլային միացությունների առաջին ամբիոնը Մոսկվայի պետական համալսարանում: ԵՊՀ-ում պոլիմերների ֆիզիկայի ամբիոնը ստեղծվել է 1965 թ. ֆիզմաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. Վ. Մ. Ասլանյանի կողմից:

Հարկ է նշել, որ «Բարձրամոլեկուլային միացություններ» դասընթացը այս կամ այն անվանմամբ դասավանդվում է աշխարհի պոլիմերների ֆիզիկայի և քիմիայի հետ առնչվող բոլոր համալսարաններում:

ԳԼՈՒԽ 1. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՀԱՄԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՎԵՐԱԲԵՐՑԱԼ

1.1. Պատմական ակնարկ

«Պոլիմեր» անվանման հեղինակը համարվում է *Քերցելիուսը*, որը 1833 թ. մտցրեց այն՝ տարբերակելու համար իզոմերիայի հատուկ տարատեսակ, որի դեպքում նույն կազմն ունեցող որոշ նյութեր ունենում են միմյանցից տարբերվող մոլեկուլային զանգվածներ, օրինակ՝ էթիլենը և բութիլենը կամ թթվածինը և օզոնը և այլն: Այսինքն՝ սկզբնական շրջանում «պոլիմեր» անվանումը չէր համապատասխանում այդ բառի ներկայիս իմաստին:

Այնուամենայնիվ, պոլիմերներ հավաստիորեն սինթեզվել են 19-րդ դարից սկսած: Օրինակ, պոլիվինիլքլորիդը՝ 1838 թվականին, պոլիստիրոլը՝ 1839 թվականին և այլն: Սակայն այն ժամանակաշրջանում, քանի որ գիտնականները բոլորովին ծանոթ չէին պոլիմերների յուրահատկություններին, գիտական շրջանակներում շրջանառվում էր *խեժացում* տերմինը. համարվում էր, որ սովյալ գիտափորձն ընթացել է անհաջող. տեղի է ունեցել գիտափորձի արգասիքի խեժացում: Հարկ է նշել, որ նույն ժամանակաշրջանում մշակվել է նաև բնական կաշուկի ծծմբային վուկանացման տեխնոլոգիան, և սկիզբ է դրվել ռեզինատեխնոլոգիական արդյունաբերությանը, առանց որի անհնարին կլիներ մեքենաշինության գոյացումը և զարգացումը:

20-րդ դարի սկզբից ծավալվում է պոլիմերների կառուցվածքի և հատկությունների վերաբերյալ տեսական պատկերացումների զարգացումը: Նախնական պատկերացումների համաձայն՝ այդ ժամանակաշրջանում հայտնի պոլիմերային նյութերի կառուցվածքի վերաբերյալ շրջանառվում էին այպես կոչված՝ *կոլոիդային* բնույթի պատկերացումները, համաձայն որի՝ դրանք բաղկացած են սովորական ցածրամոլեկուլային նյութերից, որոնք ունակ են լուծույթներում ոչ կովալեն-

տային բնույթի կապակցման արդյունքում հայտածել կոլլիդային բնույթի կոմպլեքսների հատկություններ:

Պոլիմերների բնույթի վերաբերյալ ժամանակակից պատկերացումների հեղինակը համարվում է բարձրամոլեկուլային միացությունների քիմիայի հիմնադիր, գերմանացի հռչակավոր գիտնական, 1953 թվականի Նոբելյան մրցանակի դափնեկիր **Գերման Շտաուդինգերը**, որը նախորդ դարի 40-ական թվականներին շրջանառության մեջ դրեց դրանց անսովոր մեծ մոլեկուլներից՝ **մակրոմոլեկուլներից** բաղկացած լինելու հանգամանքը (տերմինն առաջարկել է Շտաուդինգերը): Այդ ժամանակաշրջանից սկսած պոլիմերները հանդիսանում են **կենսաբանության, օրգանական** և **կոլլիդային քիմիայի**, ինչպես նաև **ֆիզիկայի** ուսումնասիրման առարկան:



Գերման Շտաուդինգեր
(1881-1965)



Պոլ Ջոն Ֆլորի
(1910-1985)

Շտաուդինգերը առաջ է քաշել մակրոմոլեկուլների շրթայական կառուցվածքի տեսությունը, որը հետագայում լրացվեց **ճյուղավորված** մակրոմոլեկուլներ և **եռաչափ պոլիմերային ցանց** հասկացություն-

ներով: Առաջին անգամ նրա կողմից է առաջարկվել **պոլիմերման աստիճան** հասկացությունը, ինչպես նաև պոլիմերները որպես պոլիմերանալոգների վիճակագրական հանրույթ դիտարկելու մոտեցումը: Արդյունքում նա հիմնավորել է մոլեկուլային զանգվածի վիճակագրական բնույթը: Շտաուդինգերը բացահայտել է նաև պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածի և նրանց լուծույթների մածուցիկության կապը. մշակել է պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածի որոշման՝ այժմ նույնպես լայնորեն կիրառվող **մածուցիկաչափական** մեթոդը:

Պոլիմերների բնույթի վերաբերյալ Շտաուդինգերի գաղափարների շնորհիվ բացահայտվեց, որ դրանք որակապես միանգամայն նոր օբյեկտներ են, ինչպես քիմիկոսների, այնպես էլ ֆիզիկոսների համար:

Հիշատակենք նաև պոլիմերների ֆիզքիմիայի հիմնադիր, 1974 թվականից Նոբելյան մրցանակի դափնեկիր, ամերիկացի հռչակավոր գիտնական **Պոլ Ջոն Ֆլորիին**, որի ամենակարևոր աշխատանքներից մեկը՝ **պոլիմերային լուծույթների վիճակի հավասարումը**, մենք կքննարկենք առաջիկայում: Նա եղել է պոլիմերների ֆիզիկական քիմիայի ամենաճանաչված մասնագետներից մեկը (հեղինակն է **պոլիկոնդենսման, պոլիմերային լուծույթների, պոլիմերների վիճակագրական ֆիզիկայի** տեսությունների): Նրա աշխատանքների հիման վրա ստեղծվել են մակրոմոլեկուլների մոլեկուլային բնութագրերի որոշման **օսմոմետրիայի, սեղիմենտացիայի** և **դիֆուզիայի** եղանակները:

Անհնարին է թվարկել բոլոր այն գիտնականներին, որոնք զգալի ավանդ ունեն բավականին երիտասարդ պոլիմերային գիտության ձևավորման գործընթացում: Համենայն դեպս, պարզապես նշենք նրանցից մի քանիսին, որոնց գիտական գործունեությունը անմիջականորեն կապված է ժամանակակից պոլիմերային գիտության ձևավորման հետ՝ **Գ. Մարկ, Վ. Կուն, Ռ. Հաուվինկ, Վ. Ն. Ցվետկով, Վ. Ե. Էսկին, Ս. Յա. Ֆրենկել, Յու. Պ. Լագուրկին, Վ. Ա. Կարգին, Ս. Ֆ. Վոլկենշտեյն, Ա. Յու. Գրոսբերգ, Ա. Ռ. Խոխլով**, հայազգի գիտնականներ՝ **Ն. Ս. Ենիկալոսյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Վ. Հ. Դանիելյան** և այլն:

Պոլիմերների վերաբերյալ գիտությունը իր վերջնական ձևավորումն ստացավ նախորդ դարի 40-50-ական թվականներին: Այդ տարիներին *Կարոզերսի*, *Ցիզլերի* և *Նատտի* կողմից սինթեզվեցին ներկայումս ևս լայն կիրառություն ունեցող պոլիամիդները և պոլիօլեֆինները: Երկրորդ համաշխարհային պատերազմի տարիներին սինթեզվեցին ռազմավարական անգնահատելի նշանակություն ունեցող արհեստական կաուչուկը և պոլիստիրոլը, ավիացիոն տեխնիկայում կիրառվող պոլիմեթիլմետակրիլատը (*պլեքսիգլաս* կամ *օրգանական ապակի*):

Բարձրամոլեկուլային միացությունները պլաստմասսաների, սինթետիկ մանրաթելերի, ռեզինի, ներկանյութերի, լաքերի, սոսինձների, հերմետիկների, իոնափոխանակիչ խեժերի, ժամանակակից շատ շինանյութերի հիմքն են:

Կենսապոլիմերները բոլոր կենդանի օրգանիզմների հիմքն են և մասնակցում են կենսագործունեության բոլոր պրոցեսներին:

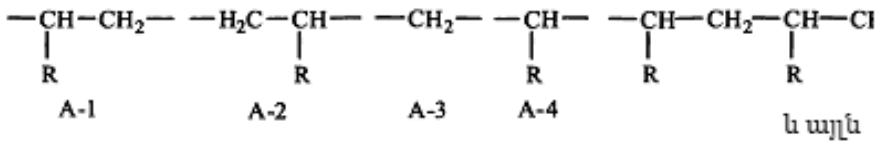
1.2. Պոլիմերների յուրահատկությունները

Պոլիմերներն օժտված են ֆիզիկական և ֆիզիկաքիմիական որոշակի հատկություններով, որոնք նրանց մակրոմոլեկուլների շղթայական կառուցվածքի հետևանք են և անգերազանցելի են դարձնում դրանք արդյունաբերական, տեխնիկական, կենցաղային և այլ որոշակի նպատակներով օգտագործելու համար: Այդ հատկություններից կարևորագույններն են դրանց բարձր *էլաստիկությունը*՝ հսկայական դարձելի *դեֆորմացվելիությունը* (մինչև 1000%), մակրոմոլեկուլների գուգահետ կողմնորոշմամբ պայմանավորված՝ մանրաթելերի ձևավորման ունակությունը, ամրությունը և այլն: Ժամանակակից պոլիմերային նյութերի տեսականին շատ մեծ է՝ *կաուչուկներ, պլաստմասսաներ, մանրաթելեր, թաղանթանյութեր, կոմպոզիցիոն նյութեր, պոլիմերային շինանյութեր, պոլիմերային նանոկոմպոզիցիաներ, նանո-*

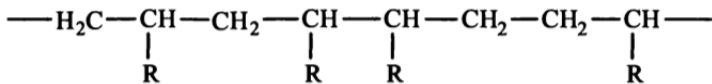
մասնիկներ և այլն: Դրանցից ումանք ամրության ցուցանիշներով գերազանցում են նույնիսկ պողպատին՝ միաժամանակ ունենալով շատ ավելի փոքր խտություն՝ 1.0÷1.5 գ/սմ³: Այդ հանգամանքը դրանց անզնահատելի է դարձնում ժամանակակից ավիացիոն տեխնիկայի և տիեզերական սարքերի արտադրության բնագավառում: Ներկայումս ստեղծված են նաև մանրաթելեր, որոնք 1 մմ տրամագծի դեպքում անգամ դիմակայում են շուրջ 800 կգ կշռի: Ժամանակակից պոլիմերային շատ թիթեղներ միանգամայն անխոցելի են ակնթարթային մեծ ծանրաբեռնվածությունների նկատմամբ, օրինակ՝ քարի կամ փամփուշտների հարվածի դեպքում: Միաժամանակ, թափանցիկ լինելու շնորհիվ, դրանք անփոխարինելի են ավիատեխնիկայի, մեքենաների, գնացքների ապակեպատման համար: Երկար տարիներ պոլիմերների խոցելի հատկություն էր համարվում դրանց ցածր ջերմակայունությունը՝ 250÷300° C: Սակայն վերջին ժամանակներս ստեղծվել են մի շարք մետաղների հալման ջերմաստիճաններին հավասար հալման ջերմաստիճաններ ունեցող պոլիմերային նյութեր: Ածխածնային մանրաթելերը, պլաստիկները և զանազան պոլիմերային կոմպոզիցիաները կարելի է շահագործել մինչև 1200÷1500° C ջերմաստիճաններում, որը համեմատելի է որոշ պողպատների հալման ջերմաստիճանների հետ: Մի անզնահատելի առավելություն ևս պոլիմերները օժտված են շահագործման պայմանների փոփոխման դեպքում իրենց հատկությունները փոփոխելու ունակությամբ:

Մինթետիկ պոլիմերներն ստացվում են **պոլիմերման ռեակցիայի** միջոցով: Պոլիմերում են անվանում մակրոմոլեկուլների գոյացման պրոցեսը ցածրամոլեկուլային նյութերից՝ **մոնոմերներից**: Պոլիմերման արդյունքում մոնոմերները **մակրոմոլեկուլներ** են գոյացնում կա՛մ առանց իրենց քիմիական կազմը փոխելու, կա՛մ այն աննշան փոփոխելով: Մակրոմոլեկուլներում քիմական կապերով հաջորդաբար միմյանց միացված մոնոմերները կոչվում են **մոնոմերային միավորներ**: Դրանց միջին թիվը մակրոմոլեկուլներում կոչվում է **պոլիմերման աստիճան**:

Մակրոշղթայում կարելի է առանձնացնել բեկորներ՝ որոշակի ֆունկցիոնալ խմբեր, որոնցից այն բաղկացած է՝



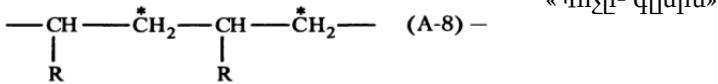
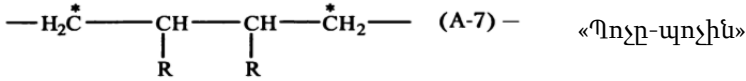
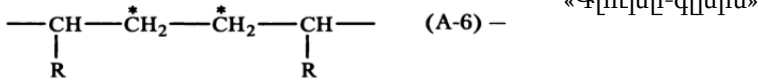
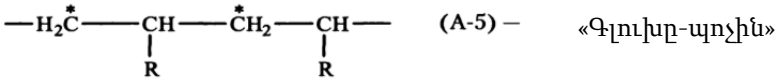
Բոլոր այս բեկորները բաղադրիչ միավորներ են, սակայն միայն առաջինը և երկրորդն են այն ամենփոքր բեկորները, որոնց միջոցով հնարավոր է լիովին նկարագրել պոլիմերային շղթան: Դրանք մակրոշղթայի բաղադրիչ կամ կրկնվող միավորներն են: Միայն առաջին և երկրորդ կրկնվող միավորներից բաղկացած պոլիմերը **ռեգուլյար** է, իսկ եթե դրանք միացված են միմյանց պատահականորեն՝



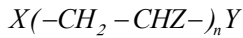
ապա պոլիմերը **ոչ ռեգուլյար** կամ **վիճակագրական** է:

Սովորաբար մակրոմոլեկուլի կազմը որոշակի դարձնելու նպատակով կրկնվող միավորների մեջ տարբերակում են գլխային և պոչային մասեր: Վերը ներկայացված սխեմայում A-3-ը համարենք որպես «գլուխ», իսկ A-4-ը՝ որպես «պոչ»: Ստորև բերված են դրանցից բաղկացած մակրոշղթաներ (միմյանցից տարբերակելու նպատակով գլխիկի մոտ կետիկ է տեղադրված):

Ինչպես տեսնում ենք, միայն «գլուխը – պոչին» և «պոչը- գլխին» դիրքերն են համապատասխանում ռեգուլյար պոլիմերներին, մնացյալ դեպքերում գոյացած պոլիմերը ոչ ռեգուլյար է՝ վիճակագրական է:

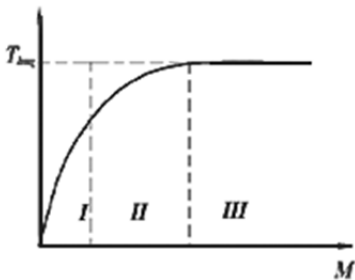


Վինիլային մոնոմերների ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) օրինակով քննարկենք պոլիմերի քիմիական կառուցվածքի արտահայտման ձևերը: Մրանց դեպքում պոլիմերի կամ օլիգոմերի ընդհանուր բանաձևը ներկայացվում է հետևյալ կերպ՝



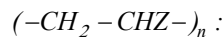
որտեղ n -ը պոլիմերման միջին աստիճանն է, X -ը և Y -ը մակրոմոլեկուլների եզրային խմբերն են:

Աճող շղթաներում համեմատաբար փոքրաթիվ մոնոմերային միավորներ պարունակող միացությունները կոչվում են **օլիգոմերներ**:



1.1. Ալկանների հալման ջերմաստիճանի կախումը նրանց մոլեկուլային զանգվածից

Դրանց հիմնական տարբերությունը պոլիմերներից ֆիզիկական հատկությունների կախումն է n -ից, X -ից և Y -ից, ուստի վերը ներկայացված բանաձևով բնորոշում են օլիգոմերներին, իսկ պոլիմերին բնորոշելու համար օգտագործում են պարզեցված տարբերակ՝



Նկար 1.1-ում պատկերված է ականների ($C_n H_{2n+2}$) հալման ջերմաստիճանի կախումը նրանց մոլեկուլային զանգվածից: Հալման ջերմաստիճանի փոփոխման I տիրույթը համապատասխանում է ցածրամոլեկուլային միացություններին, II տիրույթը համապատասխանում է օլիգոմերային միացություններին, իսկ III տիրույթը, որտեղ հալման ջերմաստիճանը գործնականում անփոփոխ է, այսինքն՝ կախված չէ n -ից, X -ից և Y -ից, պոլիմերային տիրույթն է:

Ի տարբերություն ցածրամոլեկուլային նյութերի մոլեկուլների՝ պոլիմերների մակրոմոլեկուլները ցնդելի չեն, դրանց դիֆուզիան արագությունը շատ փոքր է և վարքը լուծույթներում միանգամայն տարբեր է ցածրամոլեկուլային նյութերի վարքից: Այդ տարբերությունները պայմանավորված են նրանց մակրոմոլեկուլների մեծ մոլեկուլային զանգվածով և շղթայական կառուցվածքով: Շղթայական կառուցվածք ասելով՝ նկատի ենք ունենում, որ մակրոմոլեկուլների երկայնական չափերը անհամեմատ ավելի մեծ են նրանց լայնական չափերից: Չափերի այդ տարբերությունը գնահատելու համար ենթադրենք, որ մոնոմերների կառուցվածքը գնդաձև է: Այդ դեպքում մակրոմոլեկուլի լայնական չափը հավասար կլինի մոնոմերի տրամագծին, իսկ մակրոմոլեկուլի գծային երկարությունը՝

$$L = nl,$$

որտեղ n -ը մակրոշղթայի մոնոմերային միավորների թիվն է, որն ըստ էության՝ հավասար է պոլիմերի և մոնոմերի մոլեկուլային զանգվածների հարաբերությանը:

Մակրոմոլեկուլների շղթայական կառուցվածքով պայմանավորված յուրահատկությունները առավելագույն ցայտունությամբ հայտնաբերվում են $M > 10^5$ դեպքերում: Պոլիմերման համար օգտագործվող մոնոմերների մոլեկուլային զանգվածը 10^2 կարգի է, ուստի շղթայական պոլիմերների բնութագրիչ հայտանիշը կլինի՝

$$(L/l) \geq 10^3 :$$

Մակրոմոլեկուլների շղթայական կառուցվածքը լայնորեն օգտագործվում է դրանց վերամշակման ընթացքում՝ գերամուր կառուցվածքով մանրաթելեր և պոլիմերային թաղանթներ ստանալու համար: Այդ կառուցվածքը էականորեն ազդում է նաև պոլիմերների հիդրոֆինամիկական վարքի վրա, մասնավորապես՝ հոսելիության: Օրինակ, ժելատինի 1-2%-անոց լուծույթն անգամ զրկվում է հոսունությունից:

Մակրոմոլեկուլները կարելի դիտել որպես տեղեկատվություն պահպանելու համար բացառիկ տարողունակությամբ բջիջներ ունեցող գոյակցություն, որը կարող է գաղտնագրվել մակրոշղթայի երկայնքով զանազան մոնոմերային միավորների համապատասխան հաջորդականության օգնությամբ: Հենց այդ հանգամանքն է օգտագործել բնությունը, որը գենետիկական ինֆորմացիան պոլիսուկլեինաթթուներում գաղտնագրում է հենց այս սկզբունքով: Դրան մենք կանդրադառնանք հետագայում՝ կենսապոլիմերների կառուցվածքը քննարկելիս:

Մակրոմոլեկուլների կիրառական հատկությունները լավացնելու նպատակով հաճախ դրանց, այսպես կոչված, կցակարում են, այսինքն՝ քիմիական կապեր են գոյացնում հարևան մակրոմոլեկուլների միջև: Արդյունքում խիստ բարելավվում են նրանց կիրառական հատկությունները: Օրինակ՝ բնական կամ սինթետիկ կաուչուկից ստանում են ռեզին՝ ծծումբի օգնությամբ միջմոլեկուլային կամրջակներ ստեղծելով նրանց մակրոմոլեկուլների միջև: Արդյունքում արմատապես բարելավվում են ստացված նյութի կիրառական հատկությունները:

Պոլիմերների մակրոմոլեկուլների միջև եռաչափ կապերի առկայությունը խիստ մեծացնում է նրանց ամրությունը: Իզոլը չէ, որ նման կառուցվածքով նյութերը՝ ալմաստը, կորունդը, բորը, գլխավորում են նյութերի կարծրության ցուցակը:

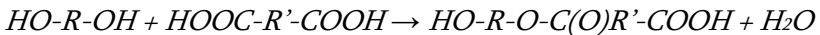
Թվարկված յուրահատկությունները մեզ հիմք են տալիս պոլիմերային վիճակը դիտարկել որպես նյութի յուրահատուկ վիճակ:

1.3. Պոլիմերների տարածվածությունը

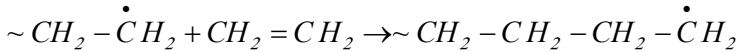
Շրջակա աշխարհում պոլիմերների տարածվածության պատկերը հետևյալն է. ամենաշատը *բնական անօրգանական պոլիմերներն* են, այնուհետև *բնական օրգանական պոլիմերները* և վերջում՝ *սինթետիկ պոլիմերները*: Բնական պոլիմերային նյութեր մարդը վաղուց է օգտագործում կենցաղում՝ կաշի, բուրդ, մորթեղեն, մետաքս, բամբակ և այլն, զանազան, այսպես կոչված, եռաչափ պոլիմերային շինանյութեր՝ ցեմենտ, կավիժ, կավ և այլն, իսկ սինթետիկ պոլիմերների արտադրությունը համարվում է, որ սկսվել է 20-րդ դարից:

Պոլիմերների արդյունաբերական արտադրությունն ի սկզբանե ընթացել է հետևյալ երկու ուղղություններով՝ բնական օրգանական պոլիմերների (հիմնականում՝ ցելյուլոզի) վերամշակում արհեստական պոլիմերների և ցածրամոլեկուլային օրգանական միացություններից՝ սինթետիկ պոլիմերների սինթեզ:

Սինթետիկ պոլիմերներ ստացվում են *պոլիկոնդենսման* և *պոլիմերման* եղանակներով: Պոլիկոնդենսման ռեակցիան ուղեկցվում է ցածրամոլեկուլային նյութերի գոյացմամբ. նախ գոյանում են դիմերներ (երկչափ՝ երկու մոլեկուլներից բաղկացած), այնուհետև՝ տրիմերներ (եռաչափ՝ երեք մոլեկուլներից բաղկացած), տետրամերներ (քառաչափ՝ չորս մոլեկուլներից բաղկացած) և այլն: Ստորև ներկայացված է պոլիկոնդենսման պրոցեսի օրինակ, որն ուղեկցվում է ջրի գոյացմամբ՝



Շղթայական պոլիմերում ուղեկցվում է աճող շղթայի ակտիվ կենտրոններին այս կամ այն եղանակով ակտիվացված մոնոմերների միացման միջոցով: Օրինակի համար ստորև ներկայացված է շղթայի աճը ծայրային խմբում ակտիվ կենտրոն պարունակող աճող ռադիկալին էթիլեն միանալու տարբերակը՝



Ակտիվ կենտրոնը կարող է լինել ռադիկալ, կատիոն, անիոն, համաձայն որի՝ տարբերակում են **ռադիկալային**, **կատիոնային** և **անիոնային** պոլիմերումներ:

Բնական օրգանական պոլիմերները գոյանում են բուսական և կենդանական օրգանիզմներում: Դրանցից կարևորագույնները **պոլիշաքարները**, **սպիտակուցները** և **նուկլեինաթթուներն** են, որոնցից հիմնականում բաղկացած են բույսերը և կենդանիները: Որպես օրինակ, աղյուսակ 1.1.-ում ներկայացված է մարդու օրգանիզմում գտնվող նյութերի առկայության զանգվածային մասնաբաժինը:

Աղյուսակ 1.1

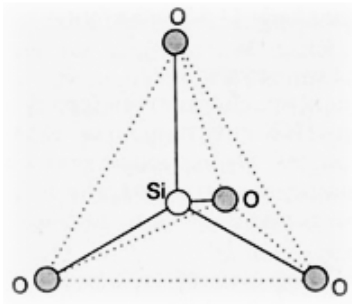
Տարբեր նյութերի պարունակությունը մարդու օրգանիզմում

Նյութի տեսակը	Զանգվածային մասնաբաժինը՝ %
<i>Ջուր</i>	<i>60-80</i>
<i>Չոր մնացորդ</i>	<i>20-40</i>
<i>Սպիտակուցներ</i>	<i>15-20</i>
<i>Ճարպեր</i>	<i>3-20</i>
<i>Պոլիշաքարներ</i>	<i>1-15</i>
<i>Ցածրամոլեկուլային միացություններ</i>	<i><2</i>
<i>Նուկլեինյան թթուներ</i>	<i><0,1</i>

Բնական ոչ օրգանական պոլիմերները երկրակեղևի հիմնական բաղադրիչներն են, որի հաստությունը հասնում է մոտավորապես 15 կմ-ի: Այն գոյանում է երկրի ընդերքից մագմայի արտահոսքի միջոցով: Երկրի և նրա մոլորակի՝ Լուսնի հիմնական լեռնային ապարները բաղալուներ են, որոնք հիմնականում բաղկացած են սիլիցիումի օքսիդից,

որը բնորոշ եռաչափ պոլիմերային նյութ է, և շատ ավելի փոքր քանակներով՝ երկաթի և ալյումինի օքսիդներից: Բոլոր պոլիսիլիկատների հիմնական կառուցվածքային տարրը SiO_4 , տիպի տետրաէդրն է, որի գագաթներում տեղակայված են թթվածնի ատոմներ, իսկ կենտրոնում սիլիցիումն է (նկար 1. 2) (Si -ի մոտ sp^3 հիբրիդացում է, 109.4° վալանտային անկյամբ): Ի դեպ, նույնպիսի կառուցվածք ունեն նաև ալմաստը և լեռնային բյուրեղապակին:

Պոլիմերների գերազանց կիրառական հատկությունները պայմանավորված են նրանց մակրոմոլեկուլների շղթայական կառուցվածքով:



1. 2. SiO_4 քառանկյանը

Այդ հատկություններից ամենագնահատելիներն են.

- Բարձր **էլաստիկությունը**, այսինքն՝ հսկայական (մինչև 1000 %) դարձելի դեֆորմացիաների ունակությունը;
- Ուղղված գծային մակրոմոլեկուլների **գուգահեռաբար կողմնորոշվելու** ունակությունը, որի արդյունքում գոյանում են գերամուր գոյակցություններ, օրինակ՝ մանրաթելեր;
- Մակրոմոլեկուլների միջև **կոոպերատիվ փոխազդեցությունները** ունակությունը, որի արդյունքում գոյանում են պոլիմերային կոմպլեքսներ:

Ժամանակակից պոլիմերային գիտության հիմնական խնդիրներն են բնապաշտպանական պահանջարկներին համապատասխան

ստեղծել *կենսաքայքայվող պոլիմերներ*, որը նպատակաուղղված է ներկայիս ամենաարդիական բնապաշտպանական պրոբլեմների լուծմանը: Դրանք ունակ են հողում թաղելու դեպքում քայքայվել՝ ջրի, օդի և հողում պարունակվող ֆերմենտների ազդեցության տակ: Արդեն իսկ որոշակի հաջողություններ կան այս բնագավառում. ստեղծվել են սինթետիկ պոլիմերներով սնվող միկրոօրգանիզմներ, սակայն դեռևս անլուծելի է հետագայում այդ միկրոօրգանիզմներից ձերբագատվելու հնարավորությունը:

Արդեն իսկ ստեղծված են «*հիշողությամբ*» օժտված պոլիմերներ: Դրանք այնպիսի պոլիմերներ են, որոնց ձևը լիովին վերականգնվում է, երբ դրանցից պատրաստված առարկաները բարձր էլաստիկության վիճակի բերելուց հետո դարձյալ սառեցում են մինչև նախկին ջերմաստիճան:

Երկրորդ պահանջը *խելացի* պոլիմերների սինթեզն է, որոնք ունակ կլինեն շահագործման պայմանների փոփոխման ընթացքում փոփոխել իրենց հատկությունները: Արդեն իսկ բացահայտված են այս խնդրի լուծման ուղիները:

Այս ամենով պայմանավորված՝ պոլիմերային նյութերի հետազոտման և արտադրության տեմպերը զգալիորեն գերազանցում են մետաղների և անօգանական նյութերի ստեղծման տեմպերին:

Ամփոփելով նշենք, որ Ժամանակակից պոլիմերային գիտության հիմնական ուղղությունները երկուսն են՝

- *ստեղծել և արտադրել տեխնիկայի և կենցաղի ժամանակակից պահանջներին համապատասխանող հեռանկարային բարձրամուլեկուլային նյութեր;*
- *կարգավորել կենսաբանական պրոցեսներին վերաբերող նրանց հատկությունները:*

Վերջիններս երեքն են՝

- Մոլեկուլային մակարդակով **նուկլեինաթթուների գենետիկական տեղեկատվությունը կոդավորելու, պահպանելու և փոխանցելու հատկությունների կարգավորում:**
- Մոլեկուլային մակարդակով **մկանային սպիտակուցների՝ քիմիական էներգիան մեխանիկականի կամ աշխատանքի վերածելու հատկությունների կարգավորում:**
- **Գլոբուլյար սպիտակուցների և ֆերմենտների կատալիտիկ ակտիվության,** այսինքն՝ մի տեսակի նյութերի քայքայման և մյուսների սինթեզի հետ կապված խնդիրների կարգավորում մոլեկուլային մակարդակով:

ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

1. Համաշխարհային ճանաչում ունեցող գիտնականների ավանդը բարձրամոլեկուլային միացությունների վերաբերյալ գիտության զարգացման բնագավառում:
2. Պոլիմերային գիտության ձևավորումը և զարգացումը:
3. Բարձրամոլեկուլային միացությունները, նրանց դերը բնության մեջ և նշանակությունը ժողտնտեսության համար:
4. Թվարկել և քննարկել բարձրամոլեկուլային միացությունների հիմնական առանձնահատկությունները:
5. Բարձրամոլեկուլային ցածրամոլեկուլային միացությունների հատկությունների տարբերությունը:
6. Բարձրամոլեկուլային միացությունների արտադրության և կիրառության բնապահպանական խնդիրները:

7. Թվարկել բարձրամոլեկուլային միացությունների հիմնական յուրահատկությունները:
8. Պոլիմերների և պոլիմերային նյութերի առանձնահատկությունները:
9. Պոլիմեր - սահմանումը: Օլիգոմեր – սահմանումը: Մոնոմեր, մոնոմերային միավոր – սահմանումները:
10. Պոլիմերների մոլեկուլային զանվածների մոտավոր տիրույթները:

ԳԼՈՒԽ 2. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ

2.1. Հիմնական հասկացություններ և սահմանումներ

Եվ այսպես՝

Բարձրամոլեկուլային միացություններ կամ պոլիմերներ են կոչվում այն միացությունները, որոնց մակրոմոլեկուլներում որոշակի հաջորդականությամբ քիմիական կապերով իրար են կապված նույն կամ տարաբնույթ ատոմային խմբավորումներ՝ մոնոմերային օղակներ:

«**Պոլիմեր**» բառը ծագում է հունարեն πολύ(**պոլի**) – շատ և μέρος(**մերոս**)-մաս բառերց, այսինքն՝ թարգմանաբար՝ «**բազմամաս**»:

Որպես կանոն, դրանք բաղկացած են մեծաթիվ կրկնվող միավորներից, այսինքն՝ միատեսակ ատոմային խմբավորումներից: Բարձրամոլեկուլային միացությունները **պոլիմերներ** են կոչվում, եթե նրանց մակրոմոլեկուլները բաղկացած են միևնույն կրկնվող միավորներից և **սոպոլիմերներ** (համապոլիմերներ), եթե կրկնվող միավորները տարբեր են միմյանցից:

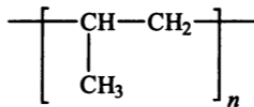
Պոլիմերների հիմնական տարբերությունը այլ նյութերից նրանց մեծ մոլեկուլային զանգվածն է: Սակայն միայն մոլեկուլային զանգվածով հնարավոր չէ տարբերակել ցածրամոլեկուլային և բարձրամոլեկուլային միացությունները: Օրինակ՝ մոտավորապես 1000-ի հավասար մոլեկուլային զանգվածով շաքարների որոշ ածանցյալներ համարվում են դասական ցածրամոլեկուլային միացություններ այն դեպքում, երբ նման մոլեկուլային զանգվածով պարաֆիններն օժտված են բարձրամոլեկուլային միացությունների բոլոր յուրահատկություններով: Ուստի ներկայումս պայմանականորեն ընդունված է **բարձրամոլեկուլային միացություններ** կամ պոլիմերներ անվանել այն նյութերը, որոնց մոլեկուլային զանգվածը մեծ է 5000-ից և հասնում է ընդ-

հույ մինչև տասնյակ միլիոնների, կամ որոնց մակրոշղթաներում կրկնվող միավորների թիվը մեծ է 100-ից: Նման մոլեկուլային բնութագրերը պոլիմերներին օժտում են որոշակի ֆիզիկամեխանիկական հատկություններով, որոնց շնորհիվ դրանք ձեռք են բերում չափազանց արժեքավոր կիրառական հատկություններ: Հիշատակենք նաև ժամանակակից քիմիայում ընդունված ըստ մոլեկուլային զանգվածների նյութերի դասակարգման բավականին պայմանական չափանիշները: Դրանք երեքն են՝ ցածրամոլեկուլային միացություններ՝ $M < 10^3$, ինժեր՝ $10^3 < M < 10^4$ և բարձրամոլեկուլային միացություններ՝ $10^4 < M < 10^6$: Մինչև 5000 մոլեկուլային զանգված ունեցող միացությունները կոչվում են **օլիգոմերներ** («օլիգո» – քիչ):

Պոլիմերների անվանումը ձևավորվել է այսպես. մոնոմերի անվանման առջև դրվում է **պոլի** նախդիրը՝ **պոլիէթիլեն**, **պոլիստիրոլ**, **պոլիպրոպիլեն**, **պոլիսիլոքսան** և այլն: Կամ **էթիլենի**, **ստիրոլի**, **պրոպիլենի**, **սիլոքսանի պոլիմեր**:

Ներկայումս կիրառվում են պոլիմերների, այսպես կոչված, **պարզունակ**, **ռացիոնալ** և **սիստեմատիկ** անվանումներ:

Ստորև ներկայացված է **պոլիպրոպիլենի** բանաձևը՝



Այս անվանումը չի արտացոլում պոլիմերի կազմը, քանի այն վերաբերում է մի միացության, որի պոլիմերման աստիճանը կարող է փոխվել շատ լայն միջակայքում և տվյալ միացության համար միջինացված մեծություն է: Այն չի բնորոշում նաև մակրոմոլեկուլների քիմիական կազմը, քանի որ մոնոմերային օղակները կարող են միմյանց հետ կապված լինել զանազան կոմբինացիաներով՝ գլխիկը գլխիկին, գլխիկը պոչին, պոչը պոչին և այլն: Մակրոմոլեկուլները կարող են ունենալ տարբեր կոնֆիգուրացիաներ, կարող են լինել գծային

կամ ճյուղավորված կառուցվածքով, պարունակել զանազան ծայրային խմբեր և այլն:

Ի տարբերություն այս մոլեկուլի՝ սպիտակուցի մակրոմոլեկուլը, օրինակ, ունի միանգամայն որոշակի կառուցվածք: Ուստի այս մոլեկուլին կարելի է տալ սիստեմատիկ անվանում, որը հստակորեն կարտացոլի տվյալ մակրոմոլեկուլների և՛ կառուցվածքը, և՛ հատկությունները:

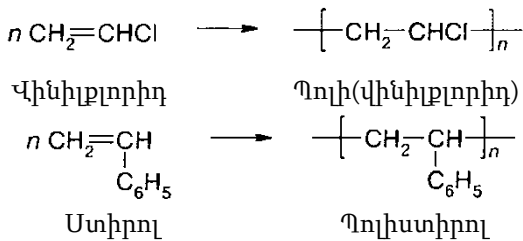
2.2. Պարզունակ նոմենկլատուրա

Մինչև 1985 թվականը գիտական գրականության մեջ, ինչպես նաև մասնագիտական դասագրքերում օգտագործվում էր ***ռացիոնալ նոմենկլատուրան***, որի հիմքում ընկած էր մոնոմերի անվանումը՝ **պոլի-** նախդիրով՝ որպես տվյալ պոլիմերի անվանում:

Պոլիմերի անվանումը նախ պետք է հնարավորություն ընձեռի վերարտադրել նրա քիմիական կառուցվածքը և ճանաչելի դարձնի մասսայական պոլիմերներին: Այդ ֆունկցիան կատարում է հենց պոլիմերների ***պարզունակ*** անվանումը, որը ճանաչելի է դարձնում հանրահայտ պոլիմերներին և՛ մասնագետների, և՛ սպառողների շրջանում: Օրինակ՝ ներկայումս շատ պահանջված տետրաֆտորիլենը, որին անվանում են ***տեֆլոն***: Հաջորդ օրինակը՝ ***կասպրոն*** – մանրաթել է, որն ստացվում է պոլի-Է-կապրոլակտամից. ***նայլոն*** – դարձյալ մանրաթել է, ռացիոնալ նոմենկլատուրայով՝ պոլիհեքսամեթիլենդիամին և այլն: Շատ տարածված պարզունակ անվանումներ են նաև ***ֆենոպլաստներ***, ***ամինոպլաստներ***, ***պոլիկարբոնատներ*** և այլն: Որպես կանոն, նման անվանումները տեղեկատվություն չեն պարունակում պոլիմերի քիմիական կառուցվածքի վերաբերյալ, սակայն անվանումներն իրենք իսկ հուշում են բազմատոննանոց արտադրական նշանակություն ունեցող պոլիմերների մասին, որոնք քաջ ծանոթ են և՛ մասնագետներին, և՛ սպառողներին:

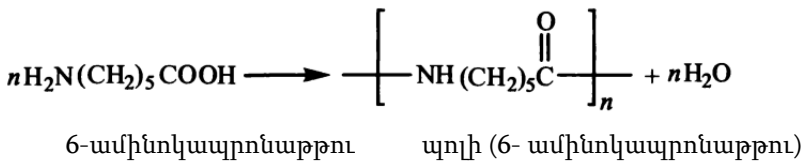
2.3. Ռացիոնալ նոմենկլատուրա

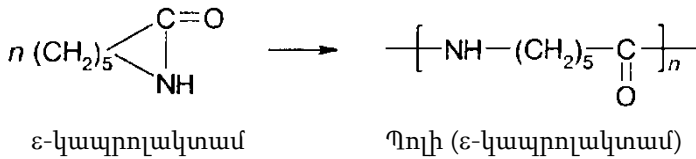
Ռացիոնալ անվանումները ներկայումս ևս օգտագործում են շրջայական պոլիմերման մեխանիզմով ստացվող պոլիմերների համար. մոնոմերի անվանման դեմ տեղադրվում է **պոլի-** նախդիրը: Եթե մոնոմերի անվանումը պարունակում է մի քանի բառ, ապա այն վերցվում է փակագծի մեջ, օրինակ՝



Այս համակարգը առանձնապես արդյունավետ է միայն մի մոնոմերի հիման վրա սինթեզվող պոլիմերների դեպքում:

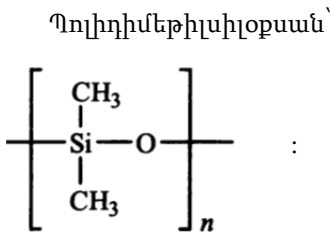
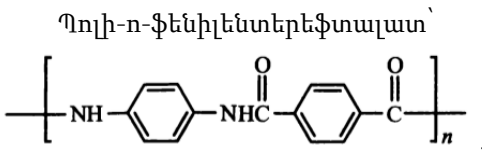
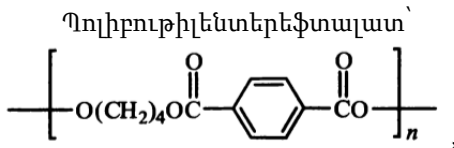
Երբ նույն պոլիմերն ստացվում է տարբեր մոնոմերներից, նրա անվանումը երկիմաստ է դառնում: Նման իրավիճակ բնորոշ է պոլիէթերների և պոլիամինների պարագայում: Օրինակ՝ պոլիկոնդենսացման արդյունքում 6-ամինոկապրոնաթթվից ստացված պոլիմերին անվանում են պոլի (6-ամինոկապրոնաթթու), իսկ ϵ -կապրոլակտամից պոլիմերման արդյունքում ստացված նույն պոլիմերը կոչվում է պոլի (ϵ -կապրոլակտամ): Նման դեպքերում **պոլի-** նախածանցից հետո փակագիծ է դրվում՝





Բերված օրինակից ակնհայտ է նկարագրված նոմենկլատուրայի ոչ ռացիոնալությունը: Այն հնարավոր չէ կիրառել նաև երկու և ավելի մոնոմերներից ստացված պոլիմերների, ինչպես նաև սոպոլիմերների անվանման համար:

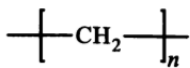
Ռացիոնալ նոմենկլատուրայի ձևավորման համար էական էր անցումը այնպիսի համակարգի, որի դեպքում անվանման մեջ օգտագործվում է ոչ թե մոնոմերի, այլ մոնոմերային օղակի քիմիական կառուցվածքը: Այս համակարգի շրջանակներում ևս պոլիմերի անվանումը սկսվում է **պոլի-** նախդիրով, այնուհետև փակագծերի մեջ դրված կրկնվող միավորի անվանումով, որով և որոշվում է դասը, որին պատկանում է պոլիմերը: Օրինակներ՝



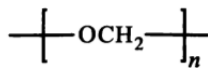
Նման ռացիոնալ անվանումը հնարավորություն է տալիս պատկերացում կազմելու պոլիմերի իրական քիմիական կառուցվածքի մասին:

2.4. Միատեսակ նոմենկլատուրա

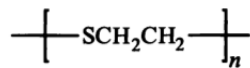
Պոլիմերների անվանման *սիստեմատիկ* նոմենկլատուրան առաջարկվել է Տեսական և կիրառական քիմիայի միջազգային միության (International Union of Pure and Applied Chemistry) կողմից 20-րդ դարի 80-ական թվականներին: Այն նախատեսված է հիմնականում միաշղթա մակրոմոլեկուլներով պոլիմերների անվանման համար և հիմնված է մակրոշղթայի կրկնվող միավորի կառուցվածքի (ԿՄԿ) նկարագրման վրա: Հիմնականում ԿՄԿ-ն համընկնում է կրկնվող միավորի կառուցվածքի հետ, սակայն որոշ դեպքերում համընկնում չի լինում, ուստի փոխվում են պոլիմերների ավանդական անվանումները: Օրինակ՝ այդ համակարգում պոլիէթիլենի անվանումը պոլիէթիլեն է, որովհետև նրա ԿՄԿ-ն $-CH_2-$ մեթիլ խումբն է:



Պոլիմեթիլեն



Պոլիօքսամեթիլեն



Պոլիտիօէթիլեն

Այս նոմենկլատուրայում ևս պոլիմերի անվանումը սկսվում է **պոլի-** նախդիրով, այնուհետև փակագծերում հաջորդում է ԿՄԿ-ն:

ԿՄԿ-ն կարող է լինել պարզ կամ բաղկացած լինել մի քանի ենթամիավորներից: Որպես ենթամիավոր ընտրվում է ատոմների այն ամենամեծ խմբավորումը, որը կարող է անվանվել IUPAC-ի անվանումային կանոնների համաձայն: Ատոմները և ենթամիավորները դասավորվում են *ավագության* նվազման կարգով՝ աջից ձախ. ենթամիավորների միջև տարածությունը պետք է լինի նվազագույնը:

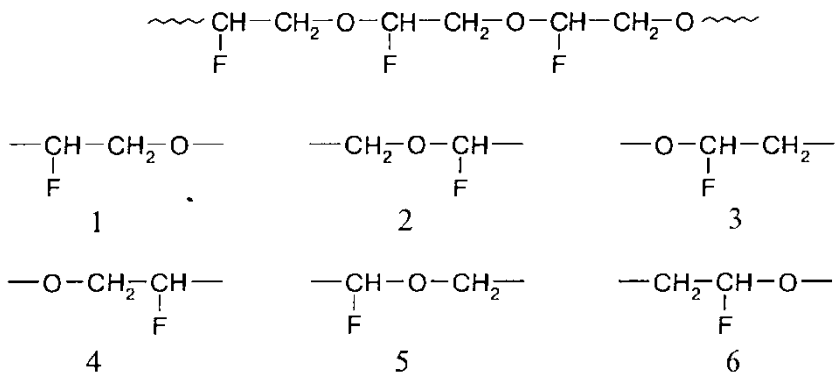
Ավագության սկզբունքը հետևյալն է.

1. Բոլոր հետերոատոմներն ավագ են համարվում ածխածնի նկատմամբ: Հետերոատոմների ավագությունը որոշվում է պարբերական համակարգում նրանց դիրքով: Այն նվագում է պարբերական համակարգի աջ վերին անկյունից դեպի ստորին ձախ անկյունը շարժմանը զուգընթաց: Ավագության շարքը սկսվում է ֆտորից և նվագում է հետևյալ հաջորդականությամբ՝ *F, Cl, Br, ... O, S, Se, ... N, P, As, Sb, ...*:
2. Ենթամիավորների ավագությունը որոշվում է հետևյալ հաջորդականությամբ՝ հետերոցիկլեր > հետերոատոմներ կամ հետերոատոմներ պարունակող գծային և ենթամիավորներ > կարբոցիկլեր > ացիկլիկ ենթամիավորներ: Կողմնային տեղակալիչների առկայությունը չի ազդում ենթամիավորների ավագության վրա:
3. Հետերոցիկլերն ըստ ավագության հետևյալ շարքով են դասավորված՝ ազոտ պարունակողներ > ազոտի հետ համատեղ այլ հետերոատոմներ պարունակող հետերոցիկլեր, որոնց ավագությունը սահմանված է 1-ին կետով > առավելագույն թվով միավորներ պարունակող համակարգեր > առավելագույն թվով ցիկլեր պարունակող համակարգեր > առավելագույն թվով հետերոատոմներ պարունակող ցիկլեր > առավելագույն թվով հետերոատոմներ պարունակող համակարգեր: Այլ հավասար պայմանների դեպքում չհազեցած ցիկլերը նախընտրելի են:
4. Կարբոցիկլիկ խմբավորումների մեջ առավելություն է տրվում առավելագույն թվով ցիկլեր պարունակողներին, այնուհետև՝ առավելագույն անհատական ցիկլերովներին > առավելագույն թվով ընդհանուր ատոմներ պարունակողներին > առավել-

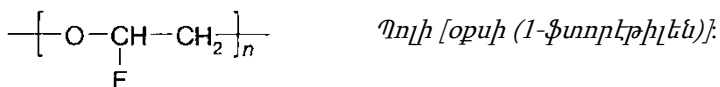
լագույն թվով չհագեցվածություն պարունակող համակարգերին:

(Հիշեցնենք՝ առաջին մոտավորությամբ, միացության կազմում առկա բոլոր ատոմները, բացառությամբ ածխածնի և ջրածնի, կոչվում են **հետերատոմներ**: **Հետերո-** (թարգմանաբար՝ այլ) նախդիրի օգտագործման այլ իմաստներ ևս կան, որոնց չենք անդրադառնում:)

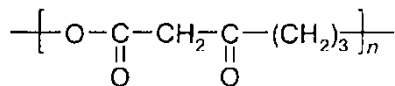
Դիտարկենք օրինակներ. ստորև ներկայացված է հետևյալ պոլիմերի ԿՄԿ-ի տարբերակները՝



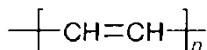
Քանի որ 1-ին կանոնի համաձայն պոլիմերի հիմնական շղթայում ավագ է համարվում թթվածինը, ուստի բացի 3-ից և 4-ից, մնացած կառուցվածքները բացառվում են հետագա քննարկումներում: 2-րդ կանոնի համաձայն առավելություն է տրվում այն կառուցվածքին, որն ունի տեղակալիչի դիրքի ամենափոքր համարը, տվյալ դեպքում՝ ֆտորի ատոմը: Ուստի որպես քննարկվող պոլիմերի ԿՄԿ է ընտրվում թիվ 3 կառուցվածքը. պոլիմերն անվանվում է հետևյալ կերպ՝



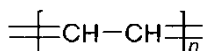
Ստորև ներկայացված պոլիմերը պետք է անվանվի *1,3-դիօքսի-հեքսամեթիլեն*



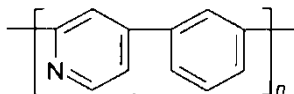
այլ ոչ թե *պոլիմալոնիտրիլտրիմեթիլեն*, քանի որ առաջին անվանումը պարունակում է ածխածնի առավելագույն թվով շղթաներ:



պոլիմերը պետք է կոչվի *պոլիվինիլեն*, այլ ոչ թե *պոլիէթանդիլիդեն*, որին համապատասխանում է 4 վալենտականությանը ԿՄԿ՝

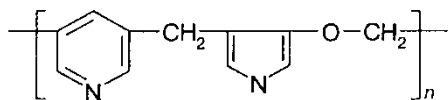


Հետևյալ օրինակում մեկնաբանվում է ազոտ պարունակող ցիկլիկ պլագուրյան հանգամանքը՝



պոլի[2,4-պիրիդինդիլիլ-4,4-ֆենիլեն]:

Վերջին օրինակը վերաբերում է ենթամիավորների միջև հեռավորության նվազագույն արժեքի հանգամանքին՝



Հնարավոր անվանումները՝

Պոլի[3,5-պիրիդինդիլմեթիլենպիրոլ-3,4-դիլիօքսիմեթիլեն, կամ՝

Պոլի[3,5-պիրիդինդիլմեթիլենօքսիպիրոլ-3,4-դիլիմեթիլեն]:

Ներկայացված օրինակում նախընտրելի է առաջին տարբերակը, քանի որ երկրորդը չի ապահովում նվազագույն հեռավորության հանգամանքը պիրիդինային և պիրոլային ցիկլերի միջև:

Աղյուսակ 2. 1. Որոշ ռեզուլյար գծային պոլիմերների անվանումներ

ԿՄԿ-ի բանաձևեր	Անվանումն ըստ նոմենկլատուրայի	
	ռացիոնալ	սիստեմատիկ
—CH ₂ —CH ₂ —	Պոլիէթիլեն	Պոլիմէթիլեն
—CH—CH ₂ — CH ₃	Պոլիպրոպիլեն	Պոլիպրոպիլեն
—C—CH ₃ —CH ₂ — CH ₃	Պոլիիզոբութիլեն	Պոլի-1,1-դիմէթիլէթիլեն
—CH=CH—CH ₂ —CH ₂ —	Պոլիբութադիեն	Պոլի-1-բութադիեն
—C=CH—CH ₂ —CH ₂ — CH ₃	Պոլիիզոպրեն	Պոլի-1-մէթիլ-1-բութադիեն
—CH—CH ₂ — CN	Պոլիակրիլոնիտրիլ	Պոլի-1-ցիանոէթիլեն
—CH—CH ₂ — OH	Պոլիվինիլսպիրտ	Պոլի-1-հիդրօքսիէթիլեն
—CH—CH ₂ — OCOCH ₃	Պոլիվինիլացետատ	Պոլի-(1-ացետօքսիէթիլեն
—CH—CH ₂ — Cl	Պոլիվինիլքլորիդ	Պոլի-1-քլորէթիլեն
—CF ₂ —CF ₂ —	Պոլիտետրաֆտորէթիլեն	Պոլիդիֆտորմէթիլեն
—CH—CH ₂ — COOCH ₃	Պոլիմէթիլակրիլատ	Պոլի-(1-մէթիլօքսիկարբոնիլ) էթիլեն
—O—CH ₂ —CH ₂ —	Պոլիէթիլենգլիկոլ	Պոլիօքսիէթիլեն
—NH—(CH ₂) ₅ —C— O	Պոլի-ε-կապրոամիդ	Պոլիամինօ-(1-օքսօ-հէքսամէթիլեն)
—O—CH ₂ —	Պոլիֆորմալդէհիդ	Պոլիօքսամէթիլեն

2.5. Անօրգանական և էլեմենտօրգանական պոլիմերների նոմենկլատուրան

Այս դասի պոլիմերների անվանումները կարելի է իրականացնել ռացիոնալ կամ սիստեմատիկ նոմենկլատուրայով: Երկու դեպքում էլ շղթաներում տարրերի ավագությունը օրգանական միացությունների համար ընդունված տարրերի ավագության հակառակն է: Օրինակ՝ անօրգանական և էլեմենտօրգանական պոլիմերների համար, ի տարբերություն օրգանական պոլիմերների համար մեր քննարկածի, ավագը կհանդիսանա Fr-ը, կրտսերը՝ F-ը (այսինքն՝ որքան մեծ է տարրի էլեկտրաբացասականությունը, այնքան փոքր է նրա ավագությունը):

Ռացիոնալ նոմենկլատուրայի դեպքում անօրգանական գլխավոր շղթայով պոլիմերի անվանումն սկսվում է **պոլի-** նախդիրով, այնուհետև՝ հիմնական շղթայի ատոմներից յուրաքանչյուրին միացած կողմնային ռադիկալների թվով և անվանումով, այնուհետև՝ գլխավոր շղթան ձևավորող տարրերի անվանումով և վերջում՝ հիմնական շղթայի տարրերի միջև առկա կապերի բնույթի վերաբերյալ վերջածանցով (եզակի կապ՝ **-ան**, կրկնակի կապ՝ **-են**, եռակի կապ՝ **-ին**): Նույն ատոմի մոտ տարբեր ռադիկալների առկայության դեպքում նրանց անվանումները տրվում են լատիներենի այբբենական կարգով:

IUPAC-ի նոմենկլատուրայի համաձայն՝ անօրգանական, էլեմենտօրգանական և կոորդինացիոն պոլիմերների անվանումները հիմնվում են նույն սկզբունքների վրա, ինչպիսին է մեր կողմից վերը քննարկված միայթել օրգանական պոլիմերների նոմենկլատուրան:

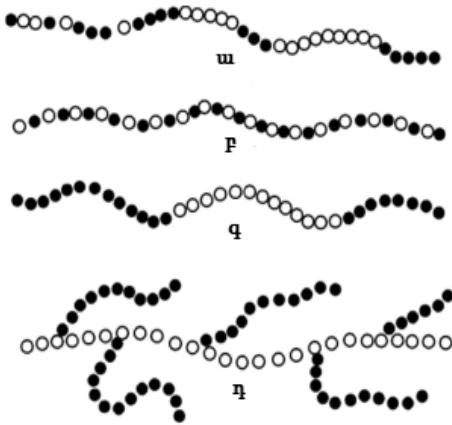
Աղյուսակ 2. 2. Որոշ անօրգանական և էլեմենտօրգանական պոլիմերների անվանումներ

ԿՄԿ-ի քանանաձևը	Անվանումն ըստ նոմենկլատուրայի	
	ռացիոնալ	սխատեմատիկ
—S—	Պոլիմերային ծծումբ	Կատենա-պոլի[մեթիլ- <i>n</i> -հեքսիլ-սիլիցիում]
$\begin{array}{c} \mu\text{-C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{—Si—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Պոլիմեթիլ- <i>n</i> -հեքսիլսիլան	Կատենա-պոլի[դիմեթիլ-կապար]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Sn—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Պոլիդիմեթիլստաննան	Կատենա-պոլի [մեթիլֆենիլսիլիցիում- μ -օքսո]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—Si—O—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Պոլիդիմեթիլֆենիլսիլոքսան	Կատենա-պոլի[դիբրոքսոֆոր- μ -նիտրիլո]
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{—N=P—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Պոլիդիբրոքսոֆոսգեն	Կատենա-պոլի [դիբրոքսոֆոր- μ -նիտրիլո]
$\begin{array}{cc} \text{F} & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{—Si—} & \text{—Si—} \\ & \\ \text{F} & \text{CH}_3 \end{array}$	Պոլի-1,1-դիֆտոր-2,2-դիմեթիլդիսիլան-1,2-դիիլ	Կատենա-պոլի [դիֆտորսիլիցումդիմեթիլսիլիցիում]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—BH}_2\text{—N—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Պոլի-բոր-դիմեթիլազին	Կատենա-պոլի [(դիհիդրոբոր)- μ - (դիմեթիլամինո)]

2.6. Սոպոլիմերների դասակարգումը և նումենկլատուրան

Եթե պոլիմերի մոլեկուլը բաղկացած է մեկից ավելի կրկնվող միավորներից, ապա համապատասխան պոլիմերը կոչվում է **հետերոպոլիմեր**, **համապոլիմեր** կամ **սոպոլիմեր**: Առաջիկայում մենք կօգտագործենք վերջին անվանումը:

Դրանցում կրկնվող միավորները կարող են հաջորդել միմյանց պատահականորեն կամ որոշակի օրինաչափությամբ: Առաջին դեպքում համապատասխան սոպոլիմերը կոչվում է **վիճակագրական** կամ **ռչ ռեգուլյար** (նկ. 2. 1. ա), երկրորդ դեպքում՝ **ռեգուլյար** (նկ. 2. 1. բ): Պատկերավոր լինելու համար համեմատենք. միայն նույն չափի օնիքսի գնդիկներից շարված մանյակը հոմոպոլիմերի մոդելն է, օնիքսի և օպալի գնդիկներից շարված մանյակը՝ սոպոլիմերի մոդելն է:



2.1. Բինար սոպոլիմերների սխեմատիկ պատկերներ՝ ա – վիճակագրական սոպոլիմեր; բ – ռեգուլյար սոպոլիմեր; գ – բլոկ սոպոլիմեր; դ – պատվաստված սոպոլիմեր:

Օնիքսի և օպալի գնդիկները կարող են հաջորդել միմյանց որոշակի կարգով (**ռեգուլյար սոպոլիմեր**) կամ պատահականորեն (**վիճակագրական սոպոլիմեր**): Դիտարկվածը **երկակի (բինար)** սոպոլիմերի մոդելն է: Մանյակը կարող է բաղկացած լինել նաև օնիքսի, օպալի,

յութահատկություններին կծանոթանանք նյութի շարադրման հետագա ընթացքում:

Հատուկ դաս են կազմում *եռաչափ* կամ *կցակարված սուպրիմերները*: Դրանք համակարգեր են, որոնցում բաղադրիչ մակրոմոլեկուլները միմյանց են կապված միջմոլեկուլային քիմիական կապերով: Կցակարման արդյունքում էականորեն բարելավվում են պոլիմերի ֆիզիկոմեխանիկական հատկությունները, սակայն այն այլևս չի հալվում և չի լուծվում, ուստի պիտանի չէ հետագա վերամշակման համար: Բնապահպանական խնդիրների կարգավորման նպատակով հաճախ դրանք մանրացվելուց հետո որպես լցոնիչներ են ծառայում զանազան շինանյութերի համար: Այլ հնարավորությունների բացակայության դեպքում պարզապես որպես լցոնիչ խառնվում են ասֆալտին:

Կցակարված պոլիմերների համար կիրառելի չէ *մոլեկուլ* կամ *մակրոմոլեկուլ* դասական հասկացությունը: Փաստորեն, միայն սահմանումներով ընդառաջվելու դեպքում ադամանդի անթերի մոնոբյուրեղը, օրինակ, պետք է ընկալվի որպես ավմաստի մոլեկուլ, կամ անթերի կցակարումով ստացված անվադողը՝ որպես ռեզինի մոլեկուլ:

Սուպրիմերների նոմենկլատուրան առաջարկվել է 1983 թ. UIPAC-ի կողմից, որը հիմնված է նրանց ծագումնաբանության, այսինքն՝ էլակետային մոնոմերների անվանումների վրա:

Բացի վիճակագրական սուպրիմերներից՝ տարբերակում են նաև *պատահական սուպրիմերները*: Սրանք վիճակագրական սուպրիմերի տարատեսակ են, որոնցում այս կամ այն մոնոմերի միացումը սուպրիմերի շղթային իրականանում է միայն պատահականորեն և կախված չէ նրանց ռեակցիոնունակության որևէ պարամետրից:

Հաջորդական սուպրիմերները ունեն ռեգուլյար կառուցվածք: Ուստի կարելի է դրանց անվանել միաթել գծային պոլիմերների համար կիրառվող նոմենկլատուրայով:

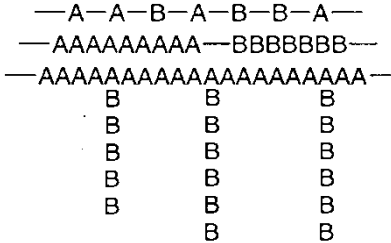
Պարբերական սուպրիմերներում շղթայի օղակները ևս դասավորվում են ռեգուլյար ձևով: Օրինակ՝

–ABCABCABC–	կամ	$(ABC)_n$,
–ABBABBABB–	կամ	$(ABB)_n$,
–AABAAABAAABA --	կամ	$(AABA)_n$,
–ABACABACABAC–	կամ	$(ABAC)_n$.

Բլոկ և պատվաստված սոպոլիմերների համար բնորոշ է մոնոմերային օղակների բլոկային բաշխումը: Բլոկի տակ հասկացվում է մակրոմոլեկուլի միայն մեկ տեսակի մոնոմերային օղակներից բաղկացած տիրույթը:

Շղթայի կառուցվածքը

Սոպոլիմերի տեսակը



Վիճակագրական
Բլոկ սոպոլիմեր
Պատվաստված սոպոլիմեր

Պատվաստված սոպոլիմերները պիտակավորելիս առաջին անվանումը՝ (U), համապատասխանում է այն օղակներին, որոնք կազմավորում են հիմնական շղթան, երկրորդը՝ (F)՝ կողմնային շղթաները կազմավորողները՝ *պոլի U-պատվ-պոլի-F*: Եթե պատվաստված շղթաները պարունակում են տարբեր մոնոմերային օղակներ, ապա դրանք անվանման մեջ բաժանվում են կետ-ստորակետով՝ *պոլի U-պատվ (պոլի F; պոլի Վ)*:

Զուգահեռաբար օգտագործվում է այլընտրանքային նումենկլատուրա, որի հիմնական դրույքները հետևյալներն են՝

- Սոպոլիմերի անվանումը իրականացվում է հետևյալ կերպ՝ «սոպոլի» նախածանցին ավելացվում է մոնոմերների անվանումը, օրինակ՝ ստիրոլ/բութադիենային սոպոլիմեր, կամ

շեղատառով նշվում է սուպոլիմերի տեսակը ևս, օրինակ՝ ստի-բուլբութադիենային *բլոկ*-սուպոլիմեր:

- Սուպոլիմերի տեսակի ճշգրտումն իրականացվում է նախա-ձանցի միջոցով, որը նախորդում է շեղատառ «*սուպոլի*» նախա-ձանցին: Օրինակ՝ *բլոկ-սուպոլի* (ստիբուլբութադիեն):

Աղյուսակ 2. 3. Սուպոլիմերների հիմնական տեսակների անվանումները

Սուպոլիմերի դասը	Կապակցող բառ	Ելակետային մոնոմեր	Անվանումը նամենկլատուրայով	
			Միստեմատիկ	այլընտրանքային
Անհայտ	-սո-	Ստիբոլ, մեթիլմետակրիլատ	Պոլի(ստիբոլ-սո-մեթիլմետակրիլատ)	Սոպոլի(ստիբոլ/մեթիլմետակրիլատ)
Վիճակագրական	-վիճ-	Ստիբոլ, բութադիեն ստիբոլ, բութադիեն ակրիլոնիտրիլ	Պոլի(ստիբոլ-վիճ-բութադիեն)պոլիստիբոլ-վիճ-ակրիլոնիտրիլ)	Վիճ-սոպոլի(ստիբոլ/բութադիեն/ակրիլոնիտրիլ)
Պատահական	պատ-	Էթիլեն, վինիլացետատ	Պոլի(էթիլեն-պատ-վինիլացետատ)	Պատ-սոպոլի-էթիլեն/վինիլացետատ
Հաջորդական	-հաջ-	Ստիբոլ, մալեիկյան անհիդրիդ	Պոլի(ստիբոլ-հաջ-մալեիկյան անհիդրիդ)	հաջ-սոպոլի (ստիբոլ/մալեիկյան անհիդրիդ)
Բլոկ-սուպոլիմեր	-բլոկ-	Ստիբոլ, բութադիեն մեթիլմետակրիլատ	Պոլի(ստիբոլ-բլոկ-բութադիեն-բլոկ-մեթիլմետակրիլատ)	բլոկ-սոպոլի(ստիբոլ/բութադիեն/մեթիլմետակրիլատ)

Պատվ- վաստ- ված ստպոլի- մեր	- պատվ-	Բութա- դիեն, ստիրոլ	Պոլիբութադիեն -պատվ- պոլիստիրոլ	պատվ-ստպոլի (բութադիեն/ ստիրոլ)
---	------------	---------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

- Ստպոլիմերի անվանման հիմնական մասում ընդգրկվում են միայն մոնոմերների անվանումները. վերջնականները ճշգրտվում են մինչև հիմնական անվանումը (α կամ ω նախածանցների միջոցով), իսկ բոկները միմյանց միացնող միավորները հիշատակվում են հիմնական անվանումից հետո՝ օգտագործելով μ տառը: Օրինակ՝ բլոկ-ստպոլի (ստիրոլ/բութադիեն)- μ -դիմերթիլսիլիլեն:
- Մոնոմերային միավորների զանգվածային բաժինը, մոլեկուլային զանգվածը կամ պոլիմերման աստիճանը նշվում են առանձին՝ փակագծերում, անվանումից հետո:

2.7. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ ծագումնաբանության

Ըստ ծագման աղբյուրների՝ պոլիմերները բաժանվում են հետևյալ տեսակների՝

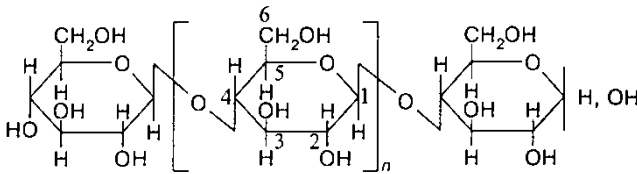
- **Բնական պոլիմերներ** (կաուչուկ, գուտապերչ, պոլիսիլիկատներ, պոլիշաքարներ, կարևրագույնները՝ ցելյուլոզ, կրախմալ), այդ թվում՝ կենսապոլիմերներ (սպիտակուցներ, նուկլեինաթթուներ և այլն);

- **Մրհեստական պոլիմերներ.** քիմիական ձևափոխությունների շնորհիվ բնական պոլիմերներից ստացված պոլիմերներ՝ ցելյուլոզի, ագետատային, պղնձամալինային, վիսկոզային մանրաթելեր և այլն;
- **Մինթետիկ պոլիմերներ.** մոնոմերներից ստացված սինթետիկ կաուչուկ, կապրոն, լավսան, պլաստմասսաներ և այլն:

Բնական պոլիմերներ – բուսական և կենդանական աշխարհի հիմքը, ինչպես նաև երկրակեղևի հիմնական մասը, այսպես կոչված, բնական պոլիմերներն են: Բուսական ծագմամբ պոլիմերների մեջ հատուկ կարևորություն ունեն **բնական մանրաթելերը** և **բնական կաուչուկը**: Բնական մանրաթելերը լինում են բուսական ծագմամբ (բամբակ, վուշ, կանեփ և այլն) և կենդանական ծագմամբ (բուրդ, մետաքս, ջիլեր և այլն): Մրանք հիմնականում օգտագործվում են տեքստիլ արդյունաբերության մեջ: Բնական բուսական ծագում ունեցող մանրաթելերի մեջ հատուկ նշանակություն է վերապահվում **ցելյուլոզին**, որի քիմիական բանաձևն է $(-C_6H_{10}O_5-)_n$: Կենդանական ծագմամբ մանրաթելերի մեջ մեծ նշանակություն ունի բրդի կազմում պարունակվող **կարոտինը**, իսկ մետաքսի մեջ՝ **ֆիբրոինը**: Բնական կաուչուկն ստացվում է բրազիլական հեվեյա ծառատեսակի հյուլից: Մարդու և կենդանիների մկանային հյուսվածքները **սպիտակուցային** բնույթի են: Մաշկը և ոսկորները բաղկացած են **կոլագենից** և այլն:

Երկար ժամանակ համարվում էր, որ բնական պոլիմերները կենդանի օրգանիզմների կենսագործունեության արդյունք են: Մակայն հետազայում պոլիմերներ հայտնաբերվեցին նաև մետեորիտներում և միջաստղային փոշիներում: Ուստի կարելի է պնդել, որ բարձրամոլեկուլային վիճակը տիեզերքում մատերիայի գոյատևման հիմնական եղանակներից մեկն է:

Արհեստական պոլիմերներ – Ստացվում են բնական պոլիմերների ձևափոխման միջոցով: Այս դասի պոլիմերների մեջ հատուկ նշանակություն ունեն վիսկոզային և ագետատային արհեստական մանրաթելերը, որոնք ստացվում են բնական պոլիմերներից քիմիական վերամշակման միջոցով: Ցելյուլոզի եթերներն օգտագործվում են ֆոտո- և կինժապավենների արդյունաբերության մեջ: Արհեստական պոլիմերների ստացման համար շատ մեծ նշանակություն ունի ցելյուլոզը, որի կառուցվածքային բանաձևը ներկայացված է ստորև՝



Ցելյուլոզից վերամշակման միջոցով ստանում են կիրառական շատ մեծ նշանակություն ունեցող զանազան մանրաթելեր: Ցելյուլոզին նման քիմիական կառուցվածք ունեն նաև կրախմավը և դեքստրինը: Ցելյուլոզ պարունակվում է ծառափայտում, բույսերի շյուղերում, բամբակի կազմի ավելի քան 90%-ը ցելյուլոզ է, փշատերև ծառատեսակներինը՝ 60%: Ցելյուլոզի մանրաթելերի ամրությունը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ դրանք բաղկացած են մոնոբյուրեղներից, որոնցում մակրոմոլեկուլները կողմնորոշված են միմյանց զուգահեռ:

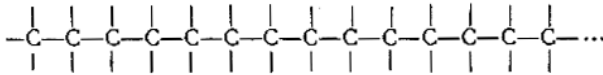
Մինթեսիկ պոլիմերներ – Մրանք այն ամենաբազմազան պոլիմերներն են, որոնք ստացվում են արհեստական եղանակով հիմնականում ածխաջրածիններից, նավթի բաղադրամասերից, բնական գազից, քարածխից և այլն:

Ներկայումս համաշխարհային մակարդակով օրական սինթեզվում կամ կատարելագործվում են հարյուրավոր նոր պոլիմերներ:

2.8. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ բաղադրության

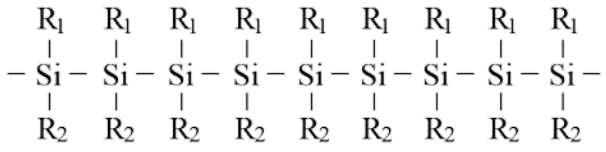
Ըստ բաղադրության՝ տարբերակում են պոլիմերների հետևյալ դասերը՝ *օրգանական, էլեմենտօրգանական* և *անօրգանական*:

Օրգանական: Այս դասին են պատկանում այն բարձրամոլեկուլային միացությունները, որոնց հիմնական շղթան բաղկացած է ածխածնի ատոմներից: Դրանք կոչվում են ***հումոշթայավոր*** պոլիմերներ: Եթե այն բաղկացած է ածխածնի ատոմներից միայն, ապա կոչվում է ***կարբոշթայավոր***՝

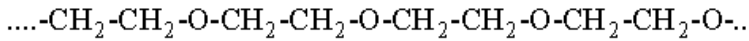


Կարբոշթայավոր պոլիմերների օրինակներ են պոլիօլեֆինները և վինիլային մոնոմերների պոլիմերները, որոնց ընդհանուր բանաձևն է $[-CH_2 - CHX(H)-]_n$:

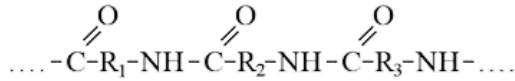
Եթե այն բաղկացած է սիլիցիումի ատոմներից ապա կոչվում է սիլիցիումաշթայավոր (օրինակ՝ պոլիսիլաններ և այլն):



Դրանք կարող են պարունակել նաև հետերոատոմներ՝ թթվածնի, ազոտի, ծծումբի և հալոգենների ատոմներ, ընդ որում՝ օրգանական են կոչվում նույնիսկ նրանք, որոնցում թթվածինը, ազոտը կամ ծծումբը տեղակայված են հիմնական շղթայում: Դրանք կոչվում են ***հետերոշթայավոր*** պոլիմերներ: Օրինակ՝ պոլիէթիլենգլիկոլ՝

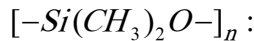


Պոլիամիդներ (կապրոն)՝



Այս դասին են պատկանում նաև այն պոլիմերները, որոնք պարունակում են այլ տարրերի ատոմներ ևս, եթե դրանք տեղակայված չեն գլխավոր շղթայում և անմիջականորեն կապված չեն ածխածնի ատոմների հետ:

Էլևեննօրգանակալն պոլիմերները պարունակում են ինչպես օրգանակալն, այնպես էլ անօրգանակալն խմբեր: Այս դասի ամենահայտնի ներկայացուցիչներից է պոլիդիմեթիլսիլօքսանը՝

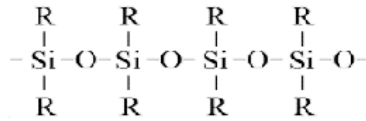


Ընդհանուր առմամբ այս դասին են պատկանում այն բարձրամոլեկուլային միացությունները, որոնց շղթաները բաղկացած են՝

- ածխածնի ատոմներից և հետերոատոմներից՝ բացառությամբ թթվածնի ազոտի և ծծումբի;
- անօրգանակալն շղթաներից, եթե նրանք պարունակում են ածխածին պարունակող կողմնային շղթաներ;
- որոնց հիմնական շղթան բաղկացած է ածխածնից, իսկ կողմնային ճյուղավորումների մեջ պարունակվում են անմիջականորեն շղթայի ածխածնային ատոմների հետ կապված հետերոատոմներ՝ բացառությամբ թթվածնի ազոտի, ծծումբի և հալոգենների:

Անօրգանակալն կոչվում են այն բարձրամոլեկուլային միացությո-

յունները, որոնք ածխածին չեն պարունակում: Օրինակ՝



Պոլիսիօքսան

Հոմոշղթայավոր անօրգանական պոլիմերների դասին են պատկանում նաև ծծումբի և սելենի գծային ձևավոխումներով ածանցյալները:

Անօրգանական պոլիմերներ մեծաքանակ են նաև բնական պոլիմերների մեջ: Դրանք երկրակեղևի (հաստությունը՝ գրեթե 15 կմ) հիմնական մասն են կազմում, կոչվում է **լիտոսֆերա**: Այն գոյացել և ներկայումս ևս գոյանում է հալված մագմայի՝ երկրի մակերևույթ արտահոսելու արդյունքում: Հիմնական բաղադրամասը **բազալտն** է: Այն հիմնականում բաղկացած է սիլիցիումի, ավելի փոքր քանակներով՝ նաև երկաթի և ալյումինի օքսիդներից: Հետաքրքիր է, որ Երկրի և Լուսնի բազալտային շերտերը գրեթե նույն բաղադրությունն ունեն: Սիլիցիումի օքսիդը տիպիկ եռաչափ պոլիմեր է, ինչպես ածխածնի եռաչափ պոլիմերը՝ **ալմաստը**: Ռեզուլյար եռաչափ կառուցվածքով պոլիմերներ է նաև **կորունդը**, որի գունավորված տարբերակները թանկարժեք քարեր են՝ ամետիստ, ռուբին, տոպազ, օպալ և այլն:

2.9. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ գլխավոր շղթայի կազմի

Ըստ *հիմնական* շղթայի քիմիական կազմի՝ պոլիմերները դասակարգվում են որպես՝

1. **Հոմոշղթայավոր** (գլխավոր շղթան պարունակում է մի տեսակի ատոմներ միայն);

2. Հետերոշոթայավոր (գլխավոր շոթան պարունակում է տարբեր տեսակի ատոմներ):

Մրանցից առաջինը բաժանվում է մի քանի ենթադասերի՝ կարբո-շոթայավոր, սիլիցիումաշոթայավոր, ծծմբաշոթայավոր, անագաշոթայավոր և այլն: Ինչպես տեսնում ենք, բոլոր նման դեպքերում գլխավոր շոթան բաղկացած է միևնույն ատոմներից:

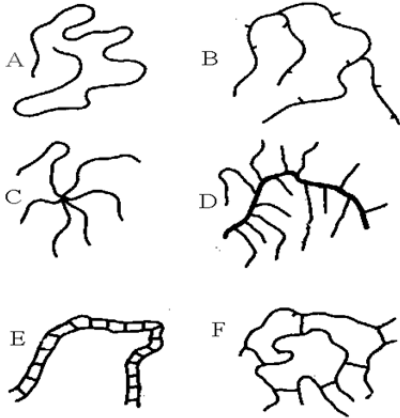
Հետերոշոթայավոր պոլիմերների դասը բաժանվում է ավելի մեծաթիվ ենթադասերի՝ օքսիկարբոշոթայավորներ, ազոտակարբո-շոթայավորներ, օքսիալյումինաշոթայավորներ, օքսիազոտակարբոշոթայավորներ և այլն: Կապերի բնույթի և հիմնական շոթայի կառուցվածքի համաձայն՝ ենթադասերը բաժանվում են եթնախմբերի, որոնք հիմնական շոթայում պարունակում են եզակի, կրկնակի և եռակի կապեր, արոմատիկ և հետերոցիկլեր:

2.10. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ մակրոմոլեկուլների կառուցվածքի

Մակրոմոլեկուլները ունեն *գծային*, *ճյուղավորված* կամ *տարածական (ցանցաձև)* կառուցվածք:

2.2- նկարում պատկերված են մակրոմոլեկուլների բնորոշ կառուցվածքները: Տարածական կառուցվածքով (*կցակարված*) մակրոմոլեկուլները կարելի է դիտել որպես ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների սահմանային դեպք: Այս պոլիմերների համար մոլեկուլ հասկացությունը նույնիսկ կորցնում է իմաստը, քանի որ նրանց բոլոր մոլեկուլները (ատոմները) միմյանց են միացված քիմիական կապերով (կարված են), ուստի պոլիմերային նմուշը հանդես է գալիս որպես մի ամբողջական գերհսկա մակրոմոլեկուլ (ալմաստ, վուլկանացված կաուչուկ, էպօքսիդային խեժեր և այլն): Հենց այս պրոցեսն են իրակա-

նացնում մեքենաների անվադողերի հետ «Վուլկանացում» կոչվող արհեստանոցներում՝ կաուչուկը ծծումքով կարելու դեպքում ստանում են ռեզին, դրանով իսկ թռիչքաձև մեծացնելով նրա կիրառական հատկու-



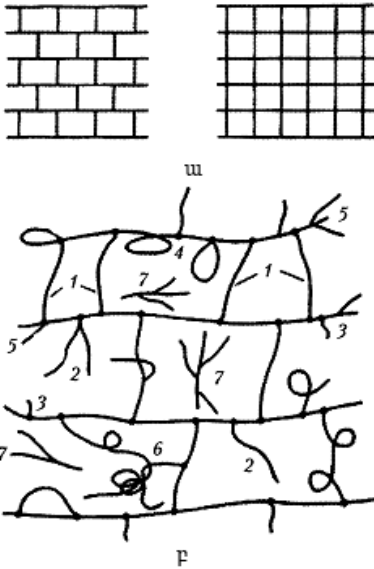
2. 2. Մակրոմոլեկուլների կառուցվածքը. A - գծային; B-ճյուղավորված; C - սատղաձև; D -պատվաստված; E - սանդղաձև; F -տարածական (կարված):

կամ լուծելու միջոցով բերել հեղուկ վիճակի և ձևավորել այլ կիրառական առարկաներ: Ուստի կիրառական հատկությունները կորցրած, կարված պոլիմերից ազատվելու միակ հնարավորությունը դրա այրումն է, ինչի հետևանքները բնապահպանության առումով ակնհայտ են: Դրանք մանրացված վիճակում հաճախ օգտագործվում են նաև շինարարական աշխատանքներում՝ որպես լցոնիչ: Կցակարող կապեր կարող են գոյանալ ինչպես պոլիմերման պրոցեսում, այնպես էլ նախապես սինթեզված գծային մակրոշղթաների քիմիական ձևափոխման ընթացքում և արտաքին էներգետիկ գործոնների ու օքսիդիչների ազդեցության տակ:

թյունները: Եթե ծծումքի քանակը գերազանցում է 50-60 տոկոսը, ապա ունենում են գուտապերշ՝ բարձր էլաստիկության հատկությունը կորցրած ռեզին:

Կցակարված պոլիմերների յուրահատկությունն այն է, որ դրանք չեն հալվում և չեն լուծվում ցածրամոլեկուլային հեղուկներում:

Մակրոմոլեկուլների կցակարումը մի կողմից էականորեն լավացնում է պոլիմերների մեխանիկական հատկությունները, մյուս կողմից բնապահպանական չարիք է շրջակա միջավայրի համար, քանի որ դրանք այլևս հնարավոր չէ երկրորդական օգտագործման նպատակով՝ հալելու



Նկ. 2.3. Կարված պոլիմերների տեսակները. ա-կատարյալ ցանցեր; բ-իրական ցանցեր; 1- սկտիլ շղթաներ, 2-նչ սկտիլ շղթաներ, 3-նչ մեծ ճյուղավորումներ, 4 - օղակներ, 5 - ազատ կարճ ծայրեր, 6- խճճումներ, 7- լուծելի ֆրակցիա:

Կախված պոլիմերի կցակարման մեթոդից՝ միջմոլեկուլային կապերը կարող են ունենալ տարբեր երկարություններ և խտություններ: Բավականաչափ քանակությամբ միջմոլեկուլային կապերի դեպքում գոյանում է ցանցաձև կամ եռաչափ պոլիմեր, որում բոլոր մակրոմոլեկուլները միացած են միմյանց հսկայական մոլեկուլի տեսքով: Նկար 2.3-ում պատկերված են կցակարված պոլիմերների տեսակները:

2.11. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ ֆիզիկական հատկությունների

Ըստ ֆիզիկական հատկությունների՝ պոլիմերները լինում են՝

- **Բյուրեղային** (բաղկացած են երկարուկ, ստերիոռեգուլյար մակրոմոլեկուլներից);

- **Ամորֆ** (բարձր էլաստիկության, հեղուկ-հոսելի, ապակենման վիճակներ):

Եթե պոլիմերները բարձր էլաստիկության վիճակից ապակենմանի են անցնում սենյակայինից ցածր ջերմաստիճաններում, ապա դրանք կոչվում են **էլաստոմերներ**, եթե այդ անցումն իրականանում է ավելի բարձր ջերմաստիճանների դեպքում՝ **պլաստիկներ**:

Դարձելիորեն կարծրացվող և փափկող պոլիմերները կոչվում են **թերմոպլաստներ**:

Եթե տաքացմանը զուգընթաց այն կորցնում է բարձր-էլաստիկության վիճակի վերադառնալու հատկությունը, ապա այն կոչվում է **ջերմառեակտիվ**:

2.12. Պոլիմերների ստացումը

Չնայած պոլիմերների ստացման համար կիրառվող ռեակցիաների թիվը շատ մեծ է, սակայն մակրոմոլեկուլների աճի բնույթով դրանք բոլորը կարող են բաժանվել երկու հիմնական տեսակի՝ **շղթայական** և **սստիճանաձև**:

Շղթայական պոլիմերումն ընդհանուր դեպքում կարելի է ներկայացնել հետևյալ սխեմայով՝



և այսպես շարունակ, որտեղ M_j , $M_{(j+1)}$, $M_{(j+2)}$ -ը աճող պոլիմերային շղթաներն են, M -ը մոնոմերի մոլեկուլն է: Ինչպես տեսնում ենք, շղթայական պոլիմերումն ընթանում է հաջորդաբար աճող շղթայի ծայրին մոնոմերի ավելացումով: Շղթայական պրոցեսն ապահովող ռեակցիոն խառնուրդում առկա են միայն մոնոմերի մոլեկուլներ, աճող շղթաներ և իրենց աճը դադարեցրած մակրոմոլեկուլներ:

Սստիճանաձև պոլիմերման դեպքում՝

$$M_i + M_j \rightarrow M_{(i+j)},$$

որտեղ $i > 1$ և $J > 1$, շղթայի աճն իրականանում է մոնոմերի, դիմերների, տրիմերների և այլ աճող ռադիկալների միմյանց հետ փոխազդեցության արդյունքում: Այսինքն՝ եթե շղթայական պրոցեսում քիմիական փոխազդեցությունն ընթանում է միայն մոնոմերի և աճող շղթայի միջև, ապա աստիճանաձևի դեպքում միմյանց հետ փոխազդել կարող են ռեակցիոն խառնուրդում առկա ցանկացած մասնիկներ, այդ թվում նաև օլիգոմերների և պոլիմերների մոլեկուլները:

Այսպիսով՝ աստիճանաձև պոլիմերման դեպքում մոնոմերը ծախսվում է անհամեմատ ավելի արագ, ռեակցիայի ավարտման փուլում միմյանց հետ փոխազդում են միայն պոլիմերները և օլիգոմերները, իսկ շղթայական մեխանիզմի դեպքում պոլիմերիզացիոն խառնուրդում մոնոմերներ առկա են մինչև պրոցեսի վերջը:

Աստիճանաձև պրոցեսում հնարավոր չէ ստանալ շատ բարձր մոլեկուլային զանգվածով պոլիմեր, քանի որ պրոցեսի առաջընթացին զուգընթաց խիստ աճում է համակարգի մածուցիկությունը, արդյունքում նվազում է աճող շղթաների ակտիվ կենտրոնների շարժունակությունը, ուստի և փոխազդեցությունը նրանց միջև:

Հարկ է նշել, որ պոլիմերման պրոցեսի յուրահատկություններից կախված՝ միևնույն մոնոմերը կարող է պոլիմերվել նկարագրված պրոցեսներից միայն մեկով կամ նրանց համատեղությամբ:

Բացի պոլիմերման բնույթից, պոլիմերման պրոցեսները տարբերակում են նաև ակտիվ կենտրոնների բնույթով՝

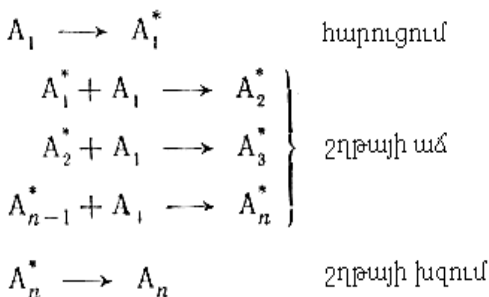
- **ռադիկալային** - ակտիվ կենտրոնը ռադիկալ կամ մակրոռադիկալ է;
- **իոնային** - ակտիվ կենտրոնը՝ անիոն, կատիոն կամ համապատասխանաբար, մակրոանիոն կամ մակրոկատիոն է;

- **խոնա-կոորդինացիոն** - անիոնի կամ կատիոնի հետ փոխազդելու համար մոնոմերի մոլեկուլը կոորդինացիոն փոխադեցության պատճառով համապատասխան ձևով կողմնորոշվում է տարածության մեջ;
- **չհազեցած աստմներ** պարունակող ակտիվ կենտրոնների մասնակցությամբ ռեակցիաներ;
- **նուկլեոֆիլ** կամ **էլեկտրոնֆիլ** տեղակալումով ռեակցիաներ:

2.13. Պոլիմերների անհամասեռությունը ըստ մոլեկուլային զանգվածների: Պոլիդիսպերսություն

Պոլիմերման պրոցեսը բաղկացած է առնվազն երեք փուլից՝ **շղթայի հարուցումից, աճից** և **խզումից** (տե՛ս ստորև բերված սխեման):

Հարուցման փուլում մոնոմերը որևէ եղանակով ակտիվացվում է, առաջանում է **ազատ ռադիկալ** (չհազեցած վալենտականություն պարունակող միացություն): Դա արվում է կա՛մ մոնոմերին արտաքինից էներգիա հաղորդելու միջոցով (ճառագայթահարումով, տաքացումով և այլն), կա՛մ մոնոմերին հեշտությամբ ձեղքող նյութ՝ **հարուցիչ** (ինիցիատոր) ավելացնելու միջոցով:



Շղթայի աճի փուլում ազատ ռադիկալը փոխազդում է մոնոմերի հետ և նրան փոխանցում իր ակտիվությունը. առաջանում է **աճող ռադիկալ**: Այն իր հերթին փոխազդում է հաջորդ մոնոմերի հետ, ակ-

տիվացնում նրան, և այսպես շարունակ: Շղթայի խզման փուլում երկու աճող ռադիկալները միմյանց հետ փոխազդելով կորցնում են ակտիվությունը (հազեցնում են վալենտականությունը) և փոխակերպվում չեզոք պոլիմերային մոլեկուլի՝ *մակրոմոլեկուլի*:

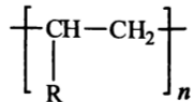
Շղթայական պոլիմերման էական տարբերությունը ցածրամոլեկուլային միացությունների շղթայական ռեակցիաներից այն է, որ շղթայի աճին մասնակցող բոլոր մոլեկուլները միանում են իրար քիմիական կապերով մեկ մակրոմոլեկուլի ձևով: Այսինքն՝ ռեակցիոն շղթան վեր է ածվում մակրոշղթայի, որի երկարությունը համեմատական է ռեակցիոն շղթայի երկարությանը՝ շղթայի հաջորդական տարրական ակտերի թվին: Ինչքան մեծ է շղթայի աճման արագությունը շղթայի խզման արագության համեմատ, այնքան մեծ կլինի մակրոշղթայի երկարությունը: Այսինքն՝ մակրոմոլեկուլների երկարությունը կամ ստացվող պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը կախված է պոլիմերման պրոցեսի տարրական ռեակցիաների արագությունների հարաբերությունից:

Քանի որ շղթայի խզման փուլը վիճակագրական բնույթ ունի (աճող ռադիկալը կարող է խզվել աճի ցանկացած փուլում, նույնիսկ ելակետային ռադիկալի հետ բախվելիս), ուստի ստացված պոլիմերը տարբեր երկարության մակրոմոլեկուլների խառնուրդ է: Նյութի այս հատկությունը կոչվում է *պոլիդիսպերսություն* և հատուկ է միայն պոլիմերներին՝ ի տարբերություն բնության մեջ հայտնի այլ նյութերի, որոնց մոլեկուլները բացարձակապես նույնական են: Թերևս սա էր պատճառը, որ պոլիմերներն այդքան ուշ տարբերակվեցին որպես ուրույն նյութեր (20-րդ դարի 30-ական թվականներին), որովհետև մինչ այդ գիտնականները սովոր էին աշխատել միայն նույնական մոլեկուլներով նյութերի հետ:

2.14. Պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածը

Բնականաբար, պոլիմերների կարևորագույն մոլեկուլային բնութագիրը նրանց մակրոմոլեկուլների չափերն են: Հետագայում կտեսնենք, որ դրանցով են պայամանավորված պոլիմերների գնահատելի կիրառական հատկությունները:

Ընդհանուր դեպքում մակրոմոլեկուլների չափերի հիմնական բնութագրիչ են համարում պոլիմերման աստիճանը՝ կրկնվող մոնոմերային օղակների միջին թիվը մակրոմոլեկուլում կամ պոլիմերի հիմնական բանաձևի n գործակիցը՝



Մակրոմոլեկուլների որոշակի, միանգամայն նույնական երկարություն ունեն միայն բնական պոլիմերների, օրինակ՝ սպիտակուցների և նուկլեինաթթուների մակրոմոլեկուլները, այսինքն՝ դրանք **մոնոդիսպերս** են: Պոլիմերման սխեմայի վերլուծությունը մեզ ցույց տվեց, որ սինթետիկ պոլիմերները պոլիդիսպերս են՝ տարբեր երկարությամբ մակրոմոլեկուլների վիճակագրական խառնուրդներ են: Պոլիդիսպերսության պատճառով պոլիմերների բոլոր մոլեկուլային բնութագրերի որոշման ժամանակ ստացվում են **միջինացված մեծություններ**: Իրոք, եթե ունենք չափերով ոչ համասեռ մոլեկուլների խառնուրդ, ապա կամայական եղանակով որոշված մոլեկուլային զանգված որոշակիորեն միջինացված մեծություն կհանդիսանա, որի արժեքը կախված կլինի միջինացման ձևից: Որպես այդպիսին կարելի է օգտագործել պոլիմերման միջին աստիճանը՝

$$\bar{n} = \bar{M} / M_m,$$

որտեղ \bar{M} -ը պոլիմերի միջին մոլեկուլային զանգվածն է, M_m -ը կրկնվող միավորի՝ մոնոմերային օղակի մոլեկուլային զանգվածն է:

Ներկայումս միավորների միջազգային համակարգում մոլեկուլների զանգվածի չափման երկու հիմնական տերմին է ընդունված՝

- **Մոյլար զանգված (M)** - նյութի զանգվածն է՝ բաժանած նրա քանակի վրա: Այն սովորաբար արտահայտում են գ/մոլ-ով կամ կգ/մոլ-ով:
- **Հարաբերական մոլեկուլային զանգված (M_r)** – նյութի բանաձևին համապատասխանող միջին զանգվածի հարաբերությունն է ածխածնի 12-րդ իզոտոպի (^{12}C) զանգվածի 1/12 մասին, այսպես կոչված, զանգվածի ածխածնային միավորին (գ.ա.մ.):

Չ. ա. մ.-ն առանց չափողականության մեծություն է: Հարմարության նկատառումներով՝ ներկա դասընթացում որպես «հարաբերական մոլեկուլային զանգված»-ի հումանիշ կօգտագործենք «մոլեկուլային զանգված» տերմինը:

Բնականաբար, միևնույն պոլիմերի պոլիմերման միջին աստիճանը տարբեր կլինի՝ կախված փորձարարության ընթացքում մոլեկուլային զանգվածի միջինացման եղանակից:

Պոլիմերհոմոլոգների խառնուրդի բնութագրման համար ներկայումս ընդունված են չորս միջինացման ձևեր, որոնք առաջարկվել են Կրեմերի կողմից:

Միջին թվային մոլեկուլային զանգված (\overline{M}_n), որը խառնուրդի բոլոր մոլեկուլների գումարային զանգվածի հարաբերությունն է նրա մասնիկների թվին: Եթե ունենք M_i զանգվածներով N_i հատ մակրոմոլեկուլների խառնուրդ, ապա՝

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i},$$

որտեղ N_i -ն M_i մոլեկուլային զանգվածով մոլեկուլների թիվն է:

Այս առնչությունը կարելի է ներկայացնել այսպես՝

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum (f_i / N_i)},$$

որտեղ $f_i = c_i / c$ -ն M_i մոլեկուլային զանգվածով մոլեկուլների զանգվածային բաժինն է:

Միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգված (\overline{M}_w), որի դեպքում միջինացումը կատարվում է ըստ մասնիկների գումարային զանգվածի՝

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}:$$

Քանի որ $f_i = c_i / c$, որտեղ c_i -ն M_i մոլեկուլային զանգվածով մոլեկուլների զանգվածն է, իսկ c -ն բոլոր մակրոմոլեկուլների գումարային զանգվածն է ($c_i = N_i M_i$; $c = c_i = \sum N_i M_i$), ուստի կգրենք՝

$$\overline{M}_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{\sum c_i M_i}{c} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}:$$

Միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգված (\overline{M}_η), որը սահմանվում է այսպես՝

$$\overline{M}_\eta = \left[\frac{\sum M_i^{1+\alpha} N_i}{\sum M_i N_i} \right]^{1/\alpha} = \left[\sum M_i^\alpha f_i \right]^{1/\alpha},$$

որտեղ α -ն Մարկի-Կունի-Հաուվինկի $[\eta] = KM^\alpha$ հավասարման սասիճանացույցն է:

Ինչպես տեսնում ենք, $\alpha = 1$ դեպքում միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածը հավասար է միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածին: Ի դեպ, $\alpha > 1$, դեպքում $\overline{M}_\eta > \overline{M}_w$: Դա վկայում է մակրոմոլեկուլների ձողաձև կառուցվածքի մասին: Այս հանգամանքը

հաճախ օգտագործում են մակրոմոլեկուլների ձևի գնահատման համար:

Z միջինային մոլեկուլային զանգված (\overline{M}_z), որի սահմանումը հետևյալն է՝

$$\overline{M}_z = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} :$$

Վերը բերված առնչությունների համաձայն՝ այս արտահայտությունը կարելի է գրել նաև այսպես՝

$$\overline{M}_z = \frac{\sum c_i M_i^2}{\sum c_i M_i} :$$

Պոլիմերի հոմոլոգիական խառնուրդի համար՝

$$\overline{M}_z \geq \overline{M}_w \geq \overline{M}_\eta \geq \overline{M}_n ,$$

որտեղ հավասարության նշանը վերաբերում է ***մոնոդիսպերս*** պոլիմերի դեպքին:

Բնականաբար, պոլիդիսպերսության աճին զուգընթաց՝ ավելի է մեծանում տարբեր եղանակներով որոշված միջին մոլեկուլային զանգվածների արժեքների տարբերությունը, ուստի պոլիդիսպերսության գնահատման համար պայմանականորեն $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ հարաբերությունը ընդունվում է որպես պոլիդիսպերսության չափանիշ: Մոնոդիսպերս պոլիմերի համար այն հավասար է 1-ի: Որքան ավելի է տարբերվում այն 1-ից, այնքան ավելի պոլիդիսպերս է հետազոտվող պոլիմերը:

Պոլիդիսպերսության աստիճանը կախված է պոլիմերի առաջացման մեխանիզմից: Օրինակ՝ ռադիկալային պոլիմերման դեպքում, եթե շղթայի խզումն իրականացվում է ***ռեկոմբինացման եղանակով***, ապա $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1,5$, իսկ ***դիսպրոպորցիոնացման*** դեպքում՝ $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 2$: Սակայն

այն պոլիմերները, որոնք ենթարկվել են որոշակի քիմիական կամ ֆիզիկական ազդեցությունների, որոնց դեպքում հնարավոր է

մակրոմոլեկուլների կցակարում և դեստրուկցիա, կարող են ունենալ պոլիդիսպերսության ցանկացած աստիճան:

Հնդհանրապես, պոլիմերման պրոցեսում նյութի ֆիզիկական հատկությունները արմատական փոփոխություններ են կրում: Էթիլենը և պոլիէթիլենը, օրինակ, որոնք քիմիայի տեսանկյունով գրեթե չեն տարբերվում միմյանցից, ֆիզիկայի տեսանկյունով միանգամայն տարբեր նյութեր են՝ սովորական ջերմաստիճանում էթիլենը (մոնոմերը) գազ է, իսկ նրա պոլիմերը՝ պոլիէթիլենը, մեզ քաջ ծանոթ ամուր, Էլաստիկ նյութն է: Եվ այս բոլորը նրանց մոլեկուլների չափերի տարբերության հետևանքն է:

Մակրոմոլեկուլների տրոհումն ավելի փոքր մոլեկուլների բոլորովին չի ազդում նրանց քիմիական հատկությունների վրա, մինչդեռ էականորեն ազդում է նրանց մոլեկուլային զանգվածի միջին արժեքների, հետևաբար նաև՝ ֆիզիկամեխանիկական հատկությունների վրա:

Պոլիմերների միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը փորձնականորեն որոշում են պոլիմերների կոլիգատիվ հատկությունների հետազոտման օգնությամբ: Դրանք են օսմոմետրիան, կրիոսկոպիան, էբուլոսկոպիան և մակրոմոլեկուլների ծայրային ֆունկցիոնալ խմբերի որոշումը:

Միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածը որոշվում է լուսացրման, սեդիմենտացիայի և գել-քրոմատոգրաֆիայի մեթոդներով:

z-միջինային մոլեկուլային զանգվածը որոշվում է հավասարակշռված սեդիմենտացիայի եղանակով:

Պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածների որոշման ամենատարածված, ամենադյուրին և ամենատեղեկատու եղանակը մածուցիկաչափությունն է, որով որոշվում է միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածը:

ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

1. Ինչպե՞ս է ազդում պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը նրա հատկությունների վրա:
2. Ինչպե՞ս է կախված մոնոմերի ռեակցիոնունակությունը նրա քիմիական կառուցվածքից: Մակրոշղթաների կառուցվածքի կախումը մոնոմերի կառուցվածքից:
3. Ինչպե՞ս և ի՞նչ սկզբունքներով են դասակարգվում բարձրամոլեկուլային միացությունները:
4. Բարձրամոլեկուլային միացությունների նոմենկլատուրան:
5. Պոլիմերների անվանման պարզունակ և ռացիոնալ նոմենկլատուրաները: Օրինակներ: Հիշատակված նոմենկլատուրաների թերությունները:
6. Ներկայացրեք բարձրամոլեկուլային միացությունների պարզունակ նոմենկլատուրայով մի քանի անվանումներ:
7. Պոլիմերների սիստեմատիկ նոմենկլատուրան: Կիրառման սկզբունքները: Օրինակներ:
8. $-CH_2-$ կրկնվող միավորով պոլիմերի անվանումը ռացիոնալ և սիստեմատիկ նոմենկլատուրայով:
9. Օրգանական, անօրգանական և էլեմենտօրգանական պոլիմերների նոմենկլատուրան:
10. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ նրանց ծագումնաբանության: Բնական, արհեստական և սինթետիկ պոլիմերներ: Մահմանումներ և օրինակներ:
11. Բերեք բնական, արհեստական և սինթետիկ պոլիմերների մեկական օրինակներ: Ինչպիսի՞ ղերեք դասերի են բաժանվում բնական պոլիմերները:
12. Սոպոլիմերներ. նրանց դասակարգումը, կառուցվածքները և նոմենկլատուրան: Բլոկ- և պատվաստված սոպոլիմերներ:
13. Պոլիմերների դասակարգումն ըստ բաղադրության: Օրգանական, էլեմենտօրգանական, անօրգանական պոլիմերներ: Օրինակներ:

14. Հումոռորայալոր, հետերոռորայալոր և կարբոռորայալոր պոլիմերներ: Օրինակներ:
15. Գծային, ճյուղավորված և տարածական պոլիմերներ: Պոլիմերների մակրոմոլեկուլների կցակարման օգտակարությունը և թերությունները:
16. Համառոտակի ներկայացնել սինթետիկ պոլիմերների ստացման սկզբունքները և եղանակները:
17. Ի՞նչ է պոլիմերման աստիճանը, մակրոմոլեկուլի կոնտուրային երկարությունը, պոլիմերի բաշխումն ըստ մոլեկուլային զանգվածի:
18. Պոլիմերների անհամասեռությունը ըստ մոլեկուլային զանգվածների: Միջին թվային, միջին զանգվածային, միջին մածուցիկային և Z-միջին մոլեկուլային զանգվածներ: Պլիդիսպերսություն:
19. Գրել և ըստ արժեքների համեմատել տարբեր միջինացումներով մոլեկուլային զանգվածները: Պոլիմերների պոլիդիսպերսության գնահատման ուղիները;
20. Բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլային և հարաբերական մոլեկուլային զանգվածները: Օրինակներ:
21. Ունենք ըստ մոլեկուլային զանգվածի վիճակագրական բաշխումով պոլիմեր, որի միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը 12 000 է: Հաշվեք նրա միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածը:

ԳԼՈՒԽ 3. ՊՈԼԻՄԵՐԱՑԻՆ ՇՂԹԱՆԵՐԻ ՃԿՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

3.1. Ընդհանուր հասկացություններ

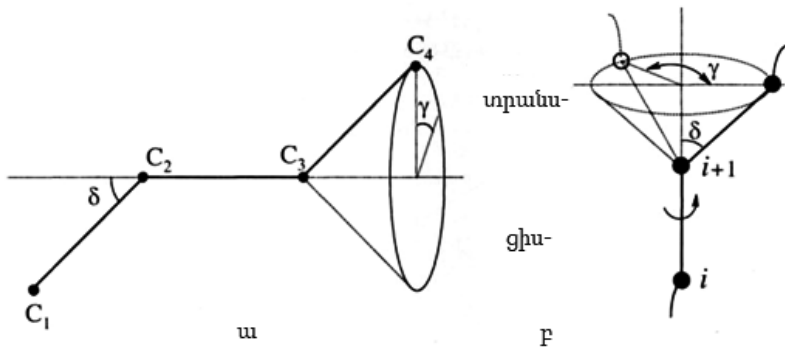
Այսպիսով՝ պոլիմերային մոլեկուլները հիմնականում մոնոմերային օղակներ են, որոնք միմյանց հետ կապված են մեծ մասամբ պարզ կապերով: Կարբոշղթայավոր պոլիմերների համար դրանք միևնույն I երկարությամբ $C-C$ կապերի գծային հաջորդականություններ են, որոնք միմյանց հետ կազմում են δ վալենտային անկյուն (նկար 3.1ա):

Մակրոշղթայի կառուցվածքի մանրամասները դիտարկենք պարզագույն քիմիական կառուցվածքով պոլիմերի՝ պոլիէթիլենի օրինակով ($\sim CH_2 - CH_2 \sim$):

Էթիլենի գոյացման ժամանակ ածխածնի մոտ իրականացվում է sp^3 հիբրիդացում, այսինքն՝ մակրոմոլեկուլների գոյացման ժամանակ մոնոմերային օղակները միմյանց են միանում պարզ σ կապերով, որոնք միմյանց հետ կազմում են տետրաէդրիկ վալենտային անկյուններ ($109,5^\circ$): Քիմիական կապի երկարությունն այս մակրոմոլեկուլում մոտավորապես $0,15$ նմ է: Բնականաբար, ատոմները և ատոմային խմբավորումները մակրոմոլեկուլներում անշարժացված չեն, այլ միմյանց նկատմամբ կատարում են զանազան շարժումներ՝ տատանումներ, պտույտներ և այլն: Այդ շարժումների պատճառով անընդհատ, շատ աննշան, փոփոխվում են և քիմիական կապերի երկարությունները և վալենտային անկյունները: Ընդ որում, նշված փոփոխությունները սիմետրիկ են ընթանում փոփոխվող մեծության միջին արժեքի նկատմամբ: Իզոմերները, որոնք մեկը մյուսին են անցնում միայն ատոմների և ատոմային խմբավորումների պտույտների միջոցով, ընդունված է անվանել **պտտական իզոմերներ** կամ **կոնֆորմացիաներ**: Այդ ներքին պտույտները պոտենցիալային փոսի նվազագույն արժեքի շրջակայքում տատանողական շարժումների են նման:

Հարևան մոնոմերային օղակների միջև գործող կովալենտ ուժերը շատ ավելի մեծ են, քան վանդերվաալայան փոխազդեցության ուժերը: Այսինքն՝ շղթայի երկայնքով օղակների հաջորդականությունը խստորեն ամրագրված է վալենտային ուժերի հաշվին. **մակրոմոլեկուլն օժտված է ամրագրված գծային հիշողությամբ:**

Եթե մի կապն ուղղված է z առանցքով, ապա հաջորդն ուղղված կլինի $2(\pi-\delta)$ անկյունը կազմող բուրգի կողերով, որտեղ δ -ն վալենտային անկյունն է (նկար 3.1ա): Երրորդն է՛լ ավելի է շեղվում $C-C$ առանցքի ուղղությունից և այլն: Այսինքն՝ փոխազդեցությունը մոնոմերային օղակների միջև գնալով նվազում է մինչև լրիվ վերանալը: Ուստի կրկնվող միավորների ջերմային շարժման շնորհիվ մակրոմոլեկուլն ընդունում է անկանոն կծիկի տեսք: Մեկնաբանենք թվային օրինակով:



3.1. C_2-C_3 կապի շուրջ պտույտը պոլիէթիլենում

Մակրոշղթայի օղակները մեկը մյուսից բավականաչափ հեռու դիրքորոշման դեպքում միանգամայն հնարավոր է նրանցից մեկի լրիվ պտույտ մյուսի նկատմամբ: Իրոք, եթե յուրաքանչյուր կապի շուրջ պտույտը մոտավորապես 36° է, ապա երրորդ օղակն առաջինի նկատմամբ արդեն կպտտվի 72° -ով, չորրորդը՝ 108° -ով, հինգերորդը՝ 144° -ով

և այլն: Այսինքն՝ 11-րդ օղակի համար այդ անկյունը կլինի 360°: Այսպիսով՝ շղթայի օղակների պտտական տատանումների գումարման արդյունքում 11-րդ օղակը ազատ պտույտ է կատարում առաջինի նկատմամբ: Նույն դատողություններով 22-րդ օղակը ազատ կպատվի 11-րդի նկատմամբ: Նման դատողությունները կրկնելով՝ տեսնում ենք, որ պոլիմերային շղթան մասնատեցինք մեկը մյուսի նկատմամբ ազատ պտույտ իրականացնող հատվածների:

Մակրոշղթայի հատվածների երկարությունը, որի դեպքում ի հայտ է գալիս նրանց ազատ պտույտը մեկը մյուսի նկատմամբ, անվանում են մակրոշղթայի սեզմենտ:

Կամ՝

Սեզմենտը պոլիմերային շղթայի այն հատվածը կամ վիճակագրական միավորն է, որի դիրքը տարածության մեջ կախված չէ հարևան հատվածների դիրքից:

Որքան ավելի փոքր է յուրաքանչյուր մոնոմերային օղակի պտտական տատանման ամպլիտուդը, այսինքն՝ փոքր է շղթայի ճկունությունը, այնքան ավելի երկար է սեզմենտը: Ճկուն մակրոշղթաների, օրինակ՝ կաուչուկի սեզմենտները պարունակում են 5-15 մոնոմերային օղակներ, պոլիսիլօքսաններինը՝ 5 օղակ, ցելյուլոզի ածանցյալներինը՝ 20-50 օղակ և այլն: Այսինքն՝

Սեզմենտի երկարությունը մակրոշղթայի ճկունության չափանիշն է:

Կծիկանման կոնֆորմացիան մակրոմոլեկուլների միակ բնորոշ կոնֆորմացիան չէ: Որոշակի պայմաններում շղթայի հարևան բաղադրիչ ատոմների միջև գործող փոխազդեցություններն այնքան մեծ են, որ ջերմային շարժումը ի գործու չէ մակրոշղթայի կծկում առաջաց-

նել: Արդյունքում մակրոմոլեկուլն ունենում է միաչափ բյուրեղների համար բնորոշ ձողաձև կառուցվածք: Նման կառուցվածքով են օժտված, օրինակ, որոշ պոլիպեպտիդների մակրոմոլեկուլներ: Իհարկե, նման կոնֆորմացիաների իրականացման ընթացքում հսկայական դեր են խաղում նաև յուրօրինակ միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները, օրինակ՝ ջրածնային կապերը կամ էլեկտրաստատիկական բնույթի փոխազդեցությունները յուրահատուկ կառուցվածքով պոլիմերների՝ *պոլիէլեկտրոլիտների* մակրոմոլեկուլների միջև: Այլ դեպքերում, մակրոմոլեկուլի բաղադրիչ ֆունկցիոնալ խմբերի լիցքավորման հետևանքով մակրոշղթան ընդունում է գլոբուլային կառուցվածք (դարձյալ էլեկտրաստատիկական բնույթի փոխազդեցությունների արդյունքում): Այս դեպքում մակրոշղթայի երկայնքով առկա են լինում տարաբնույթ լիցքակիրներով ֆունկցիոնալ խմբեր, որոնց էլեկտրաստատիկական ձգողության արդյունքում տեղի է ունենում մակրոկծիկի կոմպակտացում: Այսպիսի կառուցվածքը բնորոշ է *գլոբուլային սպիտակուցներին*:

Հայտնի են նաև միջանկյալ կառուցվածքով մակրոմոլեկուլներ, օրինակ՝ պոլինուկլեինաթթուները, որոնք խիստ ձողաձև կառուցվածք չունեն, սակայն կծկված չեն այնքան, որքան սովորական մակրոկծիկները:

3.2. Մակրոմոլեկուլների կոնֆիգուրացիան և կոնֆորմացիան

Շղթայական մակրոմոլեկուլների կոնֆիգուրացիա է կոչվում նրանց կազմում առկա ատոմների և ատոմային խմբավորումների տարածական բաշխումը, որը ձևավորվում է նրանց ստացման պրոցեսում և չի կարող փոփոխվել առանց մակրոմոլեկուլի գլխավոր շղթայի քիմիական կապերի խզման:

Այսպիսով՝ կոնֆորմացիա ասելով՝ նկատի ենք ունենում մակրո-
շղթայի մակրովիճակը, որը կարելի է բնորոշել մեկ կամ մի քանի
պարամետրերով՝ չափեր, ձև, կծկվածության աստիճան և այլն: Այն
կարող է իրականանալ մեծաթիվ միկրովիճակներով, որոնք միմյան-
ցից տարբերվում են մակրոշղթայի բաղադրիչ տարրերի փոխադարձ
դասավորությամբ: Բնականաբար, մակրոշղթայի բաղադրիչ տարրերի
միկրոբրոունյան կամ ջերմային շարժման հետևանքով գոյանում են
մակրոշղթաների բազմաթիվ կոնֆորմացիաներ:

*Մակրոմոլեկուլների կոնֆորմացիա է կոչվում նրա բաղադրիչ
ատոմների կամ ատոմային խմբավորումների տարածական
բաշխումը, որը գոյանում է նրանց բնորոշ կոնֆիզուրացիոն
իզոմերների տեսակներով և հաջորդականությամբ, ինչպես նաև
նրանց փոխադարձ դասավորությամբ մակրոշթայում՝ ջերմային
շարժման կամ արտաքին ազդեցությունների արդյունքում:*

Մակրոմոլեկուլների համար հնարավոր են հետևյալ կոնֆորմա-
ցիաները:

- *Կծիկանման կոնֆորմացիա: Այսինքն՝ քիչ թե շատ կծկված
կոնֆորմացիա, որ ձևեր է բերում մակրոմոլեկուլը ջերմային
շարժման շնորհիվ:*
- *երկայնական կոշտ փայտիկի կամ ձողաձև կոնֆորմացիա;*
- *պարուրաձև կոնֆորմացիա, որը բնորոշ է պոլիմուկ-
լեինաթթուների և սպիտակուցների համար;*
- *գլոբուլային կոնֆորմացիա, այսինքն՝ շատ խիտ կծկված
գնդաձև մասնիկի կառուցվածք:*

- *ծալծված կոնֆորմացիա, որը բնորոշ է բյուրեղային կառուցվածքով պոլիմերներին:*

Մակրոմոլեկուլի *կոնֆիգուրացիան* արտացոլում է մակրոմոլեկուլի քիմիական կառուցվածքը: Կոնֆիգուրացիա անվանման տակ նկատի է առնվում ձգված մակրոմոլեկուլի բաղադրիչ ատոմների փոխադարձ դասավորությունը, որը ամրագրված է քիմիական կապերի և վալենտային անկյունների ձևավորված արժեքներով: Ցանկացած մակրոմոլեկուլ բնութագրվում է իր բաղադրիչ ատոմների և նրանց միջև առկա քիմիական կապերի որոշակի տարածական բաշխումով: Ինչպես տեսանք, դրանով որոշվում է մակրոմոլեկուլի կառուցվածքը կամ կոնֆիգուրացիան:

Սովորաբար՝ քիմիական ձևափոխությունների բացակայության պայմաններում մակրոմոլեկուլների կոնֆիգուրացիան ամրագրված է, իսկ նրանց կոնֆորմացիաներն անընդհատ փոփոխվում են:

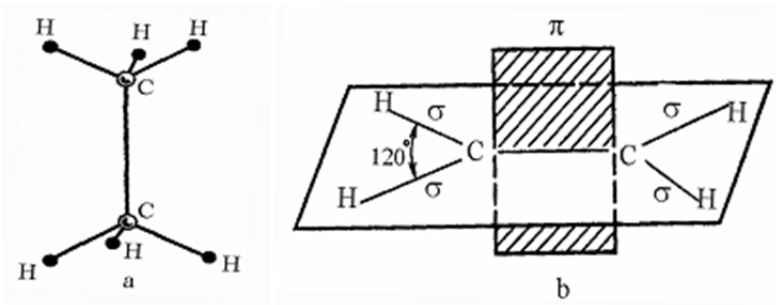
3.3. Ներքին պտույտը մակրոմոլեկուլներում

Եվ այսպես՝ մակրոշղթայի կոնֆիգուրացիան կարող է փոխվել միայն և միայն քիմիական կապերի քայքայման հետևանքով, այսինքն՝ քիմիական ռեակցիաների արդյունքում: Մակրոմոլեկուլների հիմնական շղթայի շուրջ պտույտն այն չի կարող փոխել: Այդ պտույտների արդյունքում փոխվում է միայն մակրոմոլեկուլների կոնֆորմացիան:

Մակայն հարկ է նշել, որ նման պտույտը գործնականում երբեք ազատ չի լինում, այն արգելակվում է միմյանց նկատմամբ պտույտ իրականացնող ատոմների կողմնային տեղակալիչների փոխազդեցության պատճառով: Այդ արգելակումը դիտարկենք ցածրամոլեկուլային մոդելների՝ էթանի, էթիլենի և դիքլորէթանի օրինակներով: 3.2. նկարում ներկայացված են էթանի և էթիլենի մոլեկուլների կոնֆիգուրացիաները:

Էթանի մոլեկուլում ածխածնի ատոմները միմյանց և ջրածնի ատոմների հետ կապված են կովալենտ σ կապերով: Ածխածնի ատոմը հարևան ածխածնի և երեք ջրածինների ատոմների հետ կապված է 4 հատ σ կապերով: Ածխածիններից յուրաքանչյուրի մոտ իրականացված է sp^3 հիբրիդացում, այսինքն՝ վալենտային անկյունները տեսրաւէրիկ են՝ $109,5^\circ$:

Էթիլենի մոլեկուլում ածխածնի ատոմների միջև σ կապերի հետ համատեղ առկա է նաև π կապ: Այսինքն՝ ածխածինների մոտ իրականացվել է sp^2 հիբրիդացում: Մոլեկուլի կառուցվածքի վերլուծությունը ցույց է տալիս, որ σ կապերը տեղակայված են նույն հարթության մեջ միմյանց նկատմամբ 120° անկյան տակ, իսկ π կապը՝ այդ հարթությանն ուղղահայաց հարթության մեջ (նկ. 3.2):

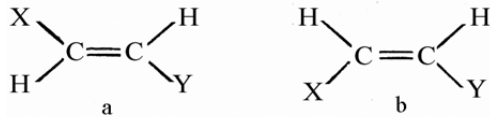


3. 2. Էթանի (a) և էթիլենի (b) մոլեկուլների մոդելները

Կրկնակի կապ պարունակող միացությունները, որոնցում ածխածնի ատոմներն ունեն երկու տարբեր տեղակալիչներ, սխեմատիկորեն պատկերված է նկար 3.3-ում:

Նկարից հետևում է, որ էթիլենի ածանցյալների մոտ հնարավոր են տարածական իզոմերներ, որը պայմանավորված է կրկնակի կապի նկատմամբ տարբեր տեղակալիչների դասավորությամբ: Ինչպես գիտենք, եթե այդ տեղակալիչները տեղակայված են կրկնակի կապի

տարբեր կողմերում, ապա համապատասխան իզոմերը կոչվում է **տրանս իզոմեր**, իսկ եթե նույն կողմում՝ **ցիս իզոմեր**:



3.3. Տրանս (a) և ցիս (b) իզոմերներ

3.3. նկարում ներկայացված նյութերը միմյանցից տարբերվում են միայն որոշակի ֆունկցիոնալ խմբերի տարածական դասավորությամբ: Դրանք, այսպես կոչված, **տարածական իզոմերներ** են:

Իզոմերներ են կոչվում այն նյութերը, որոնք ունեն քանակական ու որակական նույն բաղադրությունը և նույն մոլեկուլային զանգվածը, սակայն տարբերվում են որոշակի ֆունկցիոնալ խմբերի կամ ատոմների տարածական դասավորությամբ:

Եթե տվյալ տեղակալիչները տեղակայված են կրկնակի կապի հարթության մի կողմում, ապա համապատասխան իզոմերը կոչվում է ցիս-իզոմեր, իսկ եթե դրանք տեղակայված են կրկնակի կապի հարթության տարբեր կողմերում, ապա համապատասխան իզոմերը կոչվում է տրանս-իզոմեր:

Հարկ է նշել, որ հազեցած միացություններում, նույնիսկ եթե հարևան ատոմների մոտ տեղակալիչները տարբեր են, σ կապի շուրջ պտույտն ամեննին արգելակված չէ, այն իրականանում է այնքան արագ, որ իզոմերիա չի դիտվում: Ի դեպ, նման պտույտները կոչվում են **ներքին պտույտներ**:

Պոլիմերների կարևոր բնութագրիչ է նաև նրանց մակրոմոլեկուլների **ստերիոռեգուլյարությունը**:

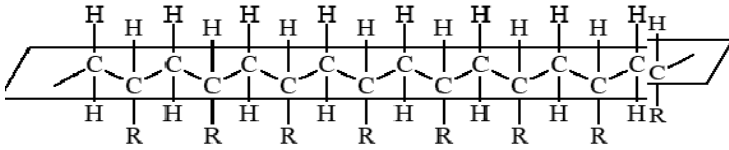
Ստերիլոնեզույսար կոչվում են այն պոլիմերները, որոնց բոլոր օղակները և բոլոր տեղակալիչները տարածության մեջ ուղղորդված են միանգամայն որոշակի կարգով:

Եթե նման տարածական կարգավորվածություն չկա, ապա պոլիմերը կոչվում է **ոչ ստերիլոնեզույսար**: Ինչպես նշեցինք, մակրոմոլեկուլի օղակների կամ տեղակալիչների ոչ կարգավորված տարածական կոդմոնորման դեպքում գոյանում է մակրոմոլեկուլների կոնֆիգուրացիոն իզոմերիա՝ **ghu- տրանս-**, ինչպես նաև **L-, D- իզոմերիա**:

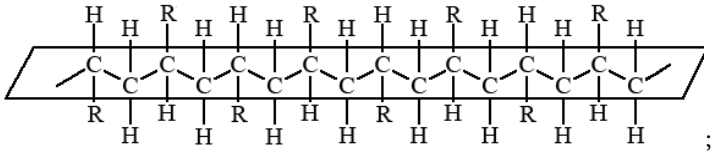
L- D- իզոմերիան բնորոշ է մակրոմոլեկուլի շղթայում **ասիմետրիկ ածխածնի** ատոմնակող պոլիմերների համար: Դրանք այն ածխածնի ատոմներն են, որոնց չորս վալենտականություններն էլ զբաղեցված են տարբեր տեղակալիչներով: Հետագայում մենք կտեսնենք, որ նման հատկություններ ունի, օրինակ, ամինաթթուներում պարունակվող կենտրոնական ածխածինը:

Այն պոլիմերները, որոնց բոլոր հարևան ասիմետրիկ ածխածինները օժտված են նույն տարածական կոնֆիգուրացիայով, կոչվում են **իզոտակտիկ** պոլիմերներ, իսկ յուրաքանչյուր հարևան ածխածնային ասիմետրիկ ատոմի հակառակ կոնֆիգուրացիայով պոլիմերները կոչվում են **սինդիոտակտիկ**: Ասիմետրիկ ածխածինների անկանոն դասավորությանը համապատասխանող պոլիմերը կոչվում է **ատակտիկ**: Ստորև տրված նկարում պատկերված են իզոտակտիկ, սինդիոտակտիկ և ատակտիկ պոլիօլեֆիններ: Նկատի է առնված, որ հիմնական շղթայի հարթությունը տեղակայված է զծագրված հարթությունում, իսկ տեղակալվածները՝ վերևում կամ ներքևում:

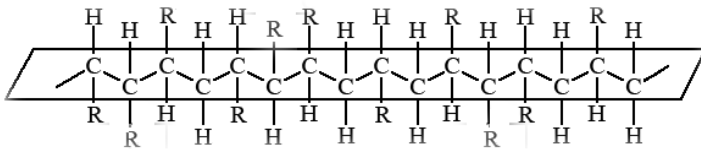
Բզտակտիկ պոլիմեր:



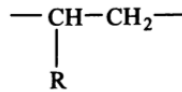
Միևնոտակտիկ պոլիմեր:



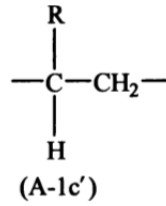
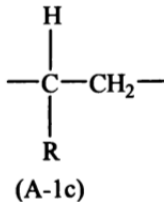
Ատակտիկ պոլիմեր:



Բարձրամոլեկուլային միացությունների ֆիզիկայի և քիմիայի բնագավառում կարևոր հասկացություն է նաև **կոնֆիգուրացիոն հիմնական օղակ** հասկացությունը: Այն կապված է կրկնվող միավորի կոնֆիգուրացիայի հետ: Օրինակ՝ ռեգուլյար պոլիմերի կազմում կրկնվող միավորի կառուցվածքը այսպիսին է՝



Իսկ կոնֆիգուրացիոն հիմնական օղակները հետևյալ տեսքերի են՝



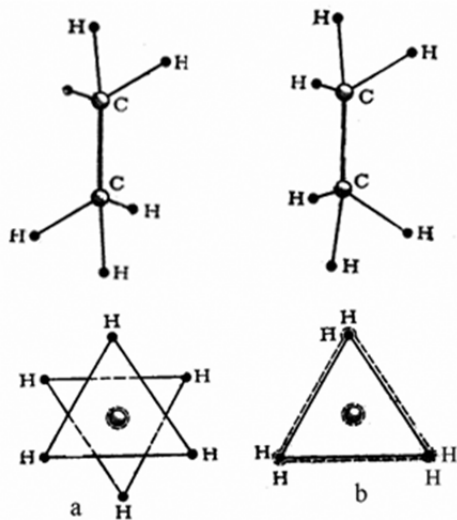
Մրանցից յուրաքանչյուրը մյուսի հայելային անդրադարձումն է հիմնական շղթան գոյացնող կապի հարթության նկատմամբ:

Միայն A-1c կամ A-1c' օղակներից կազմված պոլիմերը կլինի իզոտակտիկ կառուցվածքով, իսկ մակրոմոլեկուլի կազմում նրանց միմյանց հաջորդելու դեպքում՝ սինդիոտակտիկ: Այդ պոլիմերները կոչվում են **ստերիոռեգուլյար**:

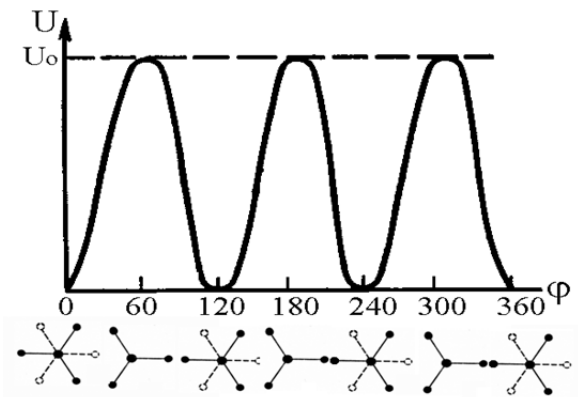
Ջերմային շարժման ընթացքում միմյանց հետ քիմիական կապերով չկապված ատոմների փոխազդեցության արդյունքում մոլեկուլի U պոտենցիալ էներգիան անընդհատ փոփոխվում է՝ $U=f(\varphi)$ օրենքով, որտեղ φ -ն պտտման անկյունն է:

Դարձյալ վերադառնանք էթանի և էթիլենի մոլեկուլներին: Փորձը և համապատասխան տեսական հաշվարկները ցույց են տալիս, որ էթանի մեթիլ խմբերի միմյանց նկատմամբ պտույտի արդյունքում մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիան առավելագույն արժեք է ունենում հարևան մեթիլ խմբերի ջրածինների միջև նվազագույն հեռավորության դեպքում (նկար 3. 4, b դիրք), և նվազագույն արժեք՝ նրանց միջև առավելագույն հեռավորության դեպքում (նկար 3. 4, a դիրք):

Նկար 3. 5-ում պատկերված է էթանի մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիայի կախումը $C-C \sigma$ կապի շուրջ մեթիլ խմբի պտտման անկյունից: Ինչպես տեսնում ենք, կորի վրա առկա են 3 մինիմումներ, որոնք համապատասխանում են պտտման 0 , 120 և 240° անկյուններին: Դրանք այն կոնֆորմացիաներն են, որոնց դեպքում հարևան մեթիլ խմբերի ջրածինների միջև առկա հեռավորությունները առավելագույնն են, իսկ 60 , 180 և 300° անկյուններով կոնֆիգուրացիաների



3. 4. Ջրածնի ատոմների տարածական դասավորությունը էթանի մոլեկուլում (a - տրանս դիրք, b - ցիս դիրք)



3. 5. Էթանի մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիայի կախումը մեթիլային խմբի պտտման անկյունից

դեպքում այդ հեռավորությունները նվազագույն են, ուստի և համապատասխան փոխազդեցությունների պոտենցիալ էներգիան ունի առավելագույն արժեքներ:

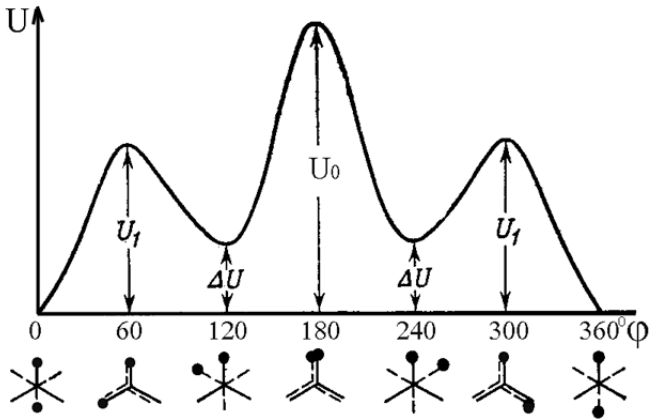
Էներգիայի այն քանակը, որն անհրաժեշտ է մոլեկուլը պոտենցիալ էներգիայի նվազագույն արժեքին համապատասխանող կոնֆորմացիայից առավելագույն արժեքին համապատասխանողին բերելու համար, կոչվում է պոտոման պոտենցիալային արգելք:

Առաջին անգամ էթանի մոլեկուլում CH_3 խմբերի պտույտի հնարավորությունը նրանց կապող կապի շուրջ կանխագուշակել է **Վանտ-Հոֆը**, ընդ որում՝ նա այդ պտույտն ազատ էր համարում, այսինքն՝ ենթադրում էր, որ պտույտի ընթացքում մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիան չի փոխվում: Քանի որ էթանի մոլեկուլում ջրածնի բոլոր ատոմները հավասարազոր են, ուստի ենթադրվում էր, որ տարածության մեջ նրանց ցանկացած տեղաբաշխման դեպքում մոլեկուլի պոտենցիալ էներգիան պետք է նույնը լինի, այսինքն՝ համապատասխան պտույտը պետք է ազատ լինի: Մակայն հետազայում պարզվեց, որ միմյանց հետ քիմիական կապերով չկապված ատոմների միջատոմային փոխազդեցությունների պատճառով այդ պտույտն ամեննին էլ ազատ չէ:

Ջերմային շարժման ընթացքում ատոմների տարածական դիրքորոշումն անընդհատ փոփոխվում է: Ատոմների յուրաքանչյուր տարածական դիրքին համապատասխանում է իր ուրույն պոտենցիալ էներգիան, որը որոշվում է ատոմների, էլեկտրոնների և միջուկների փոխազդեցությամբ:

Էթանից ավելի փոքր սիմետրիայի աստիճան ունեցող մոլեկուլների, օրինակ՝ նորմալ բութանի (C_4H_{10}) կամ դիքլորէթանի դեպքում պոտենցիալ էներգիայի կորն ավելի բարդ տեսք է ընդունում: Դիտարկենք **դիքլորէթանի** ($C_2Cl_2H_4$) մոլեկուլը: Նրանում ածխածիններից յուրաքանչյուրը հարևան ածխածնի, քլորի և երկուական ջրածինների հետ կապված է երեքական σ կապերով և մեկ հատ σ կապով հարևան ածխածնի ատոմի հետ: Մոլեկուլի տարածական կառուցվածքը նույնն է, ինչ որ էթանի դեպքում:

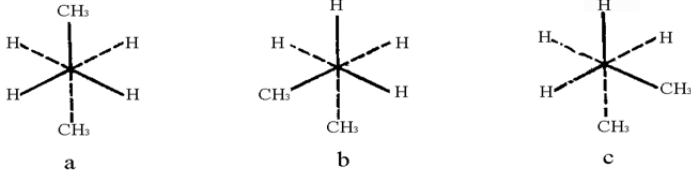
3.6 նկարում ներկայացված է 1, 2-դիքլորէթանի կամ *H* - բութանի պոտենցիալ էներգիայի կախվածությունը մեթիլային խմբի պոտանան անկյունից:



3.6 1,2-դիքլորէթանի կամ *H* - բութանի պոտենցիալ էներգիայի կախվածությունը մեթիլային խմբի պոտանան անկյունից (ներքևում ցույց են տրված քլորի (կամ CH_3 -ի) և ջրածնի ատոմների զանազան դիրքերին համապատասխանող պրոյեկցիաները.) սև կետերը քլորի կամ - CH_3 -ի ատոմներն են:

Ինչպես տեսնում ենք, այս կորի վրա առկա են 3 մինիմումներ՝ 0° , 120° և 240° պոտանան անկյունների համար: 3.6. նկարի ստորին հատվածում պատկերված են մոլեկուլի էներգիայի այդ նվազագույն արժեքներին համապատասխանող կոնֆորմացիաները:

Ամենախոր մինիմումը համապատասխանում է **հարթ տրանս ձևին**, իսկ մյուս երկու պակաս խոր մինիմումները համապատասխանում են **գոշ ձևերին** (նկ. 3.7.):



3. 7. Նորմալ բույթանի պտտական իզոմերները. a – տրանս ձև, b և c – գոշ ձևեր

Գոշ ձևերը ստացվում են տրանս ձևից, երբ մեթիլ խումբը պտտվում է 120°-ով, և մեկը մյուսի հայելային արտացոլումն են: Մոլեկուլների այն ձևերը, որոնք նրանք կարող են ընդունել ջերմային շարժման շնորհիվ, կոչվում են **պտտական իզոմերներ**: Գոշ ձևերի էներգիաներն ունեն նույն արժեքը և գերազանցում են տրանս ձևի էներգիան մոտավորապես 2100-3350 Ջ/մոլ-ով:

Պատման պոտենցիալային արգելքի առկայության պատճառով էթանի կամ դիբրոմէթանի տիպի մոլեկուլներում համապատասխան ֆունկցիոնալ խմբերի պտույտը եզակի կապի շուրջ անհամաչափ է կատարվում: Մոլորական պայմաններում մոլեկուլը ձգտում է էներգետիկորեն ոչ ձեռնտու ձևից անցնելու ավելի ձեռնտու ձևի: Իսկ էներգետիկորեն ձեռնտու վիճակից (պոտենցիալ փոսից) ոչ ձեռնտու վիճակի (գագաթ) անցնելը հնարավոր կլինի միայն այն դեպքում, երբ մոլեկուլի կինետիկ էներգիան գերազանցում է նրա պոտենցիալ էներգիան: Ընդհանրապես, եթե արգելքի մեծությունը փոքր է kT -ից (k -ն Բոլցմանի հաստատունն է, T -ն՝ բացարձակ ջերմաստիճանը), ապա մոլեկուլի ներքին պտույտն ազատ է կատարվում, իսկ եթե արգելքի արժեքը մեծ է kT -ից, ապա պտույտն արգելակված է:

Բնականաբար, 3.5. և 3.6. նկարներում պատկերված պոտենցիալային պատնեշների հաղթահարման հնարավորությունը կախված է մոլեկուլի կինետիկ էներգիայի արժեքից: Եթե այն գերազանցում է պոտենցիալային պատնեշը հաղթահարելու համար անհրաժեշտ էներգիան, ապա համապատասխան կոնֆիգուրացիոն փոփոխություն

հնարավոր է, հակառակ դեպքում՝ ոչ: Եթե տվյալ իրավիճակում պոտենցիալային պատնեշն անհաղթահարելի է, ապա մոլեկուլի համապատասխան ֆունկցիոնալ խմբերը կամ ատոմները տատանողական շարժումներ են կատարում համապատասխան հավասարակշռության դիրքերի շուրջ: Նման երևույթը կոչվում է ***արգելակված ներքին պտույտ***:

Մակրոմոլեկուլների ներքին պտույտի հնարավորության վերաբերյալ պատկերացումներն առաջին անգամ իրականացվել են Կունի և Մարկի, ինչպես նաև Գուտի կողմից, որոնք ենթադրեցին մակրոշղթայի օղակների՝ միմյանց նկատմամբ ազատ պտույտի հնարավորության մասին:

3.4. Կառուցվածքային իզոմերիա

Ինչպես տեսանք, կինետիկ էներգիայի ոչ բավարար արժեքի դեպքում մոլեկուլը չի կարող պոտենցիալ էներգայի նվազագույն արժեքին համապատասխանող վիճակից անցնել այլ վիճակի: Այս դեպքում պտույտ տեղի չի ունենում, պարզապես համապատասխան ֆունկցիոնալ խումբը տատանողական շարժումներ է կատարում պոտենցիալ էներգիայի նվազագույն արժեքին համապատասխանող դիրքի շուրջ: Ինչպես նշեցինք, այդ իրավիճակը արգելակված ներքին պտույտ են անվանում:

Էթանի մոլեկուլի համար պոտենցիալ փոսի բարձրությունը մեծ չէ, ուստի սենյակային ջերմաստիճաններին համապատասխանող կինետիկ էներգիան բավական է ազատ պտույտ կատարելու համար: Ուստի գործնականում էթանը սովորական պայմաններում այնպիսի մոլեկուլների խառնուրդ է, որոնց ատոմները կարող են ընդունել զանազան տարածական դասավորություններ, այսինքն՝ պտտական իզոմերների խառնուրդ է: Մի դիրքից մյուսին անցումը կատարվում է վայրկյանում 10^{10} անգամ, ուստի էթանի տարբեր դիրքորոշումներ

ունեցող մոլեկուլներն առանձնացնել գործնականում հնարավոր չէ, սակայն սպեկտրոսկոպիայի եղանակով ապացուցվում է նրանց գոյությունը:

Մոլեկուլի կազմում մեթիլային խմբերի աճին զուգընթաց, ինչպես նաև ասիմետրիկ տեղակայված ֆտորի կամ քլորի ատոմի առկայության դեպքում պոտենցիալային արգելքի արժեքն աճում է: Եթե պոտենցիալային արգելքի արժեքը բավականին բարձր է, ապա նույնիսկ հազեցած միացությունների դեպքում կարելի է առանձնացնել իզոմերները:

Մովորաբար կրկնակի կապի շուրջ պտույտն արգելակված է, սակայն որոշ դեպքերում պտույտ հնարավոր է նույնիսկ կրկնակի կապի շուրջ: Դրա համար անհրաժեշտ է քանդել π կապը, ինչի համար բավականին մեծ էներգիա է պահանջվում: Ուստի սովորական ջերմաստիճաններում պտույտը π կապի շուրջ արգելակված է, իսկ բավականաչափ մեծ ջերմաստիճանների դեպքում, երբ ջերմային շարժման էներգիան համեմատելի է լինում քիմիական կապի էներգիայի հետ, հնարավոր են ցիս- և տրանս- իզոմերների փոխադարձ փոխարկումներ:

Պոտական իզոմերների տարբերությունը, իհարկե, միայն տարածական կառուցվածքով պայմանավորված չէ: Իզոմերներն էականորեն տարբերվում են իրենց քիմիական և մանավանդ ֆիզիկական հատկություններով: Օրինակ՝ տրանս- ձևի դիքլորթանը դիպոլային մոմնտ չունի, այն դեպքում, երբ ցիս- ձևն օժտված է նկատելի դիպոլային մոմենտով:

Կառուցվածքային իզոմերիան պայմանավորված է մոլեկուլներում ատոմների միջև առկա կապերի որոշակի հաջորդականությամբ: Այսինքն՝ որոշ միացությունների բրուտտո բանաձևերը նույնն են, սակայն կառուցվածքային բանաձևերը տարբեր են: Կառուցվածքային իզոմերիան լինում է մի քանի ձևի.

- *Կամախքի իզումերիա - մոլեկուլները տարբերվում են կարկասի կազմով, օրինակ՝ նորմալ պենտեն, 2-մեթիլբուտեն:*
- *Դիրքի իզումերիա - իզոմերների կամախքները նույնն են, տարբեր են կողմնային ֆունկցիոնալ խմբերը, օրինակ՝ նորմալ պրոպիլ սպիրտ, իզոպրոպիլ սպիրտ:*
- *Տաուտոմերիա - սա այն դեպքն է, երբ երկու իզոմերները հեշտությամբ անցնում են մեկը մյուսին, օրինակ՝ ացետոնում:*
- *Օպտիկական իզումերիա - սրա պարզագույն ձևն իրականում է ածխածնի ասիմետրիկ ատոմի մոտ, երբ նրա բոլոր չորս վալենտականություններն էլ հագեցնում են չորս տարբեր ատոմներով կամ ֆունկցիոնալ խմբերով: Այս տիպի միացությունների ամենացայտուն օրինակը ամինաթթուներն են:*

Պարզության նկատառումներով դիտարկենք գլխավոր շղթայում միայն σ կապերով միմյանց հետ կապված ածխածիններով մակրոշղթաներ: Ենթադրենք նման շղթայում վալենտային անկյունները ամբողջոված չեն, և պտույտը σ կապի շուրջ ազատ է: Նման մոդելային մակրոշղթան կոչվում է **ազատ համակցված**: Այս շղթայի օղակները տարածության մեջ կարող են բաշխվել միանգամայն կամայականորեն՝ անկախ իրենց հարևանների դիրքերից: Նման շղթան առավելագույնս ձկուն է և կարող է ընդունել ցանկացած կոնֆորմացիա (նկար 3.8, 3.9):

Իրական պոլիմերներում մակրոշղթաները շրջապատված են իրենց նման մակրոմոլեկուլներով և նրանց միջև միշտ առկա են միջմոլեկուլային փոխազդեցություններ, որոնք որոշակիորեն ազդում են օղակների ներմոլեկուլային պտույտների ազատության վրա: Քանի որ այդ փոխազդեցությունների հաշվառումը շատ դժվար է, ուստի գործնականում հաշվի են առնում միայն ներմոլեկուլային փոխազդեցությունները տվյալ մակրոշղթայի սահմաններում, այսինքն՝ նույն մակրոշղթայի միմյանց մոտ և միմյանցից հեռու տեղակայված ատո-

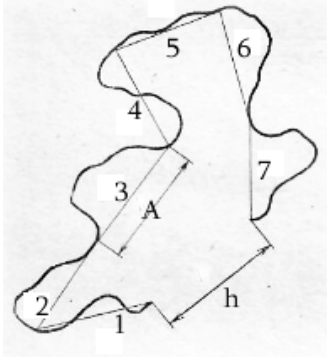
մային խմբավորումների միջև գործող փոխազդեցությունները: Տարբերակում են ներմուլեկուլային փոխազդեցությունների երկու տարատեսակներ՝ *մոտ կարգի* և *հեռու կարգի* փոխազդեցություններ:

Մոտ կարգի փոխազդեցություններ են համարվում միմյանց մոտ տեղադրված ատոմների և ատոմային խմբավորումների, ինչպես, օրինակ՝ հարևան օղակների միջև առկա փոխազդեցությունները:

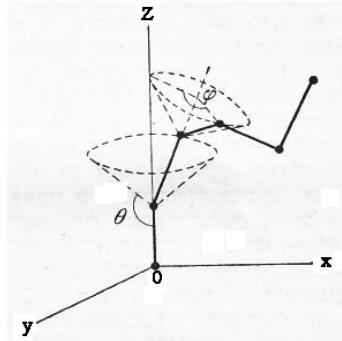
Հեռու կարգի փոխազդեցություններ են համարվում շղթայի երկայնքով միմյանցից զգալիորեն հեռու տեղադրված ատոմների կամ ֆունկցիոնալ խմբերի միջև առկա փոխազդեցությունները: Դրանք միմյանց մոտ են հայտնվում մակրոշղթայի ձկունության հաշվին նրա կծկման արդյունքում:

Այսպիսով՝ թվարկված պատճառներով իրական մակրոշղթաները ներմուլեկուլային փոխազդեցությունների հաշվին ավելի քիչ կոնֆորմացիաների են ունակ, քան ազատ համակցված շղթաների դեպքում:

Այն պոլիմերները, որոնց մոտ դիտվում են բավականաչափ



3. 8. Շղթայի անկախ սեգմենտները



3.9. Ամրագրված վալենտային անկյուններով շղթայի կոնֆորմացիաները

ինտենսիվ պտտական տատանումներ, կոչվում են *ձկուն շղթայավոր*,

իսկ այն պոլիմերները, որոնց մակրոշղթայի մի մասի պտույտները մյուսների նկատմամբ դժվարացված են, կոչվում են **կոշտ շղթայավոր:**

Մակրոմոլեկուլների ճկունությունը իրենց կառուցվածքը փոփոխելու ունակությունն է ներմոլեկուլային ջերմային շարժման կամ արտաքին ուժային ազդեցությունների արդյունքում C-C կապի շուրջ մակրոմոլեկուլի հիմնական շղթայի արգելակված պտույտի հետևանքով:

Հարևան շղթաների նկատմամբ բացարձակ ազատ պտույտի պայմաններում մակրոմոլեկուլի դիրքը կարող է լինել կամայական: Մակայն պտտման անկյան սահմանափակ լինելու պատճառով հարևան շղթաների դիրքորշումների միջև սահմանափակումներ են առաջանում: Ինչքան շղթան կոշտ է, այնքան ավելի են տարածվում շղթայի երկայնքով այդ սահմանափակումները: Շղթայի կոշտության չափանիշ է Կունի սեգմենտը: Կունի սեգմենտի այն երկարությունը, որը պարունակում է որոշակի կրկնվող միավորներ, որոշում է շղթայի այն չափը, որի երկայնքով կորսվում է կամայականորեն ընտրված օղակի կոռելացիան հարևանների հետ:

Ամենաձկուն մակրոմոլեկուլների համար Կունի սեգմենտի արժեքը հավասար է կրկնվող միավորի երկարությանը, իսկ առավելագույն կոշտությամբ մակրոմոլեկուլի համար մակրոմոլեկուլի երկարությանը:

Իրական մակրոշղթաներում վալենտային անկյունները միանգամայն որոշակի են, և օղակների պտույտն իրականանում է անփոփոխ վալենտային անկյունների պայմաններում, ինչպես պատկերված է նկար 3.9.-ում: Այսինքն՝ իրական մակրոշղթաներում օղակներից յուրաքանչյուրի դիրքը պայմանավորված է իր հարևանների դիրքով: Նույնիսկ եթե օղակներին ազատ պտույտի հնարավորություն վերա-

գրենք, նման շղթայի հնարավոր կոնֆորմացիաների թիվը կլինի շատ ավելի քիչ, քան նույն մոլեկուլային չափերով ազատ համակցված շղթայինը: Սակայն, ինչպես կմեկնաբանենք հետագայում, այն ևս օժտված է զգալի ճկունությամբ:

Հարկ է հաշվի առնել, որ ներքին պտույտը մարոմոլեկուլներում արգելակվում է նաև մակրոշղթայի միմյանցից հեռացված մասերի բաղադրիչ ֆունկցիոնալ խմբերի կամ ատոմների միջև առկա միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների հաշվին: Ընդ որում, դրանք կարող են պատկանել ինչպես նույն շղթայի օղակներին (ներմոլեկուլային փոխազդեցություններ), այնպես էլ հարևան մոլեկուլների շղթաներին (միջմոլեկուլային փոխազդեցություններ):

3.5. Մակրոշղթաների ճկունության պատասկան-իզոմերային մեխանիզմը

Պոլիմերի մակրոմոլեկուլների ճկունությունը նրանց կարևորագույն բնութագրերից մեկն է: Պողպատե լարն անգամ, որի երկայնական չափերը բազում անգամներ գերազանցում են նրա լայնական չափերին, օժտված է հսկայական ճկունությամբ: Առավել ևս մակրոմոլեկուլները, որոնց երկայնական չափերը հարյուր հազարավոր անգամներ գերազանցում են նրանց լայնական չափերին, իսկ նրանց մոնոմերային օղակները կապված են միմյանց պարզապես քիմիական կապերով:

Մակրոմոլեկուլի ճկունությունը ջերմային շարժման կամ արտաքին ուժային դաշտի ազդեցության հետևանքով իր ձևը փոխելու ունակությունն է:

Մակրոմոլեկուլի բազմակի ճկումները, որոնք մոլեկուլային-կինետիկական շարժումներին նրա մասնակցության հետևանք են, հանգեցնում են նրա մակրոմոլեկուլների կծիկանման կոնֆորմա-

ցիաների գոյացման: Տարբերակում են պոլիմերների մակրոշղթաների երկու տեսակի ձևունություններ՝ *ջերմադինամիկական* և *կինետիկական*:

Կինետիկական ձևունությունը բնութագրում է մակրոմոլեկուլների կոնֆորմացիոն անցումների արագությունը, այսինքն՝ կոնֆորմացիաների փոփոխման համար անհրաժեշտ ժամանակը:

Մակրոշղթաների ջերմադինամիկական ձևունությունը բնութագրում է շղթայի ձկվելու ունակությունը ջերմային շարժման ազդեցության տակ:

Գոյություն ունի ջերմադինամիկական ձևունության երկու մեխանիզմ, որոնցից մեկը կիրառվում է *ձկուն շղթայավոր*, իսկ մյուսը՝ *կոշտ շղթայավոր* պոլիմերների նկատմամբ:

Մենք արդեն գիտենք, որ մակրոմոլեկուլը բնութագրվում է բաղադրիչ ատոմների որոշակի տարածական դասավորությամբ: Այն ամրագրված չէ, ջերմային շարժման ընթացքում անընդհատ փոփոխվում է, քանի որ գոյություն ունի, պատական իզոմերիայի հնարավորություն. մոնոմերային օղակներն ի վիճակի են գրեթե ազատորեն պտտվելու նրանց միմյանց միացնող պարզ կապերի շուրջը: Արդյունքում մակրոմոլեկուլի ձևն անընդհատ փոփոխվում է: ձկուն, գծային մակրոմոլեկուլը կարող է ընդունել զանազան կոնֆորմացիաներ:

ձկունության երկրորդ մեխանիզմը, այսպես կոչված, *պերսիստենտային ձկունությունն է*: Նման ձկունության դասական օրինակ է ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլների ձկունությունը: Ինչպես գիտենք, ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլներն ունեն երկգալարանոց պարույրի տեսք (այն միմյանց փաթաթված երկու պարուրածն մակրոմոլեկուլներից բաղկացած գոյացություն է, որի կայունությունն ապահովվում է ջրածնային կապերի միջոցով): Գալարներից յուրաքանչյուրի պատական իզոմերիայի իրականացմանը խանգարում է մյուս գալարը, ուստի մակրոմոլեկուլի

կոնֆորմացիայի փոփոխությանը նպաստում են միայն վալենտային անկյունների դեֆորմացիաները: Երկգալարանոց պարույրի երկայնքով գոյություն չունեն տիրություններ, որտեղ այն կարող է փոխել ընթացքի ուղղությունը: Այսինքն՝ կարելի է ասել, որ ճկունությունը հավասարաչափ է բաշխված շղթայի երկայնքով, և ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլի կոնֆորմացիան նմանվում է առաձգական, համասեռ, որդանման գալարումներով թելի:

Եվ այսպես՝ մակրոմոլեկուլների բնորոշ կոնֆորմացիան քիչ կամ շատ կծկված **գաուսյան կծիկն է**: Այդ հանգամանքը որոշիչ դեր է խաղում նրանց հատկությունների համար: Օրինակ՝ ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլի գծային երկարությունը մոտ 2 մետր է: Եթե այն օժտված չլիներ ճկունությամբ, ապա այն չէր կարող տեղավորվել բջջի 10^6 մ կարգի չափեր ունեցող միջուկում:

Ճկուն շղթայավոր պոլիմերների դասին են պատկանում նաև $(CH_2-CHX)-(CH_2-CXY)-$ ընդհանուր բանաձևով վինիլային և վինիլիդենային մոնոմերներից բաղկացած պոլիմերները, որտեղ X -ը և Y -ը հիմնական շղթայի տեղակալիչներն են: Այս պոլիմերների ճկունությունը պայմանավորված է σ կապերից բաղկացած հիմնական շղթայի շուրջ նրանց ֆունկցիոնալ խմբերի ազատ պտույտի հնարավորությամբ, իսկ ճկունության մեխանիզմը կոչվում է **պտտական-իզոմերային**: Քննարկենք այդ մեխանիզմի հնարավորությունների նորմալ բութանի օրինակով (նկար 3.1.): Պտույտի դեպքում C_1-C_2 կամ C_3-C_4 կապերը կոներ են գծում, որոնց ծնիչները δ անկյուն են գծում պտտման առանցքի հետ: δ անկյունը լրացուցիչ է վալենտային անկյան նկատմամբ, այսինքն՝ $\delta = \pi - 180^\circ$: C_3-C_4 կապի պտտման ժամանակ C_4 ատոմը շրջանագիծ է գծում, որի հարթության մեջ է ընկած պտտման տրանս դիրքի նկատմամբ գոյացած γ անկյունը:

Պտտման ընթացքում տարածությունը C_1 և C_4 ատոմների միջև փոխվում է և, ինչպես ցույց են տալիս հաշվարկները, կազմում է 0,2 նմ ցիս- և 0,38 գոշ- տրանս ձևերի համար: Տեղակալիչների փոխադարձ

վանման հետևանքով որոշակի դիրքում կգոյանան պտտման պոտենցիալային պատենտներ:

C2-C3 կապի շուրջ պտտվելիս համակարգի պոտենցիալ էներգիան պարբերաբար փոփոխվում է. տրանս- կոնֆորմացիաներին համապատասխանում է նվազագույն, ցիս- կոնֆորմացիաներին՝ առավելագույն էներգիա (նկար 3.3.): Ամենափոքր միևիմուսին համապատասխանում է տրանս- կոնֆորմացիա, որի դեպքում առաջանում է γ անկյունը: Ժամալաքի ուղղությամբ պտտվելիս գոշ- կոնֆորմացիաներին վերագրվում է «+» նշան, ժամալաքին հակառակ պտտվելիս՝ «-» նշան:

Նորմալ բութանում ցիս- կոնֆորմացիային համապատասխանող առավելագույն էներգիայի և տրանս- կոնֆորմացիային համապատասխանող նվազագույն էներգիայի միջև տարբերությունն այնքան մեծ է, որ *C2-C3* կապի շուրջ ազատ պտույտ չի իրականանում: Մոլեկուլը գտնվում է էներգիայի նվազագույն արժեքին համապատասխանող տրանս- և +տրանս-գոշ ձևերից մեկում: Այդ կոնֆորմացիաներին համապատասխանող էներգիաները միմյանցից տարբերվում են ընդամենը 2,5 կՋ/մոլ-ով, իսկ նրանց բաժանող պոտենցիալային պատենտը հավասար է 14 կՋ/մոլ-ի:

3.5.1. Ջերմադինամիկական ճկունություն

Մակրոշղթաների ջերմադինամիկական ճկունության մասին պատկերացում կազմում են՝ ելնելով հավասարակշռության վիճակում նրանց ունեցած կոնֆորմացիայից: Պատճառը դա է, որ ջերմադինամիկական ճկունությունը կոչվում է *հավասարակշիռ*. Այն իրականանում է շատ նոսր լուծույթներում, որոնցում մակրոշղթաները գտնվում են մեկուսացման վիճակում: Ջերմադինամիկական ճկունությունը կապված է մակրոշղթաների այն չափերի հետ, որոնք տեսականորեն հաշվարկված են ազատ պտույտով մակրոմոլեկուլների

համար հետևյալ հավասարմամբ՝

$$\overline{h^2} = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta},$$

որտեղ n -ը մակրոմոլեկուլի հիմնական շղթայում կապերի թիվն է, θ -ն վալենտային անկյունը՝ մինչև 180° -ի լրացնող անկյունն է, l -ը կապի երկարությունն է:

Իրական մակրոշղթայում պտույտը ինչ-որ չափով արգելակված է, և մակրոմոլեկուլների միջին չափերը որոշվում են հետևյալ հավասարմամբ՝

$$\overline{h^2} = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \times \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi},$$

որտեղ φ -ն արգելակված պտույտի անկյան կոսինուսի միջին արժեքն է:

Իրական շղթայի և ազատ պտույտով շղթայի ծայր-ծայր հեռավորությունների միջին քառակուսային արժեքների հարաբերությունը նշանակենք σ տառով: Ակնհայտ է, որ այդ հարաբերությունը կախված է պտտման անկյունից. որքան ավելի է արգելակված ներքին պտույտը, այսինքն՝ որքան փոքր է պտտման φ անկյունը, այնքան ավելի մեծ են $\cos \varphi$ -ն և σ -ն: Հետևաբար σ -ն պոլիմերի շղթայի հավասարակշռված ճկունության քանակական չափանիշն է:

Մակրոմոլեկուլների ծայր-ծայր հեռավորությունների միջին արժեքները որոշում են θ լուծիչում և լավ լուծիչում: Այդ դեպքում՝

$$\sigma = \frac{(\overline{h^2})^{1/2}}{(\overline{h^2})^{1/2}}$$

որքան մեծ է σ -ն, այնքան ավելի փոքր է շղթայի հավասարակշռված ճկունությունը:

Եվ այսպես՝ Ծ-ն ևս կարելի է օգտագործել որպես մակրոշրջայի ճկունության չափանիշ: Մակայն դարձյալ կրկնենք, որ ճկունության գնահատման ամենահուսալի չափանիշը Կունի սեզմենտի արժեքն է, որին մենք արդեն ծանոթ ենք:

Ամենամեծ հավասարակշռված կոշտությամբ օժտված են կենսապոլիմերների մակրոշրջանները:

3.5.2. Կինետիկական ճկունություն

Մակրոշրջայի կինետիկական ճկունությունը հայտնաբերվում է ցանկացած արտաքին դաշտում: Կախված դաշտի և պտտման ակտիվացնող պատնեշի էներգիաներից՝ մակրոմոլեկուլը կիրառված դաշտի ազդեցության տակ կարող է որոշ չափով պտտվել, այսինքն՝ հայտնաբերվել կինետիկական ճկունություն: Այն կախված է պտտենցիալային պատնեշի մեծությունից, պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածից և ջերմաստիճանից:

Պտտման պտտենցիալային պատնեշը որոշվում է հարևան օղակների ատոմների և ատոմային խմբավորումների փոխազդեցությամբ և կախված է տեղակալիչների բևեռայնությունից: Հաշվարկները ցույց են տալիս, որ պտտման պտտենցիալային պատնեշի փոքր արժեքներ ունեցող պոլիմերները օժտված են ավելի մեծ կինետիկական ճկունությամբ: Դրանց թվում են՝

- *պոլիմերային ածխաջրածինները* (պոլիէթիլենը, պոլիպրոպիլենը, պոլիբութիլենը, պոլիբութիլենը, պոլիիզոբութիլենը);
- *կարբոշրջայավոր պոլիմերները*, որոնց մոտ բևեռային տեղակալիչները շրջայի երկայնքով նոսր են տեղաբաշխված և չեն ազդում C-C կապի շուրջ պտտման պտտենցիալային պատնեշի վրա, որը որոշվում է միայն հարևան օղակների հետ փոխազ-

դեցույթամբ (պոլիբրոմապրեն, նիտրիլային կաուչուկներ);

- **կարբոշոթայավոր պոլիմերները**, որոնք ունեն շոթայի երկայնքով նոսր տեղաբաշխված մեծ չափերի տեղակալիչներ (ստիրոլի և բուլթադիենի սոպոլիմերներ);
- **հետերոշոթայավոր պոլիմերներ**, մեծ թվով մեթինային խմբերով բաժանված, շոթաներում C-O-C; C-O-C=O, C-O-C=ONH խմբեր պարունակող պոլիմերներ (պարզ և բարդ եթերներ, պոլիուրետաններ):

Այն պոլիմերները, որոնց բևեռային խմբերը կամ մեծ չափերի տեղակալիչները շատ խիտ են տեղակայված շոթայի երկայնքով, բնութագրվում են ավելի մեծ կինետիկական կոշտությամբ:

Փոքր տեղակալիչների առկայությունը չի հանգեցնում կինետիկական կոշտության նվազման, սակայն եթե մի ածխածնի ատոմի մոտ առկա են երկու այդպիսի տեղակալիչներ, ապա կինետիկական կոշտությունն աճում է:

Մեծ կինետիկական կոշտությամբ են օժտված նաև ցելյուլոզի և նրա եթերների շոթաները, արոմատիկ պոլիեթերները և ցիկլեր պարունակող այլ միացություններ:

Մակրոշոթաների կինետիկական ճկունությունը գնահատվում է կինետիկական սեգմենտի արժեքով, այսինքն՝ շոթայի այն նվազագույն երկարությամբ, որն արդեն կինետիկական ճկունություն է ցուցաբերում:

Փորձը ցույց է տալիս, որ մեծ կինետիկական ճկունություն ունեցող պոլիմերները օժտված են ապակեցման ցածր ջերմաստիճանով: Մենյակային ջերմաստիճաններում դրանք կաուչուկանման նյութեր են: Միջին չափի կինետիկական ճկունություն ունեցող պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճանը 80-100°C է: Կոշտ շոթայավոր պոլիմերներն ունեն շատ բարձր ապակեցման ջերմաստիճան՝ 200°C:

Եվ այսպես, ամենաճկուն շղթայավոր պոլիմերները տարբերակվում են փոքր ջերմադինամիկական և կինետիկական սեգմենտներով, իսկ ամենակոշտ շղթայավոր պոլիմերների մոտ դրանք զգալիորեն ավելի մեծ են: Հարկ է նշել նաև, որ նման պոլիմերների մոտ ջերմադինամիկական և կինետիկական ճկունությունները զգալիորեն տարբերվում են միմյանցից. դրանք օժտված են մեծ ջերմադինամիկական և փոքր կինետիկական ճկունությամբ (պոլիստիրոլ, պոլիվինիլքլորիդ, պոլիակրիլոնիտրիլ, պոլիմեթիլմետակրիլատ և այլն):

Պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը չի ազդում նրա մակրոշղթաների ճկունության վրա, քանի որ վերջինս կախված է միայն հարևան օղակների հետ փոխազդեցությունից: Ուստի տվյալ հոմոլոգիական շարքի բոլոր պոլիմերային նմուշներն ունեն պատման միևնույն պոտենցիալային պատնեշը: Մակայն մակրոշղթայի կծկվածությունը այնքան ավելի մեծ է, որքան մեծ է պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը: Ուստի մեծ մակրոմոլեկուլներն օժտված են ավելի մեծ կինետիկական ճկունությամբ: Դա կարելի է հիմնավորել այսպիսի համեմատությամբ. ոչ երկար, բարակ մետաղական թաղանթը բավականին կոշտ է, այնինչ նույն մետաղաթաղանթի ավելի երկար կտորը միշտ ոլորվում է: Նույն վարքն ունեն նաև նման երկարություններով մակրոշղթաները, ուստի մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց՝ մակրոմոլեկուլների հնարավոր կոնֆորմացիաների թիվն աճում է:

Մակրոմոլեկուլների միջև առկա տարածական ցանցը միշտ սահմանափակում է նրանց շարժունակությունը: Եթե երկու մակրոշղթաներին բաժին է ընկնում ընդամենը մեկ կցակարում, ապա մակրոմոլեկուլներն այլևս միմյանց նկատմամբ տեղաշարժվել չեն կարող, սակայն նրանց օղակների շարժունակությունը պահպանվում է: Նոսր տարածական ցանցի առկայության դեպքում մակրոշղթաների կինետիկական ճկունությունը դեռևս պահպանվում է:

Ներմոլեկուլային և միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների վրա ջերմաստիճանը գրեթե չի ազդում: Փոխազդեցության միակ տեսակը, որը ջերմաստիճանից կախվածություն է ցուցաբերում, դիպոլ-դիպոլ

կամ կողմնորոշիչ փոխազդեցությունն է: Ուստի ջերմաստիճանի փոփոխությունը չի ազդում պտտման պոտենցիալային պատնեշի արժեքի վրա: Մակայն ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց՝ աճում է մոլեկուլի կինետիկ էներգիան, և պոտենցիալային պատնեշը հաղթահարելու մեծ հնարավորություն է առաջանում:

ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

- 1. Մակրոմոլեկուլների կոնֆիգուրացիան և կոնֆորմացիան: Սահմանել և մեկնաբանել դրանց վարքը:*
- 2. Հիմնավորեք մակրոմոլեկուլների ձկունության գոյությունը: Ինչո՞ւ իրական մակրոշղթան առավելագույն ձկունություն չունի, ազատ համակցված չէ:*
- 3. Մեկնաբանեք, թե ինչո՞ւ են ջերմաստիճանից կախված փոխվում մակրոմոլեկուլների կոնֆորմացիաները:*
- 4. Թվարկել և մեկնաբանել մակրոմոլեկուլների հիմնական կոնֆորմացիաները:*
- 5. Մակրոմոլեկուլների ներքին պտույտը: Պտտման պոտենցիալային արգելք: Ներկայացնել գրաֆիկորեն և մեկնաբանել:*
- 6. Պտտական իզոմերիա: Յիս-, տրանս-, գոշ- իզոմերներ: Ներկայացնել և մեկնաբանել գրաֆիկորեն:*
- 7. Կոնախքի-, դիրքի- իզոմերիաներ: Տառտոմերիա, օպտիկական իզոմերիա:*
- 8. Իզոմերներ: Սահմանումը: Յիս- տրանս- իզոմերներ: Մեկնաբանել օրինակով:*
- 9. Իզոտակտիկ, սինդիոտակտիկ և ատակտիկ պոլիմերներ: Մեկնաբանել օրինակներով:*
- 10. Մակրոշղթայի սեզմենտներ: Դրանք որպես մակրոշղթայի ձկունության չափանիշ:*
- 11. Մոտ և հեռու կարգի փոխազդեցությունները մակրոմոլեկուլներում:*

12. Ներկայացրեք և մեկնաբանեք մի քանի հանրաճանաչ պոլիմերների կառուցվածքային բանաձևերը: Համեմատեք և հիմնավորեք դրանց ձկունությունները:
13. Ջերմադինամիկական ձկունություն: Սահմանել և մեկնաբանել առաջացման մեխանիզմը:
14. Կինետիկական ձկունություն: Սահմանել և մեկնաբանել առաջացման մեխանիզմը:

**ԳԼՈՒԽ 4. ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻՈՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՋԵՐՄԱԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՎԱՐՔԸ
ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ**

Պոլիմերների հետազոտման նպատակով վիճակագրական մեթոդը կիրառելիս օգտվում են *ազատ մակրոմոլեկուլ* հասկացությունից: Դա արտաքին դեֆորմացնող ուժերի ազդեցությունից զերծ օբյեկտ է: Նման իրավիճակում են, օրինակ, արտաքին ուժային դաշտերի ազդեցությունից մեկուսացված պոլիմերային լուծույթները: Մակրոմոլեկուլի վիճակը բնորոշելու համար էական է նրա այն կառուցվածքային միավորի ընտրությունը, որի նկատմամբ կիրառվելու է վիճակագրական մեթոդը: Այն հանգամանքը, որ մակրոշղթայի հարևան օղակների միջև հարաբերակցությունն արագորեն նվազում է շղթայի երկայնքով նրանց միջև հեռավորության աճին զուգընթաց, հիմք տվեց իրական մակրոշղթաները փոխարինել մոդելային մակրոշղթաներով, որոնք բաղկացած են միատեսակ ուղղագիծ սեգմենտներից: Դրանցից յուրաքանչյուրը պարունակում է իրական շղթայի որոշակի թվով սեգմենտներ, սակայն կարող է կողմնորոշվել իր հարևան սեգմենտներից միանգամայն անկախ:

Այսպիսով՝ իրական մակրոշղթաների մոնոմերային օղակների միջև առկա որոշակի հարաբերակցությունը մոդելային մակրոշղթայում փոխարինվում է միմյանցից միանգամայն անկախ սեգմենտներով: Այսինքն՝ սեգմենտներում առկա մոնոմերային օղակների միջև հարաբերակցություն կա, իսկ սեգմենտների միջև՝ ոչ: Նման մոդելային մակրոշղթան կոչվում է *ազատ համակցված շղթա*: Բնականաբար, սեգմենտների չափերը և մեծությունները կամայական չեն, այլ որոշվում են որոշակի օրինաչափություններով: Միմյանց հետ չփոխազդող սեգմենտներից բաղկացած ազատ համակցված շղթայի մոդելը միանգամայն հարմար օբյեկտ է վիճակագրական մեթոդի կիրառման համար:

Առաջիկայում քննարկելու ենք մակրոմոլեկուլների վարքը լուծույթներում:

Լուծույթ համակարգի բաղադրիչներից մեկի՝ մի այլ բաղադրիչում բաշխման մասնավոր դեպքն է: Երկու և ավելի փուլերից բաղկացած համակարգերը, որոնցում փուլերից մեկը գտնվում է խիստ մանրացված (դիսպերսված) վիճակում, կոչվում են **դիսպերս համակարգեր**: Դիսպերսված փուլը կարող է գոյատևել մանրագույն պինդ մասնիկների, հեղուկի կաթիլների կամ գազի բշտիկների ձևով:

Սուսպենզիաներ կոչվում են այն դիսպերս համակարգերը, որոնք 0,1 մմ-ից ոչ ավելի չափերով պինդ մասնիկների կախույթներ են հեղուկում (օրինակ՝ կավիճի կամ կրի փոշին՝ ջրում):

Էմուլսիաներ կոչվում են այն դիսպերս համակարգերը, որոնք մի հեղուկի փոքրագույն կաթիլների կախույթներ են մյուս հեղուկում, որում չեն լուծվում (օրինակ՝ կաթը յուղի փոքրագույն կաթիլների դիսպերսիան է ջրային միջավայրում):

Աերոզոլներ են կոչվում պինդ մասնիկների կամ հեղուկի կաթիլների կախույթները գազային միջավայրերում (օրինակ՝ մառախուղը, փոշին և այլն):

Դիսպերս համակարգի տարատեսակներ են նաև լուծույթները:

Լուծույթ անվանում են երկու կամ ավելի բաղադրիչներից բաղկացած համակարգերին, որոնցում բաղադրիչներից մեկը՝ լուծվող նյութը, մյուսում՝ լուծիչում, մասնատված է մոլեկուլների, ատոմների կամ իոնների տեսքով: Լուծույթների հիմնական տարբերությունը այլ դիսպերս համակարգերից այն է, որ ի տարբերություն այլ դիսպերս համակարգերի, որոնք հետերոգեն են, լուծույթները հոմոգեն են:

Բավականին երկար ժամանակ բարձրամոլեկուլային միացույթ-յունների լուծույթներին վերագրվում էր կոլոիդային բնույթ:

Կոլոիդ համակարգերը ունեն կենցաղային, արդյունաբերական, գյուղատնտեսական և դեղագործական մեծ կիրառություն: Մենդի գրեթե բոլոր տեսակները, ինչպես նաև ճարպերը, սպիտակուցները, բարդ ածխաջրերը օրգանիզմում կոլոիդային վիճակում են: Կենդանի օրգանիզմների բաղադրիչ մասերը՝ արյունն ու մյուս հեղուկները, մկանային հյուսվածքները նույնպես կոլոիդներ են: Դրանք մեծ մասամբ թափանցիկ են և արտաքինից չեն տարբերվում իսկական լուծույթներից՝ միջանկյալ դիրք են գրավում իսկական լուծույթների և դիսպերս համակարգերի միջև: Այստեղ մասնիկների չափերը մեծ են 1 նմ-ից, սակայն փոքր են 100 նմ-ից, երբեմն կարող են հասնել 200, անգամ՝ 500 նմ-ի:

Մինչև 1930 թվականը համարվում էր, որ պոլիմերային լուծույթները մոլեկուլների ագրեգատներ են հեղուկում, այսինքն՝ դրանց վերագրվում էր կոլոիդային բնույթ: Շտաուդինգերն առաջինն էր, որ 1930 թվականին մեկնաբանեց, որ պոլիմերային լուծույթներում բարձրամոլեկուլային միացությունները դիսպերսվում են մինչև մակրոմոլեկուլների, այսինքն՝ պոլիմերային նյութերի լուծույթները իսկական լուծույթներ են: Վերհիշենք, որ իսկական լուծույթներ են կոչվում այն դիսպերս համակարգերը, որոնցում լուծվող նյութը լուծիչում դիսպերսվում է մինչև մոլեկուլների, ատոմների կամ իոնների:

Բարձրամոլեկուլային միացությունների լուծույթների, ինչպես նաև կոլոիդ համակարգերի համար բնորոշ է այն, որ նրանց դիֆուզիայի, օսմոտիկ ճնշման, սառեցման և եռման ջերմաստիճանները էականորեն փոքր են ցածրամոլեկուլային լուծույթների համանման բնութագրիչների համեմատ: Իսկ դրանց լուսացրման ինտենսիվությունը մի քանի կարգով բարձր է ցածրամոլեկուլային նյութերի լուծույթների համեմատ:

Հարկ է նշել, որ բարձրամոլեկուլային միացությունների լուծույթները օժտված են յուրահատուկ, իրենց միայն բնորոշ հատկություններով, որոնցից ամենակարևորն են նրանց հսկայական մածուցիկությունը և լուծմանը նախորդող ուռեցման փուլը:

Բարձրամոլեկուլային միացությունների լուծույթների կոնցենտրացիան սովորաբար արտահայտում են զանգվածային, ծավալային բաժիններով կամ լուծված նյութի տոկոսով, ինչպես նաև պոլիմերի գրամների քանակով 100 մլ լուծույթում:

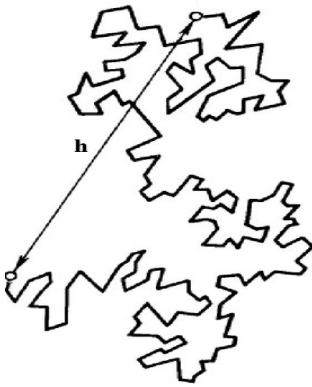
4.1. Մակրոմոլեկուլների չափերը

Մակրոմոլեկուլը բնութագրվում է բաղադրիչ ատոմների որոշակի տարածական դասավորությամբ: Այն ամրագրված չէ, ջերմային շարժման ընթացքում անընդհատ փոփոխվում է, քանի որ գոյություն ունի պտտական իզոմերիայի հնարավորություն. մոնոմերային օղակներն ի վիճակի են գրեթե ազատորեն պտտվել նրանց միմյանց միացնող պարզ կապերի շուրջը: Արդյունքում մակրոմոլեկուլի ձևն անընդհատ փոփոխվում է: Ճկուն, գծային մակրոմոլեկուլը կարող է ընդունել գանազան կոնֆորմացիաներ: Դրանք արտացոլվում են գործնականում չափվող այնպիսի մեծությունների մեջ, ինչպիսին են՝ *միջին քառակուսային հեռավորությունը մակրոմոլեկուլների ծայրերի միջև* կամ *իներցիայի շառավիղի միջին քառակուսային արժեքները* (տե՛ս 4.1, 4.2 նկարները):

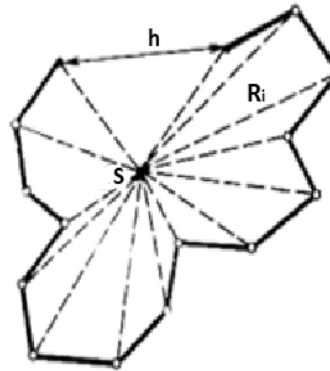
Դրանցից առաջինն օգտագործվում է գծային կառուցվածքով, իսկ երկրորդը՝ ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների չափերը գնահատելու համար, քանի որ այս դեպքում մակրոմոլեկուլների կողմնային ճյուղավորումների առկայությունը հնարավորություն չի տալիս ամրագրելու, թե հատկապես որ ծայրերի միջև առկա հեռավորության մասին է խոսքը: *Իներցիայի շառավիղը* մակրոմոլեկուլի ծանրության կենտրոնից՝ նրա բաղադրիչ ատոմների ունեցած հեռավորությունների միջին քառակուսային արժեքն է:

Բնականաբար, մակրոշղթաների բաղադրիչ ատոմների ջերմային շարժման արդյունքում, որը դրսևորվում է վալենտային կապերի ուղղությունների շուրջ պտույտների հետևանքով, մակրոշղթաները կու-

նենան նկատելի կծկվածություն: Նման կծիկանման մակրոմոլեկուլները կնկարագրվեն կոնֆորմացիաների որոշակի հանրույթով, որոնցից յուրաքանչյուրը առանձին-առանձին նկարագրել անհնարին է նրանց հսկայական թվի պատճառով: Մյուս կողմից՝ հենց այդ հանգամանքն է խնդրին վիճակագրական բնույթով օժտում, որի արդյունքում հնարավոր է լինում որոշել մակրոմոլեկուլների այնպիսի միջինացված բնութագրեր, ինչպիսիք են նրանց ձևը, չափերը ուռեցման աստիճանը և այլն:



4.1. Մակրոմոլեկուլների ծայր-ծայր հեռավորությունների վերաբերյալ



4.2. Մակրոմոլեկուլների իներցիայի շառավիղների վերաբերյալ

Այսպիսով՝ մակրոմոլեկուլի կոնֆիգուրացիայի փոփոխություն (տարբեր բնույթի ֆունկցիոնալ խմբերի հաջորդականության փոփոխություն, կողմնային խմբերի կողմնորոշման փոփոխություն և այլն) հնարավոր է միայն քիմիական կապերի խզման դեպքում: Միննույն ժամանակ, ներքին ջերմային շարժման առկայության և հարևան ատոմային խմբավորումների փոխազդեցության հետևանքով, շղթայական մակրոմոլեկուլը և նրա տարրերը կարող են տարածության մեջ

գրավել տարաբնույթ դիրքեր, առանց քիմիական կապերի և վալենտա-
լին անկյունների փոփոխության:

Տարաբնույթ տարածական կոնֆորմացիաներն իրենց արտացո-
լումն են գտնում այնպիսի մեծություններում, ինչպիսիք են մակրո-
մոլեկուլների միջին չափերը լուծույթներում, նրանց իներցիայի շառա-
վիղները, օպտիկական անիզոտրոպիան, դիպոլային մոմենտների
արժեքները և այլն:

Մակրոմոլեկուլի յուրաքանչյուր կոնֆորմացիա ունի իր չափերը:
Մակրոմոլեկուլների չափերն առաջին անգամ հաշվարկվել են ազատ
համակցված շղթայի համար, որը ջերմային շարժման ազդեցության
տակ դառնում է կծիկաձև:

Համանման հաշվարկներ կարելի է իրականացնել նաև ամրա-
գրված վալենտային անկյուններով մակրոշղթաների համար՝ փոխա-
րինելով այն ազատ համակցված շղթայով: Դրա հիմնավորումը հետև-
յալն է: Ազատ համակցված շղթայում յուրաքանչյուր օղակի դիրքը
կախված չէ իր նախորդի դիրքից, այսինքն՝ բացակայում է հարաբե-
րակցությունը օղակների դասավորությունների միջև: Իրական մակ-
րոշղթայում բաղադրիչ օղակների դիրքերը տարածության մեջ փոխ-
շաղկապված են: Մակայն շղթայի բավականաչափ մեծ երկարության
դեպքում ևս օղակների տարածական ուղղվածությունների միջև
հարաբերակցությունը բացակայում է: Եթե նման օղակները գծերով
միացնենք միմյանց, ապա այդ գծերի ուղղությունները ևս անկախ են
լինում: Դա թույլ է տալիս իրական n հատ / երկարությամբ մոնոմե-
րային օղակներից բաղկացած շղթան բաժանել յուրաքանչյուրը A
երկարությամբ N հատ անկախ վիճակագրական տարրերով (սեգ-
մենտներով) մասերի (նկ. 3.8):

Վիճակագրական տարրը կամ շղթայի A երկարությամբ հատվածը,
որի դիրքը կախված չէ հարևան հատվածների դիրքից, մենք անվանել
ենք թերմոդինամիկական կամ **Կունի սեգմենտ**:

Յուրաքնչուր սեգմենտ բաղկացած է s հատ մոնոմերային օղակներից, ուստի սեգմենտների N թիվը պոլիմերման P աստիճանի հետ կապված է հետևյալ առնչությամբ՝

$$N = \frac{P}{s}$$

Առանց վալենտային անկյունների աղճատման առավելագույնս ձգված շղթայի երկարությունը կոչվում է շղթայի **կոնտուրային կամ հիդրոդինամիկական** երկարություն (L): Այն սեգմենտի A երկարության հետ կապված է հետևյալ առնչությամբ՝

$$L = AN :$$

Մակրոշղթաները սովորաբար σ պարզ կապերով միմյանց հետ կապված ատոմային շղթաներ են: Կարբոշղթայավոր պոլիմերների դեպքում դրանք միևնույն I երկարությամբ θ վալենտային անկյամբ միմյանց հետ կապված $C-C$ կապերի հաջորդականություններ են: Օրինակ՝ պարզագույն կարբոշղթայավոր պոլիմերի՝ պոլիէթիլենի կառուցվածքը հետյալն է՝



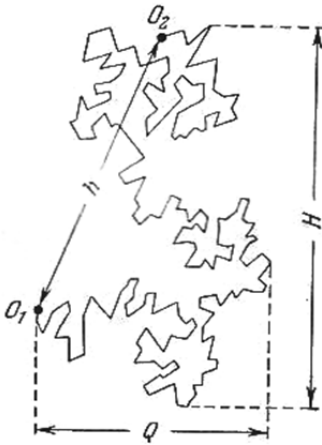
Շղթայի բազմաթիվ բաղադրիչ տարրերի առկայության պատճառով, նրա տարրերի միկրոբրտունյան շարժման հետևանքով գոյանում են բազմաթիվ կոնֆորմացիաներ, ինչպես դա ցուցադրված է 3.9 նկարում. եթե առաջին $C-C$ կապն ուղղված է Z առանցքի ուղղությամբ, ապա հաջորդյն արդեն ուղղված է $2(\pi - \delta)$ անկյունով բուրգի ցանկացած ծնիչով, 3-րդն ավելի է շեղվում Z առանցքի ուղղությունից, իսկ հաջորդ կապերի ուղղությունները գործնականում կախված չեն 1-ին կապի ուղղությունից: Այս դիտարկումները ցույց են տալիս, որ մակրոշղթաները գործնականում կծիկանման մակրոմոլեկուլներ են, որոնց կոնֆորմացիաների բազմազանությունը անհնարին է դարձնում

նրանցից յուրաքանչյուրի նկարագրությունը: Սակայն այդ հանգամանքը հնարավորություն է ընձեռում համակարգը դիտարկելու որպես վիճակագրական և դրանց հետազոտման համար օգտվելու վիճակագրական ֆիզիկայի օրենքներից:

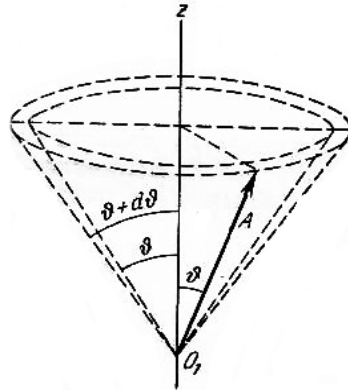
Այժմ մենք համառոտակի կքննարկենք գծային մակրոշղթաների վիճակագրական տեսությունը:

4.2. Միջին հեռավորությունը ազատ համակցված շղթայի ծայրերի միջև: Բաշխման ֆունկցիա [20]

Դիտարկենք A երկարությամբ N սեգմենտներից բաղկացած ազատ համակցված շղթա (Նկ. 4.3):



4.3. Ազատ համակցված շղթա



4.4. Ընտրված ուղղության վրա շղթայի սեգմենտի պրոյեկցիայի միջին արժեքի հաշվարկի վերաբերյալ

Նման շղթայի կոնֆորմացիան հարմար է գնահատել նրա O_1 սկիզբը O_2 վերջին միացնող h վեկտորով: Եթե շղթայի O_1 սկիզբը համադրենք xyz կոորդինատական համակարգի կամայականորեն ուղղված Z առանցքի հետ, ապա Z առանցքի վրա A -ի $\overline{A_z}$ պրեկցիան կհաշվարկենք հետևյալ կերպ (նկար 4.4): A_z -ի մի սեգմենտի պրոյեկցիան կլինի՝ $A \cos \theta$: $\overline{A_z}$ -ի արժեքն ստանալու համար անհրաժեշտ է գումարել դրանց արժեքները՝ հաշվի առնելով այդ սեգմենտի՝ Z առանցքի հետ կազմած այս կամ այն θ անկյան գոյացման հավանականությունը:

Հավանականությունն այն բանի, որ տվյալ միանգամայն կամայականորեն ուղղորդված սեգմենտը Z առանցքի հետ կկազմի θ -ից՝ $\theta + d\theta$ միջակայքում ընկած անկյուն, համեմատական է համապատասխան $2\pi \sin\theta d\theta$ մարմնային անկյանը, այն դեպքում, երբ մարմնային անկյան լրիվ արժեքը (այսինքն՝ բոլոր ուղղությունները) հավասար է 4π -ի: Այսպիսով՝

$$\overline{A_z} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi 2\pi A \cos \theta \sin \theta d\theta = 0 :$$

Ստացված արժեքը հետևանք է այն բանի, որ ցանկացած սեգմենտի կողմնորոշման հավանականությունը Z առանցքի դրական կամ բացասական ուղղությամբ նույնն է:

Այլ արդյունք է ստացվում Z առանցքի վրա A -ի պրոյեկցիայի քառակուսու արժեքը հաշվարկելիս՝

$$\overline{A_z^2} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi 2\pi (A \cos \theta)^2 \sin \theta d\theta = \frac{A^2}{3} : \quad (4.2.1)$$

Նույն կերպ՝

$$\overline{A_x^2} = \overline{A_y^2} = \frac{A^2}{3} :$$

$\overline{A_x^2} - n$, $\overline{A_y^2} - n$, և $\overline{A_z^2} - n$ արժեքները տարբեր են զրոյից, քանի որ պրոյեկցիայի քառակուսու համար էական չէ, թե տվյալ սեգմենտի պրոյեկցիան տվյալ առանցքի վրա դրական է, թե՞ բացասական:

h -ի պրոյեկցիան Z առանցքի վրա նշանակենք Z -ով: Z -ի արժեքը համեմատական է շրթայի սեգմենտի N_1 դրական և N_2 բացասական կողմնորոշումների թվին՝

$$Z = (\overline{A_z^2})^{1/2} (N_1 - N_2): \quad (4.2.2)$$

Z -ի ամենահավանական արժեքը որոշելու համար հարկավոր է արտահայտություն կազմել շրթայի տվյալ կոնֆորմացիայի համար, որը համապատասխանում է N_1 և $N_2 = N - N_1$ թվերին: Այդ $W(N_1)$ հավանականությունը համեմատական է այն ձևերի թվին, որոնցով կարող է իրականանալ տվյալ կոնֆորմացիան:

$$W(N_1) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}, \quad (4.2.3)$$

եթե հաշվի առնենք, որ N սեգմենտներից յուրաքանչյուրի դրական կամ բացասական կողմնորոշվելու հավանականությունը $1/2$ է, և սեգմենտների $N!$ տեղափոխություններից հարկավոր է հանել միայն դրական, կամ միայն բացասական կողմնորոշված սեգմենտների թիվը:

Հավանականության առավելագույն $W(N_1)$ արժեքին համապատասխանող N_1 -ի արժեքը ստանում են (4.2.3)-ից՝ զրոյի հավասարեցնելով $\frac{\partial \ln W(N_1)}{\partial N_1}$ ածանցյալը և օգտվելով Ստիռլինգի բանաձևից՝

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi N \approx N \ln N - N \quad (4.2.4)$$

Այդ դեպքում՝

$$\frac{\partial \ln W(N_1)}{\partial N_1} = \ln(N - N_1) - \ln N_1 = 0,$$

որտեղից՝

$$N_1 = N_2 = N/2:$$

Ինչպես գիտենք, այդ պայմանին համապատասխանում է $Z=0$: Z -ի պրոյեկցիայի բաշխումն ստանալու համար նախ ենթադրենք, որ N_1 -ը և N_2 -ը քիչ են տարբերվում $N/2$ -ից՝

$$N_1 = N/2 + \alpha,$$

$$N_2 = N/2 - \alpha,$$

որտեղ $\alpha \ll N$, իսկ (4.2.5)

$$Z = (\overline{A_z^2})^{1/2} (N_1 - N_2) = 2\alpha ((\overline{A_z^2})^{1/2}): \quad (4.2.6)$$

$N_1 - N_2 = 2\alpha$ -ով կոնֆորմացիայի հավանականության համար ունենք՝

$$W_\alpha = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \alpha\right)! \left(\frac{N}{2} - \alpha\right)!}: \quad (4.2.7)$$

Անտեսելով $(\alpha)^2/N^2$ և ավելի բարձր կարգի անդամները և օգտագործելով (4.2.4)-ը՝ կստանանք՝

$$W_\alpha = B - \frac{2\alpha^2}{N},$$

որտեղ B -ն α չպարունակող անդամների գումարն է, որտեղից՝

$$W_n = B' e^{-2\alpha_2/N}: \quad (4.2.8)$$

B' հաստատունը որոշվում է նորմավորման պայմանից՝

$$\int_{-\frac{1}{2}|N_1-N_2|}^{+\frac{1}{2}|N_1-N_2|} W_\alpha d\alpha = 1 : \quad (4.2.9)$$

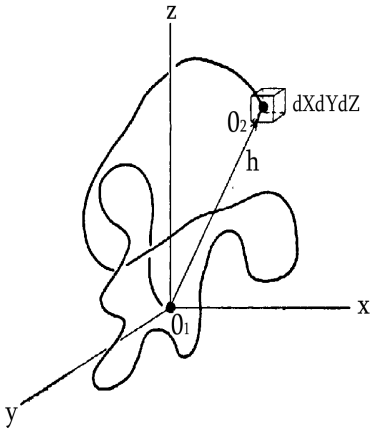
Օգտվելով այն հանգամանքից, որ α -ի աճին զուգընթաց W_α ֆունկցիան արագորեն նվազում է, կարելի է ինտեգրման սահմաններն ընդլայնել մինչև $\pm\infty$: Այդ դեպքում՝

$$B' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\alpha^2/N} d\alpha = 1,$$

(սա Պուասսոնի ինտեգրալներից մեկն է՝ $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dX = (\pi/\alpha)^{1/2}$)

որտեղից՝

$$B' = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\alpha^2/N} d\alpha \right]^{-1} = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} : \quad (4.2.10)$$



4.5. Ազատ համակցված շղթայի h վեկտորի արժեքի բաշխման ֆունկցիայի արտաձման վերաբերյալ

Այսպիսով՝ α -ից $\alpha + d\alpha$ սահմաններում արժեքներ ունեցող α պարամետրով կոնֆորմացիայի հավանականությունը կլինի՝

$$W_\alpha d\alpha = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} e^{-3Z_2/2NA^2} dZ : \quad (4.2.11)$$

Հաշվի առնելով (4.2.1)–ը և (4.2.6)–ը՝ կգտնենք հավանականությունն այն բանի, որ շղթայի ծայրակետը Z առանցքի ուղղությամբ կունենա $Z, Z+dZ$ սահմաններում գտնվող կոորդինատներ:

$$W_z dZ = \left(\frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{1/2} e^{-3Z^2/2NA^2} dZ : \quad (4.2.12)$$

W_α ֆունկցիան, եթե այն ընտրված է այնպես, որ $W_\alpha d\alpha$ արտադրյալը հավասար է այն բանի հավանականությանը, որ որոշ α փոփոխականի արժեքն ընկած է α -ից մինչև $\alpha + d\alpha$ միջակայքում, անվանում են α մեծության **բաշխման դիֆերենցիալ ֆունկցիա** կամ α -ի տվյալ արժեքի որոշման **բաշխման ֆունկցիայի խտություն**: Այդ սահմանմանը համաձայն W_Z ֆունկցիան կանվանենք շղթայի Z ծայրակետի բաշխման ֆունկցիա:

Նման եղանակով որոշում են նաև շղթայի ծայրակետի X և Y կոորդինատները՝

$$W_X = \left(\frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{1/2} e^{-3X^2/2NA^2} , \quad (4.2.13)$$

$$W_Y = \left(\frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{1/2} e^{-3Y^2/2NA^2} : \quad (4.2.14)$$

Ինչպես գիտենք, հավանականությունների բազմապատկման թեորեմի համաձայն, միմյանցից անկախ պատահարիների միաժամանակյա իրականացման հավանականությունը հավասար է պատահարներից յուրաքանչյուրի իրականացման հավանականությունների արտադրյալին: Ուստի XYZ կետի $dXdYdZ$ շրջակայքում գտնվող ծավալի մեջ շղթայի ծայրակետի ընկնելու հավանականությունը կլինի (նկար 4.5)՝

$$W_\tau d\tau = \left(\frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{3/2} e^{-3h^2/2NA^2} d\tau, \quad (4.2.15)$$

որտեղ՝

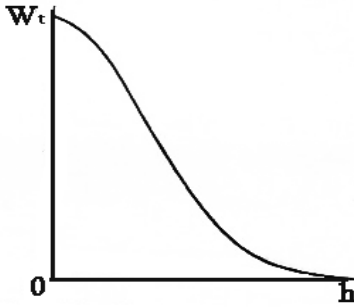
$$h^2 = X^2 + Y^2 + Z^2 :$$

n մոլեկուլ պարունակող մոլեկուլային համակարգի համար $W_\tau d\tau$ հավանականությունը հավասար է այն մոլեկուլների dn/n թվին, որոնց ծայրակետն ընկնում է $d\tau$ ծավալային տարրի մեջ, եթե բոլոր շղթաների սկզբնակետերն ամրացված են O , կետում (նկար 4.5):

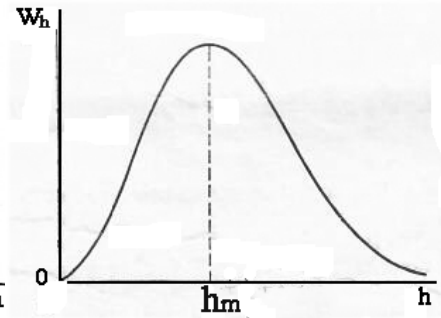
W_τ բաշխման ֆունկցիան պատկերված է 4.6 նկարում: Ինչպես տեսնում ենք, ամենամեծ հավանականություն ունի $h=0$ դեպքը, երբ շղթայի սկիզբը և վերջը համընկնում են: Դա \vec{h} վեկտորի համար եռաչափ տարածության բոլոր երեք ուղղությունների հավասար հավանականության հետևանքն է:

Խնդրի այլ դրվածքի դեպքում ստացվում է միանգամայն այլ արդյունք, ինչպիսի՞ն է \vec{h} վեկտորի թվային արժեքը h -ի հավասար լինելու հավանականությունը՝ անկախ այդ վեկտորի տարածական ուղղվածությունից, այսինքն՝ անկախ տարածության մեջ մակրոմոլեկուլի ծայրի դիրքից: Այդ հավանականությունը համեմատական է W_α բաշխման ֆունկցիայի և $4\pi h^2 dh$ գնդային շերտի ծավալի արտադրյալին: Այսինքն՝

$$W_h = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2NA^2} \right)^{3/2} e^{-3h^2/2NA^2} h^2 : \quad (4.2.16)$$



4.6. W_t բաշխման
ֆունկցիան



4.7. W_h բաշխման
ֆունկցիան

$W_h dh$ արտադրյալը հավասար է մոլեկուլների այն dn/n թվին, որոնց \bar{h} վեկտորի երկարությունն ընկած է h , $h + dh$ միջակայքում: W_h բաշխման ֆունկցիայի գրաֆիկը պատկերված է 4.7 նկարում: Ինչպես տեսնում ենք, այն գաուսյան բաշխում է, ուստի մակրո-շղթաները, որոնց համար ճիշտ է այդ բաշխումը, կոչվում են **գաուսյան շղթաներ** կամ **կծիկներ**:

Ի տարբերություն W_α ֆունկցիայի՝ W_h ֆունկցիան ունի առավելագույն արժեք \bar{h} -ի գրոյից տարբեր արժեքի դեպքում: Այդ արժեքը համապատասխանում է \bar{h} -ի ամենահավանական արժեքին, որը մենք կնշանակենք h_m -ով: Այն գտնելու համար հարկավոր է 0 -ի հավասարեցնել $\frac{dW_h}{dh}$ ածանցյալը՝

$$\frac{dW_h}{dh} = 2h_m e^{-3h_m^2/2NA^2} - \frac{2h_m}{\frac{2}{3}NA^2} e^{-3h_m^2/2NA^2} h_m^2 = 0,$$

որտեղից՝

$$h_m^2 = \frac{2}{3} NA^2 : \quad (4.2.17)$$

Այժմ ակնհայտ է դառնում W_h բաշխման ֆունկցիայի աստիճանացույցի իմաստը. այն h -ի հարաբերությունն է իր ամենահավանական արժեքին:

Այսպիսով՝ մակրոմոլեկուլների բաշխման ֆունկցիան, ըստ իրենց ծայրերի միջև եղած հեռավորության, կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ՝

$$W_h = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{h_m^3} e^{-h^2/h_m^2} h^2 : \quad (4.2.18)$$

Այժմ W_h ֆունկցիայի օգնությամբ հաշվենք h -ի \bar{h} միջին և $(\bar{h}^2)^{1/2}$ միջին քառակուսային արժեքները: Եթե n -ը մոլեկուլների ընդհանուր թիվն է, ապա h , $h + dh$ միջակայքում ընկած չափեր ունեցող մոլեկուլների բաժինը կլինի՝ $\frac{dn}{n} = W_h dh$: Հաշվի առնելով (4.2.18)-ը և (4.2.17)-ը՝ կարող ենք գրել՝

$$\bar{h} = \frac{1}{n} \int_0^{\pi} h dn = \int_0^{\infty} h W_h dh = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} h W_h dh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} h_m :$$

Նույն ձևով՝

$$\bar{h}^2 = \frac{1}{n} \int_0^{\pi} h^2 dn = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} h^2 W_h dh = \frac{3}{2} h_m^2 :$$

(Օգտագործվել են Պուասսոնի կենտ և զույգ ինտեգրալները):

Այսպիսով, վերջնականորեն ստանում ենք՝

$$\bar{h} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} h_m = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} NA^2, \quad (4.2.19)$$

$$\overline{h}^2 = \frac{3}{2} h_m^2 = NA^2; \quad \left(\overline{h}^2\right)^{1/2} = N^{1/2} A: \quad (4.2.20)$$

Համեմատելով (4.2.17)-ը, (4.2.19)-ը և (4.2.20)-ը՝ տեսնում ենք, որ մակրոշրթանների ծայր-ծայր հեռավորությունների միջին քառակուսային և ամենահավանական արժեքները փոքր ինչ տարբերվում են միմյանցից: Ի դեպ, ակնհայտորեն դրանք բոլորը հակադարձ համեմատական են իրենց սեգմենտների թվի քառակուսի արմատին:

4.3. Շրթայական մոլեկուլների վիճակագրական սեգմենտի մեծությունը[20]

Ինչպես գիտենք, իրական մակրոշրթաներում վալենտային անկյունները միանգամայն ամրագրված են: Շրթայի օղակների պտույտը հարևան օղակների ուղղությունների շուրջ ևս բացարձակ ազատ չէ: Ուստի հարց է ծագում, թե ինչ ճշտությամբ է ազատ համակցված շրթայի համար մեր ստացած (4.2.15) բաշխման ֆունկցիան կիրառելի իրական մակրոշրթանների համար:

Դարձյալ քննարկենք կարբոշրթայավոր պոլիմերներ, որոնք l երկարությամբ $C - C$ կապերի հաջորդականություններ են: Նման մակրոշրթայում բոլոր օղակների N թիվը հավասար է պոլիմերման աստիճանի և մոնոմերային օղակներում առկա կապերի թվի արտադրյալին: Նախ կապերի միջև առկա θ վալենտային անկյունները համարենք ամրագրված, իսկ օղակների պտույտը՝ միանգամայն ազատ: Համապատասխան հաշվարկները ցույց են տալիս [V. Benatzki, Z. Phys. 6, 730 (1905)], որ շրթանների ծայր-ծայր հեռավորությունների միջին քառակուսային արժեքները նման մակրոշրթայում կլինեն՝

$$\overline{h}^2 = Nl^2 \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \quad (4.3.1)$$

Քանի որ \overline{h}^2 -ն համեմատական է շրթայի օղակների թվին, ապա A վիճակագրական սեգմենտի արժեքի համապատասխան ընտրությո-

յան դեպքում ամրագրված վալենտային անկյուններով շղթայի համար ուժի մեջ է մտնում (4.2.15) բաշխումը:

Տեսնենք, թե ինչպես պետք է իրական մակրոշղթան վերածել վիճակագրական սեգմենտների: Վիճակագրական սեգմենտի մեջ մտնող մոնոմերային օղակների m թիվը պետք է լինի այնքան, որ սեգմենտները ի վիճակի լինեն կամայականորեն կողմնաշոշուկել մեկը մյուսի նկատմամբ, և բացի այդ, հնարավոր լինի նրանց նկատմամբ կիրառել վիճակագրական մեթոդները: Ըստ Կունի անհրաժեշտ է նաև, որ մոդելավորվող ազատ համակցված շղթայի NA լրիվ երկարությունը հավասար լինի իրական մակրոշղթայի կոնտուրային երկարությանը՝

$$L = Nl \sin \theta/2 : \quad (4.3.2)$$

Նման պայմանների դեպքում A -ի համար ունենք երկու առնչություններ՝

$$AN = L, \quad (4.3.3)$$

$$\bar{h}^2 = A^2 N, \quad (4.3.4)$$

որից հետևում է, որ

$$A = \frac{\bar{h}^2}{L} : \quad (4.3.5)$$

Դրանով իսկ միարժեքորեն որոշվում է մակրոշղթայի վիճակագրական սեգմենտի արժեքը:

Հարկ է նշել, որ (4.3.3, 4.3.4) և (4.3.5) բանաձևերը միանգամայն նույն իմաստն ունեն ցանկացած գաուսյան շղթայի համար՝ անկախ նրանց քիմիական կառուցվածքից: Մասնավորապես, ամրագրված վալենտային անկյուններով և օղակների ազատ պտույտով կարբոշղթայավոր պոլիմերների համար (4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.3.4)-ից հետևում է, որ՝

$$A = \frac{l}{\sin \theta/2} \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} : \quad (4.3.6)$$

Ածխաջրածնային շղթաների համար, որտեղ վալենտային անկյունը $109,5^\circ$ է ($\cos \theta = -0,333$; $\sin \theta/2 = 0,816$), $A = 2,45l$:

Իրական մակրոշրջան ազատ համակցված շրթայից տարբերվում է նաև հարևան կապերի նկատմամբ նրա ազատ պտույտի հնարավորության բացակայությամբ: Իրականում առկա է միայն արգելակված պտույտի հնարավորություն: Այդ ամենի արդյունքում աճում է վիճակագրական սեգմենտի երկարությունը: Ըստ համապատասխան հաշվարկների [D. Vorlander u. a., Z. Physik. Chem. 118, 1(1925), A152, 47(1931); G. Paldhikar, Philos. Mag. 21, 1125 (1936)] դրանց համար՝

$$\overline{h^2} = Nl^2 \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \frac{1 + \overline{\cos\varphi}}{1 - \sin\varphi}, \quad (4.3.7)$$

որտեղ $\overline{\cos\varphi}$ -ն շրթայի օղակի φ պտտման անկյան կոսինուսի միջին արժեքն է: Այսպիսով, ազատ պտույտի բացակայության դեպքում՝

$$A = \frac{l}{\sin\theta/2} \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \frac{1 + \overline{\cos\varphi}}{1 - \sin\varphi}. \quad (4.3.8)$$

Այսպիսով՝ ներքին պտույտի արգելակված լինելու հանգամանքը, ինչպես նաև վալենտային կապերի երկարության արժեքները, որոշում են սեգմենտի արժեքը՝ չփոխելով դրանց բաշխման բնույթը, որը շարունակվում է մնալ գառույան:

Սովորաբար l -ի և θ -ի արժեքները հայտնի են լինում ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության տվյալներից:

Այսպիսով՝ մակրոկծիկների չափերը և միջին մոլեկուլային զանգվածը որևէ եղանակով, ասենք՝ լուսացրման եղանակով, որոշելուց հետո հեշտ է հաշվել $\overline{\cos\varphi}$ -ն կամ A -ն և գաղափար կազմել մակրոշրթայում ներքին պտույտի բնույթի վերաբերյալ:

4.4. Մեկուսացված մակրոմոլեկուլի ջերմային շարժման և կառուցվածքի յուրահատկությունները

Ինչպես հայտնի է, բարձրամոլեկուլային միացությունների կիրառական հատկությունները հիմնականում պայմանավորված են նրանց

կառուցվածքային յուրահատկություններով: Մինթետիկ բարձրամոլեկուլային միացությունների՝ կաուչուկների, պլաստմասսաների և սինթետիկ մանրաթելերի մեխանիկական ամրությունը կտրուկ կերպով նվազում է շատ ցածր մոլեկուլային զանգվածների դեպքում: Շատ մեծ մոլեկուլային զանգվածների դեպքում դրանք ձգտում են որոշակի ասիմպտոտիկ սահմանի և այլևս կախված չեն լինում մակրոմոլեկուլների հետագա աճից: Սակայն այդպիսի բարձրամոլեկուլային միացությունները չափազանց մածուցիկ են նույնիսկ բարձր ջերմաստիճաններում, որի պատճառով դժվարանում է դրանց տեխնոլոգիական վերամշակումը:

Մոլեկուլների կառուցվածքից է կախված նաև կենդանի օրգանիզմներում առկա բարձրամոլեկուլային միացությունների, օրինակ՝ սպիտակուցների և նուկլեինաթթուների ֆունկցիան: Այդ կապի ուսումնասիրումը ժամանակակից ամենահեռանկարային գիտություններից մեկի՝ մոլեկուլային կենսաբանության հիմնական առարկան է:

Ուստի բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլային բնութագրերի հետազոտումն ունի գիտական և գործնական մեծ նշանակություն, քանի որ թույլ է տալիս կարգավորել դրանց կիրառական և տեխնոլոգիական հատկությունները:

Բնականաբար, մոլեկուլների կառուցվածքն ուսումնասիրելու համար նյութը պետք է հետազոտվի այնպիսի պայմաններում, որ հնարավոր լինի ստանալ առանձնացված մոլեկուլի բնութագրերը: Դեռևս մինչև բարձրամոլեկուլային միացությունների հայտնաբերումը գիտության մեջ ընդունված էր մոլեկուլների կառուցվածքը հետազոտել՝ ելնելով նոսրացված զազերի կամ կատարյալ բյուրեղների ուսումնասիրման արդյունքներից: Առաջին դեպքում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները շատ փոքր են, ուստի նրանց ազդեցությունը կարելի է վերացնել համապատասխան էքստրապոլման միջոցով, երկրորդ դեպքում բյուրեղի բաղադրիչ մոլեկուլները դասավորվում են իդեալական եռաչափ կարգով, ուստի բյուրեղային ցանցում յուրա-

քանչյուր ատոմի հետազոտման համար կիրառվում են ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության եղանակներ:

Բարձրամոլեկուլային միացությունը հնարավոր չէ բերել գազային փուլի: Ավելի շուտ, դրա համար հարկավոր է այն տաքացնել գործնականում անհասանելի վակուումի պայմաններում: Բարձրամոլեկուլային միացությունները չեն գոյացնում նաև իդեալական բյուրեղներ: Ուստի փոքր մոլեկուլների հետազոտման դասական ֆիզիկաքիմիական եղանակները կա՛մ ընդհանրապես կիրառելի չեն բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլային բնութագրերի հետազոտման համար, կա՛մ պետք է ենթարկվեն որոշակի ձևափոխությունների:

Քանի որ բարձրամոլեկուլային միացությունը հնարավոր չէ բերել գազային փուլի, ուստի նրա մակրոմոլեկուլների քիչ թե շատ մեկուսացման հնարավորություններից մեկն այն լուծելն է ցածրամոլեկուլային հեղուկում: Այդ դեպքում մակրոշղթաները շրջապատվում են ցածրամոլեկուլային հեղուկի՝ լուծիչի միանման մոլեկուլներով, ուստի լուծույթի նոսրացման դեպքում հնարավոր է ստանալ վիճակ, երբ մակրոշղթաները գրեթե մեկուսացված են: Ուսումնասիրելով նման լուծույթի այս կամ այն ֆիզիկական հատկությունները և արդյունքներն էքստրապոլելով դեպի անվերջ նոսրացում՝ կարելի է ստանալ չափվող մեծությունն առանձնացված մոլեկուլի համար: Բնականաբար, հարկ է այդ ընթացքում հնարավորինս մեծ ճշտությամբ հաշվի առնել լուծիչի և մակրոշղթաների մոլեկուլների փոխազդեցության ազդեցությունը չափվող ֆիզիկական մեծության վրա:

Այսպիսով, բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլային բնութագրերի որոշման միակ միջոցը նրանց նոսր լուծույթների հետազոտումն է:

Պոլիմերային լուծույթների հետազոտությունները հնարավորություն են ընձեռում որոշելու բարձրամոլեկուլային միացությունների այնպիսի հույժ կարևոր բնութագրեր, ինչպիսիք են տարբեր եղանակներով միջինացված մոլեկուլային զանգվածները, մակրոմոլեկուլների

ձևը, չափերը, ճյուղավորվածության աստիճանը, ճկունությունը, պոլի-
դիսպերսությունը, պոլիմեր-լուծիչ փոխազդեցությունների թերմոդի-
նամիկական պարամետրերը և այլն:

Մակրոմոլեկուլների ջերմային շարժումը լուծիչում բավականին
բարդ է: Նախ՝ ինչպես և ցածրամոլեկուլային նյութերի դեպքում, առկա
է մակրոմոլեկուլների համընթաց բրոունյան շարժում, որը պատճառ է
դառնում համակարգում օսմոտիկ ճնշման գոյացման: Առկա է նաև
դրանց պտտական բրոունյան շարժում: Այնուհետև՝ առկա են մակրո-
մոլեկուլի բոլոր բաղադրիչ օղակների տատանողական շարժումներ
միմյանց նկատմամբ: Յուրաքանչյուր մակրոշղթայում առկա է ներ-
մոլեկուլային բրոունյան շարժում, որը գոյանում է շղթայի բոլոր օղակ-
ների միմյանց նկատմամբ պտտական շարժման արդյունքում:
Թվարկած անկանոն շարժումների հետևանքով մակրոշղթան անընդ-
հատ դեֆորմացվում է, գոյացնելով բաղադրիչների քառսային դասա-
վորությամբ մակրոկծիկ, որի ծանրության կենտրոնն անըդհատ
տեղաշարժվում է: Մակրոմոլեկուլներում առկա ներքին ազատության
աստիճանների և դրա հետ կապված հսկայական ներմոլեկուլային
էնտրոպիայի առկայությունն է հենց պոլիմերային և սովորական
լուծույթների յուրօրինակ որակական տարբերության պատճառը:

Այդ տարբերություններից մեկը ցածրամոլեկուլային նյութերի և
պոլիմերների լուծույթների համար խիտ և նոսր լուծույթ հակացու-
թյունների հիմնավոր տարբերությունն է: Ցածրամոլեկուլային լու-
ծույթների համար 1%-անոց լուծույթը բավականաչափ նոսր է: Այն
ենթարկվում է իդեալական լուծույթների համար Վանտ-Հոֆֆի կողմից
ստացված օրենքին՝

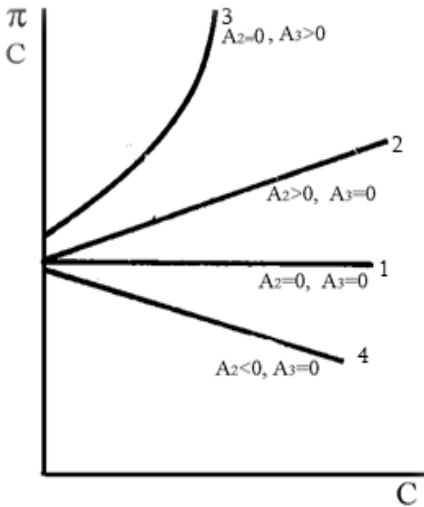
$$\pi = \frac{RTc}{M} = \frac{RT}{V},$$

որտեղ π -ն օսմոտիկ ճնշումն է (Բար), c -ն լուծույթի կոնցենտրացիան
է ($g/սմ^3$), $R=8,3 \cdot 10^7$ -ը ունիվերսալ գազային հաստատունն է, T -ն
բացարձակ ջերմաստիճանն է, V -ն մոլային ծավալն է, M -ը մոլեկուլա-
յին զանգվածն է:

Սակայն սովորաբար աշխատում են պոլիմերների ոչ իդեալական լուծույթներով, որոնց դեպքում որոշակի փոխազդեցություն կա մակրոմոլեկուլների և լուծիչի մոլեկուլների միջև: Ուստի պոլիմերային լուծույթներով աշխատելու դեպքում տեսակարար օսմոտիկ ճնշման կախումը լուծույթի կոնցենտրացիայից արտահայտում են վիրիալ գործակիցների տեսքով՝

$$\frac{\pi}{C} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \right),$$

որտեղ A_2 -ը և A_3 -ը 2-րդ և 3-րդ վիրիալ գործակիցներն են և բնորոշում են



4.8. $\pi / C = f(C)$ Գախումը A_2 -ի և A_3 -ի տարբեր արժեքների դեպքում

տիկ ճնշումը լուծույթի կոնցենտրացիաների մի քանի արժեքների դեպքում և տեսակարար օսմոտիկ ճնշումների արժեքներն էքստրապոլում դեպի անվերջ նստացում, ինչպես պատկերված է 4.8 նկարում:

և համապատասխանաբար երկակի և եռակի փոխազդեցությունները պոլիմերային լուծույթներում:

Լուծույթի բավականաչափ փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում եռակի փոխազդեցություններն անտեսում ենք, ուստի վերջնականապես կունենանք՝

$$\frac{\pi}{C} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 C \right)$$

Այսպիսով՝ օսմոսչափության եղանակով պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածի որոշման նպատակով, որոշում են պոլիմերային լուծույթի օսմո-

Օրդինատների առանցքից կտրած հատվածի արժեքով կորոշվի միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը՝

$$\left(\frac{\pi}{C}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_n} \Rightarrow \overline{M}_n = RT/(\pi/C)_{C \rightarrow 0} :$$

θ պայմաններում $A_2 = 0$ (1 կոր): Եթե $A_2 \neq 0$, ապա նրա արժեքը որոշվում է 2 ուղղի թեքության տանգենսի միջոցով՝ $A_2 = tg \alpha$:

Եթե $A_3 \neq 0$, ապա $\pi/C = f(C)$ կախումը գծային չէ (3 կոր):

Երկրորդ վիրիալ գործակիցը բացասական լինելու դեպքում ունենում ենք 4-րդ պատկերը:

Դարձյալ վերադառնանք լուծույթներում մակրոմոլեկուլների վարքին: Լուծույթում մեկուսացված մակրոմոլեկուլը լուծիչով ներծծված վիճակագրական կծիկ է: Հաշվարկները ցույց են տալիս, որ այդ մակրոկծիկի ծավալի գրեթե 99%-ը զբաղեցնում է լուծիչը: Դա նշանակում է, որ պոլիմերի 1%-անոց լուծույթում մակրոմոլեկուլները անմիջական հպման մեջ են միմյանց հետ: Այսինքն՝ 1%-անոց պոլիմերային լուծույթում մակրոմոլեկուլների փոխազդեցությունը միմյանց հետ հսկայական է: Նախ՝ մակրոմոլեկուլների սեփական ծավալների առկայության արդյունքում նրանց զբաղեցրած ծավալներն անմատչելի են հարևան մակրոմոլեկուլների համար: Ընդ որում, այդ մակրոկծիկներն օժտված են հսկայական ճկունությամբ թեկուզ միայն նրանցում առկա մոնոմերային օղակների ջերմային շարժման պատճառով: Միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների արդյունքում նրանք անցնում են վիճակագրորեն ավելի քիչ հավանական վիճակի: Հետևաբար միմյանց հետ փոխազդեցությունների արդյունքում փոփոխվում է ոչ թե մակրոմոլեկուլների էներգիան, այլ նրանց էնտրոպիան: Նման էնտրոպիական վանումը լուծույթներում բնորոշ է միայն պոլիմերների համար և փատորեն նրանց կինետիկական առաձգականության արտացոլումն է:

Բնականաբար, հարկ է նշել նաև լուծիչի որակի ազդեցությունը լուծույթում նրանց օսմոտիկ ճնշման վրա: Եթե լուծիչի մոլեկուլների փոխազդեցությունը մակրոմոլեկուլների հետ գերազանցում է նրանց միմյանց հետ փոխազդեցության էներգիային, ինչն արտահայտվում է լուծման ընթացքում լուծույթի տաքացմամբ, ապա լուծիչը կոչվում է **լավ լուծիչ**: Նման լուծիչում հազեցման կոնցենտրացիան ևս բարձր է:

Լուծիչի հետ թույլ փոխազդող պոլիմերի դեպքում, այսպես կոչված, **վատ լուծիչում** հազեցման կոնցենտրացիան կլինի փոքր:

Վերը շարադրված դատողությունների շնորհիվ կարող ենք պնդել, որ սկզբունքորեն հնարավոր է տվյալ պոլիմերի համար այնպիսի լուծիչի ընտրություն, որում մակրոմոլեկուլների և լուծիչի մոլեկուլների փոխազդեցությունները կոմպենսացնում են միմյանց: Նման իրավիճակի վկայություն կհանդիսանա երկրորդ վիրիալ գործակցի 0 լինելու հանգամանքը: Փաստորեն, նման պայմաններում մակրոմոլեկուլն ունենում է չփոփոխված (չգրգռված) չափեր, լուծիչն ինքը **իդեալական** կամ **θ լուծիչ** է: Հենց այս հանգամանքով է պայմանավորված իդեալական լուծիչ հասկացության հակասությունը համընդհանուր տերմինաբանության հետ. փաստորեն իդեալական լուծիչը տվյալ պոլիմերի համար այն ամենավատ լուծիչն է, որում տվյալ պոլիմերը դեռևս լուծելի է:

Բնականաբար, իդեալական լուծիչի փնտրտույթը տվյալ պոլիմերի համար բավականին դժվար պրոցես է: Սակայն կա մի գործոն, որը դյուրին է դարձնում այդ փնտրտույթը: Դա լուծույթի ջերմաստիճանն է:

Ինչպես գիտենք, ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց՝ նվազում է պոլիմեր-լուծիչ փոխազդեցությունը, այսինքն՝ փաստացի նվազում է պոլիմերների լուծելիությունը: Ուստի հնարավոր է ջերմաստիճանի փոփոխմամբ հանգել իրավիճակի, երբ տվյալ լուծիչը համապատասխան ջերմաստիճանում դառնում է իդեալական լուծիչ (θ լուծիչ) տվյալ պոլիմերի համար: Այդ ջերմաստիճանը ընդունված է անվանել **θ ջերմաստիճան**:

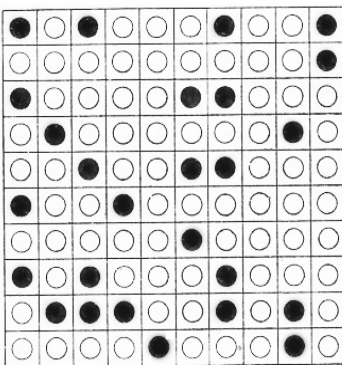
Այսպիսով՝ եթե մենք պետք է որոշենք տվյալ պոլիմերի մակրո-մոլեկուլների չափերը, ապա համապատասխան հետազոտությունները հարկավոր է իրականացնել θ պայմաններում՝ որոշակի լուծիչում, որոշակի ջերմաստիճանում:

4.5. Պոլիմերային լուծույթների վիճակի հավասարումը[3]

Այս հավասարման դերը հսկայական է բարձրամոլեկուլային միացությունների բնագավառում, ուստի ամենայն մանրամասնությամբ կքննարկենք այն:

Այն հիմնվում է Ֆլորիի և Հազգինսի տեսության վրա: Հիմնական խնդիրը հանգում է պոլիմերի և լուծիչի խառնման էնտրոպիայի հաշվարկին: Ստացված արդյունքներն ակնառու դարձնելու նպատակով օգտվենք Ֆլորիի և Հազգինսի կողմից առաջարկված պսևվոցանցի մոդելից:

Այդ մոդելի համաձայն՝ լուծույթը պատկերվում է որպես կանոնավոր ցանց, որի յուրաքանչյուր բջիջը զբաղեցված է կա՛մ լուծիչի մոլեկուլով, կա՛մ չափերով դրանց հավասար ծավալներով լուծված ցածրամոլեկուլային նյութի մոլեկուլով (նկար 4.9):



4.9. Լուծիչ-լուծված նյութ ցանցի սխեման

Մենք պատկերել ենք խորանարդային ցանց, բայց դա բոլորովին պարտադիր չէ: Այն կարող է ունենալ ցանկացած երկրաչափական ձև:

Կարևորը ցանցի կոորդինացիոն թվի՝ յուրաքանչյուր մոլեկուլի մոտակա հարևանների թվի (v), հայտնի լինելու հանգամանքն է: Օրինակ՝ հեքսագոնալ ցանցի համար՝ $v=12$, քառակուսու համար՝ $v=6$ և այլն: Թվում է, թե առաջարկված մոդելը հեռու է իրականությունից, քանի որ հեղուկում մոլեկուլները դասավորվում են միանգամայն քառայնորեն: Սակայն իրականում դա այդպես չէ, հեղուկի՝ բյուրեղից քիչ տարբերվող մեծ խտության պատճառով իրականում յուրաքանչյուր մոլեկուլ նրանում շրջապատված է որոշակի թվով հարևաններից բաղկացած խիտ կոորդինացիոն ուղրտով: Մենք կարող ենք նույնիսկ անտեսել լուծիչի և լուծված նյութի մոլեկուլների նույն չափերն ունենալու սահմանափակումը:

Այժմ գրենք էնտրոպիայի հանրահայտ արտահայտությունը խառնման էնտրոպիայի համար՝

$$\Delta S = -k(n_1 \ln N_1 - n_2 \ln N_2), \quad (4.5.1)$$

որտեղ k -ն Բոլցմանի հաստատունն է, n_1 -ը լուծիչի մոլեկուլների

թիվն է, n_2 -ը լուծված նյութի մոլեկուլների թիվն է, $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ -ը լու-

ծիչի մոլային բաժինն է, $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ -ը լուծված նյութի մոլային բա-

ժինն է:

Այս արտահայտությունը վիճակագրության օգնությամբ ստանալու համար, կոմբինատորիկայի տարրերից ելնելով, գրենք լուծիչի n_1 մոլեկուլների և լուծված նյութի n_2 մոլեկուլների՝ ցանցի $n_0 = n_1 + n_2$ բջիջներում բաշխումների հնարավոր թիվը՝ հաշվի առնելով յուրաքանչյուր տիպի մոլեկուլների ոչ տարբերելիությունը՝

$$\Omega = \frac{n_0!}{n_1!n_2!} \quad (4.5.2)$$

Վիճակագրությունից հայտնի է, որ $\Delta S = k \ln \Omega$: Բացի այդ, մեծ n -երի դեպքում կարող ենք օգտվել Ստիռլինգի $\ln n! \cong n \ln n - n$ բանաձևից, ուստի կստանանք՝

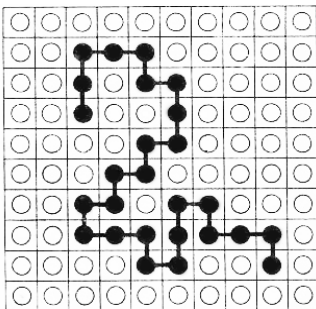
$$\Delta S = k[(n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2], \quad (4.5.3)$$

որն անմիջականորեն հանգում է (4.5.1) բանաձևին:

Այժմ անցնենք շրջայական մակրոմոլեկուլների լուծույթի քննարկմանը, որոնցից յուրաքանչյուրը բաղկացած է Z սեգմենտներից:

Սեգմենտների չափերն այնպես են ընտրված, որ լուծիչի մոլեկուլների չափերի կարգի լինեն: Բնականաբար, մակրոմոլեկուլների լուծման էնտրոպիան չի որոշվի (4.5.1) արտահայտությամբ, որովհետև բացի մոլեկուլների՝ լուծիչի մոլեկուլների նկատմամբ տեղերի փոխանակումից, լրացուցիչ զգալի էնտրոպիա գոյություն ունի, որը պայմանավորված է յուրաքանչյուր մակրոկծիկում սեգմենտների՝ միմյանց հետ դիրքի փոփոխությամբ, ավելի հակիրճ՝ որը **պայմանավորված է մակրոշրջայի օղակների ջերմային շարժմամբ**: Փաստորեն դա այն լրացուցիչ կոնֆիգուրացիոն էնտրոպիան է, որը պայմանավորված է առանց մակրոշրջայի ծանրության կենտրոնի տեղաշարժի, նրա զանազան օղակների՝ լուծիչի մոլեկուլների նկատմամբ դիրքի փոփոխությամբ:

Լրիվ վիճակագրական Ω հավանականությունը հաշվարկելու համար դիտարկենք 4.10 նկարում պատկերված մակրոշրջան:



4.10. Մակրոշրջայի սխեման լուծիչի ցանցում

Դիտարկենք ցանց, որը բաղկացած է լուծիչի մոլեկուլներ պարունակող n_1 հատ բջիջից և $n_2 Z$ մակրոմոլեկուլի սեգմենտներ պարունակող բջիջներից: Այսինքն՝ ցանցում բջիջների ընդհանուր թիվը $n_0 = n_1 + n_2 Z$ է:

Ենթադրենք արդեն իսկ ցանց է մտցված i հատ մակրոմոլեկուլ:

Գրենք $i + 1$ -րդ շղթայի ցանցում բաշխվելու հնարավոր դիրքերը:

Առաջին օղակի համար առկա են $n_0 - Zi$ դատարկ տեղեր: Երբ առաջին օղակն արդեն տեղավորված է, երկրորդ օղակի համար հնարավոր են ν զանազան դիրքեր (ν -ն ցանցի կոորդինացիոն թիվն է): Սակայն հարկավոր է հաշվի առնել, որ օղակների մի մասն արդեն իսկ զբաղեցված է նախորդ i հատ մակրոմոլեկուլներով: Եթե f_i -ով նշանակենք բջիջը զբաղեցված լինելու հավանականությունը, ապա երկրորդ օղակի համար մատչելի դիրքերի թիվը կլինի $\nu(I - f_i)$:

Երրորդ, չորրորդ և մնացյալ օղակների համար ցանցում մատչելի բջիջների թիվը կարտահայտվի այսպես՝ $(\nu - I)(I - f_i)$: Այստեղ դրված է $(\nu - I)$, որովհետև երկրորդ օղակից սկսած հարկավոր է հաշվի առնել, որ կոորդինացիոն ոլորտում տեղերից մեկն արդեն իսկ զբաղեցված է նախորդ օղակով: Այսինքն՝ $i + 1$ -րդ շղթայի համար օղակում կլինեն β_{i+1} հնարավոր դիրքեր՝

$$\beta_{i+1} = (n_0 - Zi)\nu(\nu - I)^{Z-2}(I - f_i)^{Z-1} :$$

Եթե կարողանայինք վերահամարակալել և նշել բոլոր n_2 մակրոմոլեկուլները, ապա ցանցում նրանց հնարավոր բաշխումների թիվը կարտահայտվի հետևյալ արտադրյալով՝ $\prod_{i=0}^{n_2-1} \beta_{i+1}$: Սակայն մակրոմոլեկուլները նույնական են և ոչ զանազանելի, ուստի վիճակագրական հավանականության որոշման համար հարկավոր է այդ արտադր-

յալը բաժանել $n_2!$ -ի, այսինքն՝ տարրերի վերադասավորումների n_2 թվի վրա: Արդյունքում կունենանք՝

$$\Omega = \frac{\prod_{i=0}^{n_2-1} \beta_{i+1}}{n_2!} :$$

Հավանականությունն այն բանի, որ ցանցի կամայականորեն ընտրված որևէ բջիջ ազատ է, կլինի՝

$$1 - f_i = \frac{n_0 - Z_i}{n_2!} :$$

f_i -ի նման գնահատման ժամանակ մենք սխալ ենք թույլ տալիս, քանի որ հաշվի չենք առնում, որ շղթայի յուրաքանչյուր օղակ առաջին հերթին շրջապատված է նույն մակրոշղթային պատկանող օղակներով: Ընդ որում, լուծույթի անսահման նոսրացման դեպքում Z_i/n_0 - ն անսահման կնվազի, իսկ իրականում f_i -ի արժեքը շատ փոքր դառնալ չի կարող, քանի որ տվյալ մակրոնդեկուլի օղակների ծավալային կոնցենտրացիան միշտ մեծ է մնում: Այսինքն՝ յուրաքանչյուր մակրոշղթայի ներսում մենք միշտ գործ ենք ունենում խիտ լուծույթի հետ: Բավականաչափ խիտ լուծույթներում մակրոնդեկուլներն այնքան են խառնված, որ Z_i/n_0 մեծությունը կարող է ճիշտ բնութագրել ցանցի բջիջների զբաղվածության աստիճանը, այսինքն՝ f_i -ի արժեքը: Ուստի β_{i+1} -ի համար կարող ենք գրել՝

$$\beta_{i+1} = (n_0 - Z_i)^Z \left[\frac{(v-1)}{n_0} \right]^{Z-1} :$$

Այստեղ v գործակիցը եզակի անգամ փոխարինված է $(v-1)$ -ով, որը միանգամայն թույլատրելի է, քանի որ $(v-1)$ -ը բարձրացվում է մեծ արժեք ունեցող $Z-1$ աստիճան և բազմապատիկներից մեկի փո-

փոխությունը էական սխալ չի գոյացնի β_{i+1} -ում: Հարմարության նկատառումներով այդ բանաձևը կարելի է փոքր-ինչ փոփոխել՝

օգտվելով Ստիռլինգի բանաձևից և $\ln\left(1 - \frac{Zi}{n_0}\right)$ -ը շարքի վերածելով.

$$\beta_{i+1} = \frac{(n_0 - Zi)!}{[n_0 - Z(i+1)]!} \left[\frac{(v-1)}{n_0} \right]^{Z-i}.$$

Այժմ արդեն հեշտ է հաշվել $\prod_{i=0}^{n_2-1} \beta_{i+1}$ արտադրյալը, հետևաբար նաև Ω -ն՝

$$\Omega = \frac{n_0!}{n_2!(n_0 - Zn_2)!} \left[\frac{(v-1)}{n_0} \right]^{n_2(Z-1)}$$

Լուծման էնտրոպիան է $S = k \ln \Omega$, որը Ստիռլինգի բանաձևի կիրառումից և սովորական ձևափոխումներից հետո տալիս է՝

$$S = -k \left\{ n_1 \ln \left[\frac{n_1}{n_1 + Zn_2} \right] + n_2 \ln \left[\frac{n_2}{n_1 + Zn_2} \right] - n_2(Z-1) \ln \left[\frac{v-1}{e} \right] \right\} :$$

Ստացված առնչությունը Ֆլորիի կողմից վերլուծվել է հետևյալ կերպ: Ենթադրենք մեզ հետաքրքրում է խառնման էնտրոպիան, որը հավասար է լուծույթի էնտրոպիայից հանած պոլիմերի և լուծիչի էնտրոպիան՝

$$\Delta S = S - S_{01} - S_{02} :$$

Լուծիչի S_{02} էնտրոպիան զրո է, քանի որ նրա յուրաքանչյուր մոլեկուլ բջիջ է զբաղեցնում ցանցում, այսինքն՝ իդեալական կարգավորված վիճակ է: Ճշգրիտ ձևավորված բյուրեղային պոլիմերի էնտրոպիան ևս զրո է: Ամորֆ պոլիմերի և հեղուկի խառնման էնտրոպիան

հաշվարկելիս պետք է հանենք շղթաների խառնվամբ պայմանավորված կոնֆիգուրացիոն էնտրոպիան, այսինքն՝ յուրաքանչյուր մակրոշղթայի օղակների՝ մնացյալ մակրոշղթաների հետ խառնման էնտրոպիան: Այդ էնտրոպիան, որին մենք կանվանենք **պոլիմերի ամորֆացման էնտրոպիա**, որպես բաղադրիչ պարունակվում է մեր կողմից հաշվարկված S էնտրոպիայի մեջ և կորոշվի, եթե լուծիչի n_1 մոլեկուլների թիվը հավասար համարենք գրոյի՝

$$S_{01} = [S]_{n_1=0} = kn_2 \left\{ \ln Z + (Z-1) \ln \frac{v-1}{e} \right\}:$$

S_{01} մեծությունը ֆիզիկական իմաստով մոտ է հալման էնտրոպիային, սակայն մեր ստացած արտահայտությունն առանձնապես բովանդակալից չէ, քանի որ պարունակում է v կոորդինացիոն թիվ կոչվող ոչ որոշակի պարամետր, որը կախված է ցանցի մոդելից: Եթե այժմ հաշվենք ամորֆ պոլիմերի՝ լուծիչի հետ խառնման էնտրոպիան, ապա կստանանք միանգամայն այլ արտահայտություն՝

$$\Delta S = S - S_{01} = -k \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2 Z} + n_2 \ln \frac{n_2 Z}{n_1 + n_2 Z} \right), \quad \text{կամ՝}$$

$$\Delta S = -k (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2),$$

որտեղ v_1 -ը և v_2 -ը լուծիչի և լուծված նյութի ծավալային բաժիններն են:

Այսպիսով՝ պոլիմերի և լուծիչի խառնման էնտրոպիայի համար ստացանք պարզ արտահայտություն, որը կախված չէ ցանցի մոդելից:

Վերհիշենք, որ մեր հաշվարկված էնտրոպիան միայն կոնֆիգուրացիոն բնույթի է, այսինքն՝ վերաբերում է միայն լուծիչի և մակրոշղթայի օղակների տեղերը փոխանակելու արդյունքում գոյացած էնտրոպիայի փոփոխությանը: Ակնհայտորեն, էնտրոպիայի հաշվարկում պետք է հաշվի առնել նաև շղթայի օղակների՝ լուծիչի մոլեկուլների նկատմամբ կատարվող ջերմային տատանումները, ինչպես նաև հենց լուծիչի մոլեկուլների դիրքերի փոփոխությունները լուծված նյութի

մոլեկուլների մոտակայքում: Այդ մեծությունների գումարն անվանենք **սովատացման էներգիա** և նշանակենք $\Delta S'$ -ով: Լուծումն ուղեկցվում է նաև ջերմային Δq էֆեկտով, այսինքն՝ էներգիայի $\Delta U = -\Delta q$ փոփոխությամբ (սովորաբար՝ նվազմամբ):

Սովատացման երևույթը հաշվի առնելու համար դիտարկենք նկատելի Δq ջերմային երևույթով ընթացող ամորֆ պոլիմերի խառնման պրոցեսը լուծիչին: Ցանցի մոդելում այդ ջերմությունը պայմանավորված է նրանով, որ միևնույն մոլեկուլների միջև կոնտակտները փոխարինվում են տարբեր բնույթի մոլեկուլների փոխադրեցությամբ: Լուծման պրոցեսը սիմվոլիկ ձևով պատկերենք $(1,2) + (2,2) = 2(1,2)$ ռեակցիայով:

Եթե w_{11} -ը, w_{22} -ը և w_{12} -ը համապատասխան մոլեկուլների կոնտակտների գոյացման էներգիաներն են, ապա կոնտակտի գոյացման արդյունքում անջատված Δq_{12} ջերմաքանակը հավասար կլինի Δw_{12} էներգիայի փոփոխությանը հակադիր նշանով՝

$$\Delta q_{12} = -\Delta w_{12} = -\left[w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \right]:$$

Եթե լուծույթում կան P_{12} գույգ տարաբնույթ մոլեկուլներ, այսինքն՝ $(1,2)$ կոնտակտներ, ապա մաքուր բաղադրիչներից գոյացած լուծույթի էներգիան կլինի՝

$$\Delta U = P_{12} \Delta W_{12}:$$

Հաշվենք P_{12} -ը լուծույթի մեր բջջային մոդելից: Մակրոմոլեկուլների թիվը n_2 է, մակրոմոլեկուլի որևէ օղակի մոտ լուծիչի մոլեկուլ լինելու հավանականությունը մոտավորապես կլինի՝

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2 Z} = v_1:$$

Շղթայի յուրաքանչյուր օղակ, բացի ծայրայիններից, կոնտակտի մեջ է լինում $\nu - 2$ մոլեկուլների հետ, իսկ ծայրային օղակներն ունեն մեկական հավելորդային կոնտակտներ այլ բնույթի հարևանների հետ: Հետևաբար $(1, 2)$ կոնտակտների թիվը կլինի՝

$$P_{12} = n_2 \nu_1 [(\nu - 2)Z + 2] \cong n_2 \nu_1 Z \nu :$$

Այնուհետև ունենք՝

$$\frac{n_2 Z}{n_1} = \frac{\nu_2}{\nu_1},$$

որտեղից՝

$$P_{12} = n_2 \nu_2 \nu$$

$$\Delta U = \nu \Delta w_{12} n_1 \nu_2 :$$

Ստացված հավասարումը չի պարունակում Z պոլիմերման աստիճանը, ճիշտ է և՛ բարձրամոլեկուլային, և՛ ցածրամոլեկուլային պոլիմերների համար: Հետագայում նրա մեջ կներառենք լուծիչի մեկ մոլեկուլին վերաբերող փոխազդեցության էներգիան՝ μ առանց չափողականության մեծության, բաժանած kT -ի, որը որոշվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$\mu = \frac{\nu \Delta w_{12}}{kT},$$

որտեղից՝

$$\Delta U = kT \mu n_1 \nu_2 :$$

Ամորֆ պոլիմերը հեղուկում լուծելիս, եթե n_1 -ը և n_2 -ը արտահայտենք մոլերով, ազատ էներգիայի փոփոխությունը կլինի՝

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = RT (n_1 \ln \nu_1 + n_2 \ln \nu_2 + \mu n_1 \nu_2) :$$

Այժմ վերհիշենք, որ բացի խառնման կոնֆիգուրացիոն էնտրոպիայից, առկա է նաև սովատացման էնտրոպիա՝ $\Delta S'$, որը մենք հաշվի չառանք: Այն կներառվի μ պարամետրի, ավելի ճիշտ՝

$\Delta w_{12} = \Delta U_{12} - T \Delta S_{12}$ -ի մեջ, որտեղ ΔS_{12} -ը սովորական է հստակ պահան է մեկ (1,2) կոնտակտի համար:

Այժմ ստանանք լուծիչի ΔG_1 և լուծված նյութի ΔG_2 քիմիական պոտենցիալների փոփոխության արտահայտությունները:

ΔG_1 -ը որոշելու համար դիֆերենցենք ΔF ազատ էներգիան ըստ n_1 -ի՝ նախապես տեղադրելով $v_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 Z}$ և $v_2 = \frac{n_2 Z}{n_1 + n_2 Z}$:

Արդյունքում կստանանք՝

$$\Delta G_1 = RT \left[\ln(I - v_2) + \left(I - \frac{I}{Z}\right)v_2 + \mu v_2^2 \right]; \quad (4.5.1)$$

Նույն կերպ դիֆերենցենք ΔF -ը ըստ n_2 -ի, կստանանք՝

$$\Delta G_2 = RT \left[\ln v_2 - (Z - I)(I - v_2) + \mu Z (I - v_2)^2 \right];$$

Քիմիական պոտենցիալների արտահայտությունից որոշենք այնպիսի մեծություններ, որոնք անմիջականորեն չափվում են փորձով: Օրինակ՝ լուծիչի ակտիվության համար կունենանք՝

$$\ln a_1 = \frac{\Delta G_1}{RT} = \ln(I - v_2) + \left(I - \frac{I}{Z}\right)v_2 + \mu v_2^2,$$

որը չափվում է լուծույթի վրա գոլորշու առաձգականության միջոցով՝

$$a_1 = \frac{P_1}{P_0},$$

որտեղ P_1 -ը գոլորշու առաձգականությունն է լուծույթի վրա, P_0 -ն լուծիչի առաձգականությունն է:

Լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը որոշելու համար օգտվենք հայտնի թերմոդինամիկական առնչությունից՝

$$\pi = -\frac{\Delta G_1}{V_1} = -\frac{RT}{V_1} \left[\ln(I - v_2) + \left(I - \frac{I}{Z}\right)v_2 + \mu v_2^2 \right],$$

որտեղ v_1 -ը լուծիչի մոլյար ծավալն է:

Սա հենց պոլիմերային լուծույթի որոնվելիք վիճակի հավասարումն է:

Երկրորդ վիրիալ գործակիցը որոշելու համար $\ln(1-v_2)$ -ը վերածենք շարքի՝ պոլիմերի v_2 ծավալային բաժինը համարելով փոքր մեծություն: Անտեսելով շարքի բարձր կարգի անդամները՝ կստանանք՝

$$\pi = \frac{RT}{V_1} \left[\frac{v_2}{Z} + \left(\frac{1}{2} - \mu \right) v_2^2 \right],$$

Այժմ անցնենք ավելի սովորական չափման միավորների, օրինակ՝ պոլիմերի c կշռային կոնցենտրացիային, որն արտահայտվում է գ/մլ-ով: Ներմուծենք նաև պոլիմերի պարզիալ տեսակարար ծավալը՝ $\bar{v} = \frac{v_2}{c}$, որը որոշվում է լուծույթի խտությունից: Կունենանք՝

$$\frac{v_2}{ZV_1} = \frac{\bar{c}\bar{v}}{Zv_1} = \frac{c}{M},$$

որտեղ M -ը պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածն է:

Այստեղից վերջնականապես՝

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + RT \frac{v^2}{V_1} \left(\frac{1}{2} - \mu \right) c:$$

Հաշվի առնելով երկակի միջմոլեկուլային կոնտակտներից ավելի բարձր կարգի կոնտակտները (եռակի, քառակի և այլն)՝ կստանանք ավելի ընդհանուր արտահայտություն՝

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right),$$

որում գործակիցները կոչվում են լուծույթի **վիրիալ գործակիցներ**:

Ինչպես տեսնում ենք, դրանցից առաջինը՝

$$A_1 = \frac{1}{M}:$$

Երկրորդ վիրիալ գործակիցը հաշվի է առնում երկակի փոխազդեցությունները, երրորդը՝ եռակի և այլն: Քանի որ պոլիմերային լուծույթների հետ աշխատելիս միշտ սահմանափակվում են շատ նոսր լուծույթների ուսումնասիրմամբ, ուստի գործնականում սահմանափակվում են միայն երկրորդ վիրիալ գործակցով:

Երկրորդ վիրիալ գործակցի արժեքը կլինի՝

$$A_2 = \frac{v^2}{V_1} \left(\frac{I}{2} - \mu \right) = \frac{v^2}{2V_1} (I - 2\mu):$$

Առաջին մոտավորությամբ, առանց սովատացման էնտրոպիայի հաշվառման՝

$$\mu = \frac{v w_{12}}{kT} = -\frac{v \Delta q_{12}}{kT}$$

որտեղ $v \Delta q_{12}$ -ը մեկ օղակի լուծման ջերմությունն է:

Եթե հաշվի առնենք սովատացման էնտրոպիան ևս, ապա՝

$$\Delta w_{12} = \Delta U_{12} - T \Delta S_{12},$$

որտեղից՝

$$\mu = \frac{v w_{12}}{kT} = \frac{v \Delta U_{12}}{kT} - \frac{v \Delta S_{12}}{k} = \frac{a}{kT} - b;$$

և

$$A_2 = \frac{v^2}{2V_1} \left(I + 2b - \frac{2a}{kT} \right) = \frac{v^2 (I - 2b)}{2V_1} \left(I - \frac{2a}{k(I + 2b)T} \right):$$

Երկրորդ վիրիալ գործակիցը կարող ենք գրել այսպես՝

$$A_2 = \frac{v^2}{2V_1} \psi_1 \left(I - \frac{\theta}{T} \right),$$

որտեղ θ հաստատունը կախված է սովատացման էներգիայից և էնտրոպիայից՝

$$\theta = \frac{k_1 T}{\psi_1} = \frac{\Delta H_1}{\Delta S_1}, \quad (4.5.2)$$

իսկ ψ_1 հաստատունը՝ շղթայի օղակի սովատացման էնտրոպիայից: Սա հենց Ֆլորի-Հագգինսի տեսությամբ ստացված երկրորդ վիրիալ գործակցի վերջնական արտահայտությունն է:

Բնականաբար, $\theta = T$ ջերմաստիճանում $A_2 = 0$:

4.6. Մակրոմոլեկուլի ուռեցման գործակիցը[3]

Լուծույթում լուծիչը օսմոտիկ մեխանիզմով ներթափանցում է մակրոմոլեկուլի մեջ, որի արդյունքում այն օժտվում է ավելի փոքր հավանականությամբ կոնֆորմացիայով (մեծացնում է իր զբաղեցրած ծավալը՝ ուռչում է, ընդ որում այնքան ավելի շատ, որքան բարձր է լուծիչի թերմոդինամիկական որակը): Մակրոմոլեկուլի ուռչելու պրոցեսը դադարում է, հենց որ օսմոտիկ ճնշման ուժը հավասարվում է մակրոմոլեկուլի չափերի մեծացման արդյունքում գոյացած առաձգականության ուժին: Լուծույթում մակրոմոլեկուլի վերջնական կոնֆորմացիան որոշվում է պոլիմեր-լուծիչ և պոլիմեր-պոլիմեր փոխազդեցությունների էներգիայի տարբերությամբ: Պոլիմերային սեգմենտների գույգերի միջև փոխազդեցությունը նրանց մոտեցման դեպքում նույնը կլինի՝ անկախ այն հանգամանքից, թե դրանք նո՞ւյն մակրոմոլեկուլին են պատկանում, թե՞ տարբեր: Ոստի ներմոլեկուլային փոխազդեցությունները բնորոշվում են նույն ψ_1 և θ թերմոդինամիկական պարամետրերով, ինչ որ միջմոլեկուլայինի դեպքում էր:

Դիտարկենք իրական մակրոշղթա: Իդեալական մակրոշղթայի հետ համեմատած այն մեծացած կլինի վանողական ուժերի գերակայության պատճառով: Ենթադրենք նրա իրական չափերն աճել են α անգամ: Այս դեպքում, իդեալական մակրոշղթայի չափերը նշանակելով r_0 -ով, կարող ենք գրել՝

$$\overline{r^2} = \overline{r_0^2} \alpha^2 :$$

Ստացվում է, որ մակրոմոլեկուլը կարծես թե իզոտրոպ ձևով ուռչում է՝ ձեռք բերելով այնպիսի կոնֆիգուրացիա, որը համապատասխանում է նրա ազատ էներգիայի մինիմումին: Նրա լրիվ ազատ էներգիան, այսինքն՝ լուծույթում պոլիմերի ազատ էներգիայի և ամորֆ պոլիմերի և լուծիչի էներգիաների տարբերությունը նշանակելով ΔF -ով՝ կարող ենք գրել կծիկի հավասարակշռության վիճակի անցնելու պայմանը՝

$$\partial \Delta F / \partial \alpha = 0 :$$

Մեր խնդիրն է հաշվարկել հավասարակշռության վիճակին համապատասխանող α գործակիցը:

ΔF – ազատ էներգիան կարելի է մասնատել երկու բաղադրիչների: Որպես առաջին բաղադրիչ՝ կօգտագործենք լուծիչի հետ պոլիմերի խառնման ազատ էներգիան՝ ΔF_m -ը: Մեր կողմից արդեն հաշվարկված պոլիմերային լուծույթի ազատ էներգիայի արտահայտությունը ճիշտ կլինի ցանկացած մակրոշրջապի ներքին ոլորտի համար: Միայն թե ճիշտ պետք է օգտագործել մակրոկծիկի միավոր ծավալում օղակների կոնցենտրացիայի արժեքը: Հենց այդ կոնցենտրացիան պետք է տեղադրվի ջերմադինամիկական հավասարումների մեջ: Սակայն մակրոմոլեկուլը՝ իդեալական լուծիչում իր ունեցած արժեքից α անգամ մեծանալու դեպքում, ազատ էներգիան պետք է ΔF_e – անգամ փոխվի երկրորդ գումարելիում ևս (կծիկի α անգամ ձգման էլաստիկ դեֆորմացիայի աշխատանքին համապատասխանող հարաբերակցությամբ): Հետևաբար՝

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta F_m + \Delta F_e \\ \frac{\partial \Delta F}{\partial \alpha} &= \frac{\partial \Delta F_m}{\partial \alpha} + \frac{\partial \Delta F_e}{\partial \alpha} = 0 : \end{aligned} \quad (4.6.1)$$

Նախ հաշվենք առաջին գումարելին: Մակրոկծիկը բաժանենք մեծաթիվ Δv_i – ծավալների: Նրանց բոլորում շղթայի օղակների և լուծիչի

կոնցենտրացիան պետք է համարենք հաստատուն: Դիտարկվող ծավալի բոլոր տարրերում խառնման ազատ էներգիայի արժեքը հավասար է փոքր ծավալներում ազատ էներգիաների արժեքների գումարին՝

$$\Delta F_m = \sum_i \Delta F_{mi} :$$

Դիֆերենցելով ըստ α -ի՝ կստանանք՝

$$\frac{\partial F_m}{\partial \alpha} = \sum_i \frac{\partial \Delta F_{mi}}{\partial n_{li}} \frac{\partial n_{li}}{\partial \alpha},$$

որտեղ n_{li} -ն լուծիչի մոլեկուլների թիվն է ծավալի i -րդ տարրում:

Հաշվի առնենք, որ ըստ մոլեկուլների թվի՝ ազատ էներգիայի ածանցյալը լուծիչի քիմիական պոտենցիալն է ծավալի i -րդ տարրում՝

$$\frac{\partial F_m}{\partial \alpha} = \sum_i \Delta G_{li} \frac{\partial n_{li}}{\partial \alpha},$$

ΔG_l -ի համար կարող ենք օգտվել (6.5.1) բանաձևից՝

$$\Delta G_l = kT \left[\ln(1 - v_2) + \left(1 - \frac{1}{Z}\right)v_2 + \mu v_2^2 \right]:$$

Շարքի վերածենք ըստ v_2 -ի և Z -ը համարենք շատ մեծ: Այդ դեպքում՝

$$\Delta G_l = -\frac{kT}{2} (1 - 2\mu)v_2^2 = -kT\psi_l \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)v_2^2,$$

որտեղից՝

$$\frac{\partial F_m}{\partial \alpha} = -kT\psi_l \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \sum_i v_{2i}^2 \frac{\partial n_{li}}{\partial \alpha},$$

որտեղ n_{li} -ը լուծիչի մոլեկուլների թիվն է ծավալի i -րդ տարրում, v_{2i} -ը պոլիմերի զբաղեցրած բաժինն է i -րդ տարրում, ψ_l և θ հաստատունները մենք արդեն քննարկել ենք:

Մնում է α անգամ ուռած մակրոմոլեկուլի համար որոշել n_{ii} -ն և n_{2i} -ն: Տլորին ենթադրում էր, որ այդ ընթացքում կծիկը շարունակում է գաուսյան մնալ, այսինքն՝ բաշխման ֆունկցիան չի փոխվում:

Քանի որ մակրոկծիկը սֆերիկ սիմետրիկ է, ուստի ծավալներ ընտրենք δS_i կտրվածքով նեղ գնդային շերտերի տեսքով: Դիտարկենք կծիկի ծանրության կենտրոնից որոշակի հեռավորության վրա գտնվող i -րդ ծավալը, որը գտնվում է s_i , $s_i + \delta S_i$ միջակայքում: Կծիկի ծավալը α անգամ դեֆորմացվելու դեպքում այդ շերտի ծավալը կդառնա՝ $4\pi s_i^2 \delta S_i \alpha^3$: Ակնհայտորեն, ծավալի այդ տարբում գտնվող լուծիչի մոլեկուլների թիվը կլինի՝

$$n_{ii} = 4\pi s_i^2 \delta S_i \alpha^3 (1 - \nu_{2i}) \frac{N}{V_1},$$

որտեղ $(1 - \nu_{2i})$ -ն ցույց է տալիս, թե ծավալի որ մասը չի զբաղեցված պոլիմերով: N -ը Ավոգադրոյի թիվն է, իսկ V_1 -ն լուծիչի մոլային ծավալն է:

Քանի որ $\nu_{2i} \ll 1$, ուստի՝

$$\frac{\partial n_{ii}}{\partial \alpha} = \frac{12\pi \alpha^2 N}{V_1} s_i^2 \delta S_i :$$

Նույն կերպ գտնում ենք՝

$$\nu_{2i} = \frac{\rho_i V_s}{4\pi \alpha^3 s_i^2 \delta S_i},$$

որտեղ V_s -ը շրթայի օղակի ծավալն է, ρ_i -ն օղակների թիվն է i -րդ ծավալում:

Քանի որ օղակների թիվը i -րդ ծավալում դեֆորմացիայի ժամանակ մնացել է նույնը, ինչ որ դեֆորմացիայից առաջ էր, և միայն ծավալն է աճել α^3 անգամ, ուստի ρ_i -ի համար մենք կարող ենք օգտվել բաշխման հետևյալ ֆունկցիայից՝

$$\rho(s) = 4\pi s_i^2 \delta s_i z \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 s_i^2},$$

(այստեղ հաշվի է առնված, որ շղթայի ծանրության կենտրոնի մոտ օղակների բաշխումը ևս գաուսյան է՝ տե՛ս 4.2-ը), որտեղ $\beta = \frac{3}{(r_o^2)^{1/2}}$,

իսկ z -ը շղթայի օղակների լրիվ թիվն է, այսինքն՝ պոլիմերման աստիճանը: Այստեղից՝

$$v_{2i} = ZV_s \left(\frac{\beta}{\alpha\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 s_i^2} :$$

Կարելի է փոխել $ZV_s = \frac{M\bar{v}}{N}$, -ը, որտեղ M -ը պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածն է, \bar{v} -ն պացիալ տեսակարար ծավալն է:

Այս արտահայտությունը տեղադրենք $\frac{\partial \Delta F_m}{\partial \alpha}$ -ում

$$\frac{\partial \Delta F_m}{\partial \alpha} = -kT\psi_l \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \left(\frac{M\bar{v}}{N} \right)^2 \left(\frac{\beta^2}{\alpha^2\pi} \right)^3 \frac{12\pi\alpha^2 N}{V_l} \sum e^{-2\beta^2 s_i^2} s_i^2 \delta s_i :$$

Գումարը փոխարինելով հանրահայտ ինտեգրալով՝

$$\int_0^{\infty} e^{-2\beta^2 s^2} s^2 ds,$$

կստանանք՝

$$\frac{\partial \Delta F_m}{\partial \alpha} = -6C_m kT\psi_l \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \frac{M^{1/2}}{\alpha^4},$$

որտեղ գործակիցը՝

$$C_m = \frac{27}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \left(\frac{\bar{v}}{NV_1} \right)^2 \left(\frac{\bar{r}_0^2}{M} \right)^{-3/2} :$$

Այժմ հարկ է օգտվել առանձնացված շղթայի իզոտրոպ էլաստիկ դեֆորմացիայի ազատ էներգիայից՝

$$\Delta F_e = kT \left[\frac{3}{2} (\alpha^2 - 1) - \ln \alpha^3 \right],$$

որտեղից՝

$$\frac{\partial F_e}{\partial \alpha} = 3kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha} \right) :$$

$$\frac{\partial \Delta F_m}{\partial \alpha} + \frac{\partial \Delta F_e}{\partial \alpha} = 0 \quad \text{պայմանից վերջնականորեն ստանում ենք՝}$$

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \sqrt{M} :$$

Մա Ֆլորի-Ֆոքսի հավասարումն է, որում սակայն առկա են որոշակի թերություններ: Շտոկմայերի, Ջիմմի և Ֆիքսմանի ավելի ստույգ հաշվարկների արդյունքում աջ մասի գործակիցը նվազել է երկու անգամ:

Եվ այսպես՝

Պոլիմերային լուծույթների վիճակի հավասարման վերջնական տեսքը հետևյալն է՝

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C_m \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \sqrt{M}, \quad (4.6.2)$$

որտեղ՝

$$C_m = \frac{27}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \left(\frac{\bar{v}^2}{NV_1} \right) \left(\frac{M_0^2}{l^2} \right)^{3/2} :$$

M_0 -ն մոնոմերի մոլեկուլային զանգվածն է, l -ը մոնոմերային օղակի երկարությունն է:

Այսպիսով՝ ծավալային էֆեկտներն անմիջականորեն կապված են վիրիալ գործակցի հետ և պարունակում են $\psi_I \left(I - \frac{\theta}{T} \right)$ բազմապատիկը, որը 0 է դառնում θ -կետում: Այդ պայմաններում ծավալային էֆեկտները կոմպենսացվում են, և լուծույթն ունենում է իդեալական վարք՝ $\alpha = I$: Այսինքն՝ մակրոշղթաների ուռեցման գործոնները կոմպենսացված են:

Ուռեցման հավասարումից հետևում են մի շարք կարևոր հետևություններ: Ուռեցման հաստատունը դանդաղորեն աճում է պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց: Քանի որ կծիկի չափերը տվյալ լուծիչում՝

$$\left(\bar{h}^2 \right)^{1/2} = \alpha \left(\bar{h}_0^2 \right)^{1/2},$$

ապա $\left(\bar{h}^2 \right)^{1/2}$ -ը M -ի աճին զուգընթաց ավելի արագ է աճում, քան $M^{1/2}$ -ը (նման արդյունքի մասին է վկայում նաև վիճակագրական տեսությունը մակրոմոլեկուլների չգրգռված վիճակի՝ $\left(\bar{h}_0^2 \right)^2$ -ու համար):

Մեծ M -երի համար $\alpha \sim M^{0,1}$, ուստի $\left(\bar{h}^2 \right)^{1/2} \sim M^{0,6}$: (4.6.2)-ի համաձայն α -ն կախված է նաև լուծիչի տեսակից: Տվյալ M -ի դեպքում α -ն այնքան ավելի մեծ է, որքան մեծ է $\psi_I \left(I - \frac{\theta}{T} \right)$ -ը, այսինքն՝ որքան ավելի լավն է լուծիչը: Վատ լուծիչում α -ն ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց նվազում է ընդհուպ մինչև $T = \theta$, երբ $\alpha = I$: Այսպիսով θ կետում ներմոլեկուլային փոխազդեցություններով չգրգռված մակրոմոլեկուլի չափերն են $\left(\bar{h}_0^2 \right)^{1/2}$: Դա նշանակում է, որ

այդ ջերմաստիճանում բացառված ծավալի ազդեցությունը պոլիմերների սեգմենտների միմյանց մոտեցման դեպքում ճշտորեն կոմպենսացվում է պոլիմեր-պոլիմեր կոնտակտների էներգետիկորեն ձեռն-

տու լինելու հանգամանքով: (4.6.2)-ից հետևում է նաև, որ $T = \theta$ -ից ջերմաստիճանի իջեցման դեպքում կատացվի $\alpha < I$ և չգրգռված վիճակում մակրոշղթաների չափերը փոքր կլինեն $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ -ից: Սակայն $T < \theta$ դեպքում, պոլիմերի նստելու հետևանքով $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ -ու զգալի փոփոխություն չի լինի:

Բնականաբար, ծավալային էֆեկտներն անմիջականորեն կազդեն մակրոմոլեկուլների հիդրոդինամիկական վարքի վրա: α -ի արժեքը անմիջականորեն կարելի է որոշել պոլիմերի նոսր լուծույթի մածուցիկաչափության հետազոտման միջոցով: Հետագայում մենք կտեսնենք, որ մածուցիկության համար գոյություն ունի տեսականորեն միանգամայն հիմնավորված և շատ հուսալի Ֆլորի-Ֆոքսի հավասարումը, որը կապ է հաստատում մակրոմոլեկուլների չափերի միջին քառակուսային արժեքի, մոլեկուլային զանգվածի և բնութագրական մածուցիկության միջև: Բնութագրական մածուցիկությունը որոշվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$[\eta] = \frac{\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right) I}{c}$$

որտեղ η -ն C -կոնցենտրացիայով պոլիմերային լուծույթի մածուցիկությունն է, η_0 -ն մաքուր լուծիչի մածուցիկությունն է:

Ֆլորի-Ֆոքսի հավասարումը հետևյալն է՝

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{r}^2)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{\alpha^3 (\bar{r}_0^2)^{3/2}}{M},$$

որտեղ $(\bar{r}^2)^{3/2}$ -ն շղթայի միջին քառակուսային երկարությունն է, $(\bar{r}_0^2)^{3/2}$ -ն շղթայի միջին քառակուսային երկարությունն է իդեալական լուծիչում, α -ն լուծիչում մակրոկծիկի ուռեցման գործակիցն է, $\Phi = 2,2 \times 10^{21}$ -ն Ֆլորիի հանրահայտ հաստատունն է:

ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

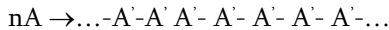
1. Մակրոտնդեկուլների չափերը: Միջին քառակուսային հեռավորությունը մակրոտնդեկուլների ծայրերի միջև: Իներցիայի շառավղի միջին քառակուսային արժեքները: Ո՞ր դեպքերում են դրանք օգտագործվում:
2. Դիսպերս համակարգեր: Մուսպենզիաներ: Էմուլսիաներ: Աերոզոլներ: Կոլոիդ համակարգերը: Իսկական լուծույթներ:
3. Պոլիմերային լուծույթները որպես դիսպերս համակարգի տարատեսակներ:
4. Ջերմադինամիկական կամ Կունի սեզմենտը որպես մակրոտնդեկուլների բնութագրիչ:
5. Ներկայացնել ըստ չափերի մակրոտնդեկուլների բաշխման ֆունկցիայի արտահայտությունը: Մեկնանքանել գրաֆիկորեն:
6. Ինչպե՞ս հաշվարկել և մեկնաբանել մակրոտնդեկուլների վիճակագրական սեզմենտի մեծությունը: Ներկայացնել մեկուսացված մակրոտնդեկուլի ջերմային շարժման և կառուցվածքի յուրահատկությունները:
7. Հիմնավորել պոլիմերային լուծույթների ուսումնասիրման անհրաժեշտությունը:
8. Ցածրամոլեկուլային նյութերի և պոլիմերների լուծույթների համար խիտ և նոսր լուծույթ հակացությունների տարբերությունը:
9. Լավ, վատ լուծիչներ, θ լուծիչ:
10. Ներկայացնել Ֆլորիի և Հազգինսի կողմից առաջարկված պսևդոցանցի մոդելը:
11. Պոլիմեր-լուծիչ խառնման էնտրոպիայի հաշվարկի սխեման:
12. Պոլիմեր-լուծիչ խառնման էնտալպիայի հաշվարկի սխեման:
13. Ներկայացրեք պոլիմերային լուծույթների ջերմադինամիկայի հիմունքները: Ինչո՞վ են պայմանավորված պոլիմերի լուծմանն ուղեկցող ծավալի, էնտալպիայի և էնտրոպիայի փոփոխությունները:

14. Ներկայացնել պոլիմերային լուծույթների վիճակի հավասարման արտածման սխեման:
15. Ներկայացրեք Ֆլորի-Հազգինսի տեսության հիմնական դրույթները և մեկնաբանեք փոխազդեցության պարամետրերի իմաստը:
16. Սահմանեք և մեկնաբանեք θ -լուծիչ հասկացությունը: Ի՞նչ ուղիներ կան այն ստանալու:
17. Հաշվարկեք մակրոմոլեկուլների ուռեցման գործակիցը: Դրանով արտահայտեք Ֆլորիի հավասարումը: Մեկնաբանություններ:
18. Երկրորդ վիրիալ գործակիցը, նրա արժեքը և ֆիզիկական իմաստը:
19. Երկրորդ վիրիալ գործակցի կախումը ջերմաստիճանից: Իչպե՞ս է այն օգտագործվում:
20. Ներկայացրեք և մեկնաբանեք Ֆլորի-Ֆոքսի հավասարումը:
21. Մակրոմոլեկուլների չգրգռված չափերը: Սահմանեք և մեկնաբանեք:

ԳԼՈՒԽ 5. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Ինչպես գիտենք, բարձրամոլեկուլային միացությունների ստացման համար ելանյութ են ծառայում ցածրամոլեկուլային նյութերը՝ **մոնոմերները**, որոշ դեպքերում՝ **օլիգոմերները**: Բարձրամոլեկուլային միացության ստացում հնարավոր է, եթե մոնոմերի մոլեկուլը ի վիճակի է փոխազդելու առնվազն երկու այլ մոլեկուլների հետ, այսինքն՝ եթե այն **բիֆունկցիոնալ** է:

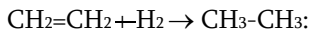
Եթե A-ով նշանակենք մոնոմերային օղակը, ապա պոլիմերման պրոցեսը կարող ենք ներկայացնել այսպես՝



որտեղ A'-ը մակրոմոլեկուլի էլեմենտար օղակն է:

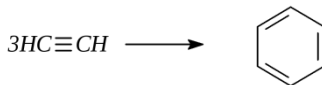
Մոլեկուլի ֆունկցիոնալությունը որոշվում է մեկ մոլեկուլում պարունակվող ֆունկցիոնալ խմբերով՝ (-OH, -NH₂, =NH, -SH և այլն):

Պարունակվող ֆունկցիոնալ խմբերի քանակից կախված՝ մոլեկուլը կարող է լինել մոնո, բի, տրի, տետրաֆունկցիոնալ և այլն: Մոլեկուլի ֆունկցիոնալությունը որոշվում է նրա կազմում առկա համալուծ կապերի թվով, կամ ջրածնի շարժունակ ատոմներով: Օրինակ՝ էթիլենը բիֆունկցիոնալ է, կարող է միացնել ջրածնի երկու ատոմ՝

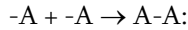


Ացետիլենը տետրաֆունկցիոնալ է, կարող է միացնել ջրածնի 4 ատոմ, $CH \equiv CH + 2H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3$ և այլն:

Քիմիական միացության ֆունկցիոնալությունը հաստատուն չէ, ռեակցիայի պայմաններից կախված՝ այն կարող է փոփոխվել: Օրինակ՝ բենզոլ գոյացնելիս ացետիլենը ոչ թե քառաֆունկցիոնալ է, այլ բիֆունկցիոնալ:



Երկու մոնոֆունկցիոնալ միացություններից գոյանում է միացություն, որն այլևս ռեակցիոնունակ ֆունկցիոնալ խմբեր չի պարունակում՝



Բիֆունկցիոնալ միացությունների փոխազդեցությունից գոյանում են նյութեր, որոնք ունեն նույն ֆունկցիոնալությունը, ինչ-որ ելանյութերը:

Բիֆունկցիոնալ մոնոմերից ստացված մակրոմոլեկուլների կառուցվածքը գծային է: Եթե ելանյութի ֆունկցիոնալությունը մեծ է 2-ից, ապա ստացվում են ճյուղավորված կամ ցանցաձև մակրոմոլեկուլներով պոլիմերներ: Հետևաբար սինթետիկ մակրոմոլեկուլների երկրաչափական կառուցվածքը կախված է մոնոմերի ֆունկցիոնալությունից և պոլիմերման ռեակցիայի պայմաններից:

Նշենք, որ մոնոմերի պոլիֆունկցիոնալությունը պոլիմերի ստացման անհրաժեշտ, բայց ոչ բավարար պայման է: Պոլիմերման ռեակցիայի ընթացքի համար անհրաժեշտ են համապատասխան պայմաններ, որոնք կքննարկենք հետագայում:

Ներկայումս հայտնի են բարձրամոլեկուլային միացությունների ստացման հետևյալ հիմնական մեթոդները՝ *շղթայական պոլիմերում*, *պոլիկոնդենսում* և *ցիկլերի վերածումը գծային պոլիմերների*: Քննարկենք դրանք առանձին-առանձին:

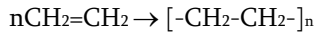
5.1. Շղթայական պոլիմերում

Սա պոլիմերների ստացման ամենատարածված եղանակն է: Ներկայումս օգտագործվող պոլիմերներից շատերն ստացվում են հենց այս եղանակով:

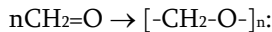
Պոլիմերման պրոցեսն ընթանում է ռեակցիային մասնակցող նյութերի հագեցվածության նվազումով և նրանց միջին մոլեկուլային զանգվածի աճով:

Այն բարձրամոլեկուլային նյութերը, որոնց համար ելանյութ են ծառայել միայն մեկ կրկնակի կապով մոնոմերները, պոլիմերման պրոցեսի վերջում այլևս կրկնակի կապ չեն պարունակում, այսինքն՝ հազեցված միացություններ են: Մի քանի կրկնակի կապ պարունակող մոնոմերների պոլիմերումից ստացվում են բարձրամոլեկուլային միացություններ, որոնք կրկնակի կապեր դեռևս պարունակում են, սակայն նրանց չհազեցվածությունը ավելի փոքր է, քան ելանյութերինը:

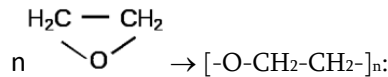
Ոչ սահմանային ածխաջրածինների պոլիմերման արդյունքում ստացվում են կարբոնշղթայավոր պոլիմերներ՝



Եթե պոլիմերն ստացվում է ոչ թե ածխածին-ածխածին, այլ ածխածնի և որևէ այլ ատոմի միջև համալուծ կապով միացությունից, ապա ստացվում են հետերոշղթայավոր միացություններ: Օրինակ՝ ֆորմալդեհիդի ստացումը՝



Պոլիմերում իրականանում է նաև ցիկլիկ կառուցվածքով մոնոմերների պոլիմերումից: Այս դեպքում պոլիմերումն ընթանում է ցիկլի բացումով. Օրինակ՝ էթիլենօքսիդի պոլիմերումը՝



Ներկայումս ապացուցված է, որ շղթայական պոլիմերումն ընթանում է շղթայական մեխանիզմով:

Շղթայական պոլիմերման ժամանակ գոյացած մակրոմոլեկուլների երկարությունը շատ մեծ է: Նրանց մոլեկուլային զանգվածը հասնում է մի քանի հարյուր հազարի և նույնիսկ միլիոնների: Ընդ որում, մակրոմոլեկուլների չափերը, հետևաբար նաև մոլեկուլային զանգվածը աճում են ոչ թե աստիճանաբար, այլ գրեթե ակնթարթորեն:

Ինչպես բոլոր շղթայական ռեակցիաները, պոլիմերման պրոցեսը ևս բաղկացած է առնավազն երեք փուլերից՝ **ակտիվ կենտրոնի գոյացումից, շղթայի աճից և շղթայի խզումից** (տե՛ս էջ 52):

Շղթայական պոլիմերման էական տարբերությունը ցածրամոլեկուլային նյութերի շղթայական ռեակցիայից այն է, որ շղթայի աճին մասնակցող բոլոր մոլեկուլները միանում են իրար քիմիական կապերով մեկ մակրոմոլեկուլի ձևով: Այսինքն՝ ռեակցիոն շղթան վերածվում է պոլիմերային շղթայի, որի երկարությունը համեմատական է ռեակցիոն շղթայի երկարությանը, այսինքն՝ շղթայի աճի հաջորդական ակտերի թվին:

Ինչքան ավելի մեծ է շղթայի աճի արագությունը՝ համեմատած շղթայի խզման արագության հետ, այնքան ավելի երկար կլինի ռեակցիոն շղթան կամ պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի արժեքը: Այսինքն՝ ռեակցիոն շղթայի երկարությունը, հետևաբար նաև պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը կախված են պոլիմերման պրոցեսի տարրական ռեակցիաների արագությունների հարաբերությունից:

Շղթայական պոլիմերման համար ակտիվ կենտրոններ կարող են հանդիսանալ ակտիվ ռադիկալները, իոնները կամ իոն-ռադիկալները:

Նշենք, որ ազատ ռադիկալներ են կոչվում այն էլեկտրաչեզոք մասնիկները, որոնք ունեն մեկ կամ երկու չզույգավորված էլեկտրոն:

Կախված ակտիվ կենտրոնի բնույթից, տարբերակում են **ռադիկալային** և **իոնական պոլիմերումներ**: Այս երկու տեսակի շղթայական պոլիմերումների մեխանիզմները և հարուցման եղանակները տարբեր են:

Ներկայումս ապացուցված է, որ **ջերմային, ֆոտո** և **պերօքսիդներով** հարուցված պոլիմերումներն ընթանում են ազատ ռադիկալների առաջացումով, իոնական պոլիմերումն ընթանում է **կատայիզատորների** առկայությամբ, ուստի երբեմն այդ տիպի պոլիմերումն անվանում են **կատայիզիկ**:

5.2. Ռադիկալային պոլիմերում

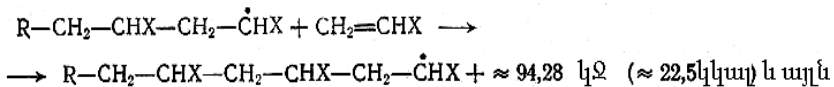
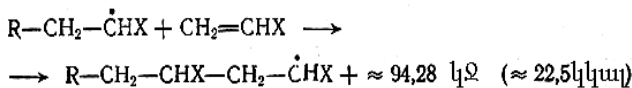
Ռադիկալային պոլիմերման դեպքում ակտիվ կենտրոններ են **ազատ ռադիկալները**: Ազատ ռադիկալներ կարելի է ստանալ տարբեր եղանակներով, օրինակ՝ որոշ մոլեկուլների, այսպես կոչված, **հարուցիչների** մոլեկուլների ճեղքումով կամ մոնոմերների մոլեկուլների տաքացմամբ կամ ճառագայթմամբ: Չզույգավորված էլեկտրոնի առկայության պատճառով դրանք հեշտությամբ փոխազդեցության մեջ են մտնում՝ զանազան նյութերի, այդ թվում նաև ոչ սահմանային միացությունների հետ՝



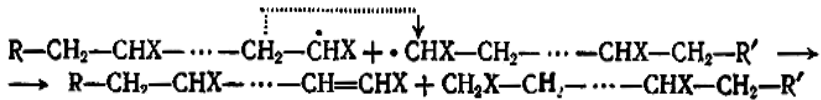
Շղթայի աճի ընթացքում ազատ ռադիկալը հաջորդաբար փոխազդում է մոնոմերի մոլեկուլների հետ, ընդ որում, աճող ռադիկալն ինքը ևս պրոցեսի ընթացքում աճող մոլեկուլային զանգվածով ազատ ռադիկալ է:

Շղթայի աճի ռեակցիայի արդյունքում π կապը վեր է ածվում σ կապի: π և σ կապերի էներգիաների տարբերության հաշվին այս ռեակցիան միշտ ընթանում է ջերմության անջատմամբ:

Ռեակցիոն շղթայի խզումն իրականանում է չզույգավորված էլեկտրոնի անհետացման հաշվին: Ուստի, որպես կանոն, շղթայի խզումը իրականանում է երկու ռադիկալների փոխազդեցության հետևանքով: Նման պրոցեսի պարզագույն տարբերակը ազատ ռադիկալների **ռեկոմբինացիան** (միմյանց միացումն) է՝



կամ **դիսպրոպորցիոնացումը**՝



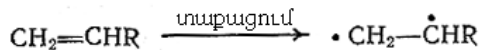
Ազատ ռադիկալի գոյացումը միշտ կապված է որոշակի էներգետիկ ծախսերի հետ: Կախված ռադիկալի գոյացման եղանակից՝ տարբերակում են *ջերմային*, *ֆոտոքիմիական*, *ռադիացիոն* և *հարուցված* պոլիմերումներ:

5.3. Ռադիկալային պոլիմերման հարուցման մեթոդները

Ըստ առաջնային ռադիկալների հարուցման ձևերի՝ տարբերակում են *ջերմային*, *ֆոտոքիմիական*, *ռադիացիոն*, *էլեկտրաքիմիական պոլիմերումներ* և *պոլիմերում հարուցիչով*:

Ջերմային պոլիմերում – Իրականացվում է ջերմության ազդեցության տակ: Մաքուր ջերմային պոլիմերում հազվադեպ է հանդիպում, քանի որ թթվածնի և մի շարք այլ նյութերի առկայությունը ռեակցիոն խառնուրդում հանգեցնում է նրան, որ վերջիններս կատարում են ինգիբիտորների, հարուցիչների և այլ դերեր:

Մաքուր մոնոմերի ջերմային պոլիմերման դեպքում ազատ ռադիկալի գոյացումը կարելի է ներկայացնել որպես կրկնակի կապի բացման՝



և մոնոմերի մոլեկուլի հետ առաջացած բիռադիկալի հետագա փոխազդեցության արդյունք՝

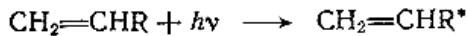


Հետագայում բիռադիկալները վերածվում են պոլիմերային մոնո-
ռադիկալների:

Ջերմային պոլիմերումն ունի բավականին բարձր ակտիվացման
էներգիա, ուստի ընթանում է շատ դանդաղ, և նրա արագությունը
խիստ կախված է ջերմաստիճանից:

Ջերմաստիճանի մեծացումը հանգեցնում է ռեակցիայի արագաց-
ման, սակայն զուգահեռաբար փոքրանում է ստացվող պոլիմերի մոլե-
կուլային զանգվածը:

Ֆոտոքիմիական պոլիմերում – Հարուցվում է մոնոմերի լուսա-
վորման միջոցով: Պոլիմերման մեխանիզմը վերջնականորեն չի
պարզված: Ենթադրվում է, որ մոնոմերի մոլեկուլը, լուսային քվանտ
կլանելով, անցնում է գրգռված վիճակի՝



Գրգռված մոլեկուլը մոնոմերի մի այլ մոլեկուլի բախվելիս կա՛մ
սպասակտիվացվում է, կա՛մ մոնոմոլեկուլյար ձևափոխման արդյուն-
քում գրգռված մոլեկուլը բիռադիկալ է գոյացնում՝



Ռադիացիոն պոլիմերում – Նման է ֆոտոքիմիական պոլիմեր-
մանը: Այս դեպքում ևս ռեակցիայի արագությունն ուղիղ համեմատա-
կան է ճառագայթման ինտենսիվության քառակուսի արմատին:

Ռադիացիոն պոլիմերման դեպքում իոնիզացնող ճառագայթման
(α -, β -, γ -, ռենտգենյան ճառագայթներ, արագացված էլեկտրոններ)
ազդեցության տակ ևս գոյանում են ազատ ռադիկալներ, որոնք հարու-
ցում են պոլիմերման պրոցեսը:

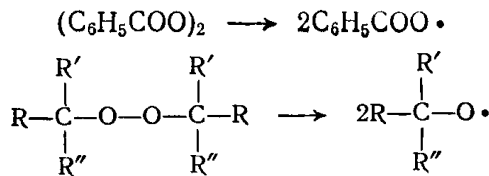
Էլեկտրաքիմիական պոլիմերում – Պոլիմերման հարուցումն
իրականացվում է էլեկտրական հոսանքի ազդեցության տակ:

Վերը նկարագրված եղանակներով աշխատելիս ռադիկալային պոլիմերումն ընթանում է շատ դանդաղ, որը անհարմարություններ է ստեղծում արդյունաբերական մասշտաբներով պոլիմերներ արտադրելիս: Ուստի արդյունաբերական մասշտաբներով աշխատելիս ռադիկալային պոլիմերման ամենահաճախ օգտագործվող մեթոդը հարուցիչով պոլիմերման մեթոդն է:

Պոլիմերում հարուցիչով – Հարուցիչները հեշտությամբ ազատ ռադիկալների վերածվող նյութեր են:

Պոլիմերման պրոցեսը հարուցելու համար անհրաժեշտ ազատ ռադիկալները ներմուծվում են պոլիմերվող համակարգ կա՛մ ազատ վիճակում, կա՛մ ռեակցիայի պայմաններում հեշտությամբ ազատ ռադիկալների վերածվելու ընդունակ միացությունների՝ **հարուցիչներ**ի տեսքով:

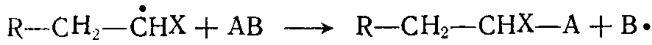
Որպես հարուցիչներ լայնորեն օգտագործվում են **ացիլ- և ալկիլպերօքսիդներ, հիդրոպերօքսիդներ, անօրգանական պերօքսիդներ, օզոնիդներ** և այլն: Առանձնապես լայն տարածում ունեն պերօքսիդները: Ստորև բերված են **բենզոիլպերօքսիդի** և **ալկիլպերօքսիդի** քայքայման սխեմաները՝



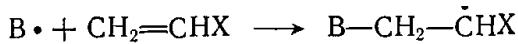
Շղթայական պոլիմերման ռեակցիաները հաճախ ուղեկցվում են **շղթայի փոխանցման ռեակցիաներով**: Սովորաբար շղթայի փոխանցումն իրականանում է խառնուրդների կամ լուծիչի հետ ելակետային կամ աճող ռադիկալների փոխազդեցության հետևանքով:

Ենթադրենք պոլիմերման ռեակցիայի խառնուրդում առկա է AB մոլեկուլ: Եթե ազատ ռադիկալն ունի այնքան էներգիա, որ կարող է

իզել A-B կապը, սպա այդպիսի ռադիկալը AB մոլեկուլի հետ բախվելիս տեղի է ունենում քիմիական կապի քանդում և նոր ազատ ռադիկալի առաջացում՝



Եթե նոր ռադիկալը բավականաչափ ռեակցիոնունակ է, սպա կարող է հարուցել նոր մոլեկուլային շղթա՝



Այս դեպքում ռեակցիոն շղթայի երկարությունը չի նվազում, սակայն ռեակցիոն շղթան մասնատվում է մի քանի մոլեկուլային շղթաների, որի արդյունքում նվազում է գոյացած պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը: Շղթայի փոխանցման հնարավորությունն աճում է ջերմաստիճանի աճին գուրընթաց:

Մակրոմոլեկուլներին շղթայի փոխանցման դեպքում գոյանում են ճյուղավորված մակրոմոլեկուլներ:

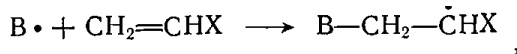
Պոլիմերման ժամանակ շղթայի փոխանցում կարող է իրականանալ կա՛մ լուծիչի մոլեկուլներին, կա՛մ այն մոլեկուլներին, որոնք հատուկ ռեակցիոն խառնուրդ են մտցվում շղթայի փոխանցման երևույթի օգտագործմամբ ստացվող պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը կարգավորելու նպատակով: Այդ նյութերը կոչվում են ***ինգիբիտորներ (կայունացուցիչներ)*** և ***ռեգուլյատորներ (կարգավորիչներ)***:

5.4. Ինգիբիտորներ և ռեգուլյատորներ

Պոլիմերման ընթացքում շղթայի խզման և փոխանցման երևույթները գործնականում լայնորեն օգտագործվում են կանխատեսված ժամանակից շուտ մոնոմերների պոլիմերման պրոցեսները կանխելու և պոլիմերման պրոցեսը կարգավորելու համար: Պոլիմերման պրոցեսը կանխելու համար ռեակցիոն խառնուրդին ավելացնում են ***ինգի-***

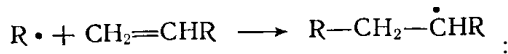
քիտորներ կամ **կայունացուցիչներ**: Դրանք այնպիսի նյութեր են, որոնք մոնոմերներին խառնվելիս գոյացնում են պոլիմերման ոչ ունակ միացություններ: Բացի այդ, լինելով հեշտությամբ օքսիդացող նյութեր, նրանք քայքայում են մոնոմերներին և մթնոլորտային թթվածնի փոխազդեցությունից գոյացող պերօքսիդներին:

Ինգիբիտորների գործողության սկզբունքը հետևյալն է: Մոլեկուլին շղթայի փոխանցման դեպքում կարող է գոյանալ քիչ ռեակցիոն-ունակ ազատ ռադիկալ՝

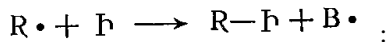


որն ի վիճակի չէ շարունակել ռեակցիոն շղթան և միանում է պոլիմերային ռադիկալին: Արդյունքում ռեակցիոն շղթան խզվում է և պոլիմերման պրոցեսը կա՛մ դանդաղում է, կա՛մ լրիվ է դադարում: Այդպիսի նյութերը կոչվում են **ինգիբիտորներ**:

Այս կամ այն ռեակցիայի հետևանքով գոյացած ազատ ռադիկալը կարող է փոխազդեցության մեջ մտնել մոնոմերի մոլեկուլի հետ՝



Կամ փոխազդել ինգիբիտորի մոլեկուլի հետ՝



Կախված նրանից, թե ավելացված նյութը պոլիմերման պրոցեսն ընդհատո՞ւմ է, թե՞ դանդաղեցնում, պոլիմերացումն արգելափակող նյութերը տարբերակվում են **ինգիբիտորների** և **դանդաղեցուցիչների**:

Ինգիբիտորները լայնորեն կիրառվում են մոնոմերների պահպանման ընթացքում նրանց պոլիմերացումը խոչընդոտելու նպատակով: Բնականաբար, պոլիմերումից առաջ մոնոմերը մաքրվում է ինգիբիտորից: Մոնոմերը պոլիմերումից պահպանելու համար անհրաժեշտ ինգիբիտորի քանակը տատանվում է մոնոմերի զանգվածի 0,1-1 % սահմաններում:

Դանդադացուցիչները նյութեր են, որոնք նվազեցնում են պոլիմերման արագությունը: Մրանց գործողության սկզբունքը նույնն է, ինչ որ ինգիբիտորներինը, միայն թե սրանք ավելի դանդաղ են ազդում:

Ռեգուլատորների (կարգավորիչների) աշխատանքի սկզբունքը ինգիբիտորներից տարբերվում է նրանով, որ շղթայի փոխանցման հետևանքով գոյացած ռադիկալների ակտիվությունը այնպիսին է, որ դրանք նկատելիորեն չեն ազդում պոլիմերման արագության վրա: Սակայն ժամանակից շուտ խզելով ազատ ռադիկալներին՝ նվազեցնում են գոյացող պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը:

Քանի որ մոլեկուլային զանգվածի նվազումը համեմատական է ավելացված ռեգուլատորի քանակին, ուստի վերջիններիս կիրառումը թույլ է տալիս լայն սահմաններում կարգավորել սինթեզվող պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը և վերջին հաշվով՝ ստանալ պահանջվելիք մոլեկուլային զանգվածով պոլիմերային նմուշներ:

5.5. Պոլիմերման արագության հավասարման արտածումը

Շղթայի աճի գումարային արագությունը, որը հավասար է մոնոմերի կոնցենտրացիայի փոփոխման արագությանը, կարելի է գրել որպես այն ռեակցիաների գումար, որոնցում ծախսվում է մոնոմերը՝

$$-\frac{d[M]}{dt} = \sum_n k_{s\bar{a}} [M][R_n^*] + k_{\bar{a}\bar{a}E} [S][M]:$$

Ըստ մեր երրորդ ենթադրության՝ մոնոմերը ծախսվում է միայն շղթայի աճի ռեակցիաներում, ուստի այս հավասարման երկրորդ անդամը կարելի է անտեսել:

Ըստ մեր երկրորդ ենթադրության՝ մակրոռադիկալների ռեակցիոնունակությունը կախված չէ նրանց երկարությունից, այսինքն՝ մակրոռադիկալների բոլոր ռեակցիաները բնութագրվում են նույն

հաստատունով: Դա մեզ թույլ է տալիս ռեակցիայի արագության հաստատունի արժեքը հանել գումարի նշանի տակից:

Եվ այսպես, մեր հավասարումը կարող ենք գրել այսպես՝

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \sum_n [M] [\dot{R}_n]$$

Հավասարումը պարզեցնելու համար $\sum_n [\dot{R}_n]$ - ը նշանակենք

$[R]$ -ով: Կունենանք

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [\dot{R}]$$

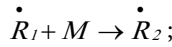
Այս հավասարման մեջ մտնում է ռադիկալների կոնցենտրացիան: Փորձնական եղանակով որոշել այն շատ դեպքերում անհնարին է, ուստի աշխատենք այն արտահայտել էլանյութերի կոնցենտրացիայով: Դրա համար օգտվենք **ստացիոնար կոնցենտրացիաների մեթոդից**, համաձայն որի՝ ռեակցիայի ընթացքում հաստատվում է այնպիսի վիճակ, որի դեպքում միջանկյալ նյութերի կոնցենտրացիան մնում է հաստատուն: Դրանց փոփոխման արագությունը հավասարեցնելով 0-ի՝ կարելի է դիֆերենցիալ հավասարումը փոխարինել սովորական հանրահաշվական հավասարումներով և ռադիկալների կոնցենտրացիան կարտահայտենք էլակետային նյութերի կոնցենտրացիայով:

Էլակետայի ռադիկալներն առաջանում են հարուցման ռեակցիայի միջոցով և ծախսվում են շղթայի աճի ռեակցիաներում՝

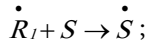
$$\frac{d[R_i]}{dt} = v_i - k_{s,i} [R_i] [M] \approx 0$$

R_i ռադիկալն առաջանում է հետևյալ ռեակցիայով՝ $\dot{R}_i + M \rightarrow \dot{R}_i$,
և ծախսվում է՝

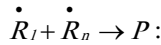
1. շղթայի աճի ռեակցիայում՝



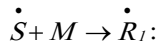
2. լուծիչին շղթայի փոխանցման ռեակցիայում՝



3. շղթայի խզման ռեակցիայում, երբ այն բախվում է որևէ ռադիկալի՝



Այն առաջանում է նաև \dot{S} ռադիկալից, որն առաջացել էր շղթայի փոխանցումից լուծիչի մոլեկուլին հետևյալ հավասարումով՝



Այսպիսով՝ \dot{R}_1 ռադիկալի կոնցենտրացիայի փոփոխման արագության համար կարող ենք գրել՝

$$\begin{aligned} \frac{d[\dot{R}_1]}{dt} &= k_{s\dot{a}}[\dot{R}_i][M] - k_{s\dot{a}}[\dot{R}_1][M] - k_{\dot{a}\dot{a}E}[\dot{R}_1][S] - \\ &- k_{E/2}[\dot{R}_1][\dot{R}] + k'_{s\dot{a}}[\dot{S}][M] \approx 0 \end{aligned}$$

\dot{R}_2 ռադիկալն առաջանում է \dot{R}_1 ռադիկալից հետևյալ ռեակցիայով՝ $\dot{R}_1 + M \rightarrow \dot{R}_2$ և ծախսվում է շղթայի աճման ռեակցիայում՝ $\dot{R}_2 + M \rightarrow \dot{R}_3$ լուծիչի մոլեկուլին փոխանցման և շղթայի խզման ռեակցիաներում: Ուստի \dot{R}_2 -ի կոնցենտրացիայի փոփոխման հավասարումը կունենա հետևյալ տեսքը՝

$$\begin{aligned} \frac{d[\dot{R}_2]}{dt} &= k_{w_2}[\dot{R}_1][M] - k_{w_2}[\dot{R}_2][M] - k_{up\dot{h}_u}[\dot{R}_2][S] - \\ &- k_{juq}[\dot{R}_2][\dot{R}] \approx 0 \end{aligned}$$

Նույն եղանակով՝ \dot{R}_n ռադիկալի կոնցենտրացիայի փոփոխության համար կարող ենք գրել

$$\frac{d[\dot{R}_n]}{dt} = k_{w_2}[\dot{R}_{n-1}][M] - k_{w_2}[\dot{R}_n][M] - k_{\mu n}[\dot{R}_n][S] - k_{\mu q}[\dot{R}_n][\dot{R}] \approx 0$$

$$\frac{d[S^*]}{dt} = k_{\mu n}[\dot{R}][S^*] - k'_{w_2}[S^*][M] = 0$$

Այս բոլոր հավասարումների գումարման արդյունքում, եթե անտեսենք $k_{w_2}[\dot{R}_n][M]$ -ը, քանի որ n -ի մեծ արժեքների դեպքում $[\dot{R}_n]$ -ը շատ փոքր է, կստանանք՝

$$V_i = k_{w_2}[\dot{R}_n][M] + k_{\mu q}[\dot{R}]^2$$

Այսպիսով, օգտվելով ստացիոնար կոնցենտրացիաների մեթոդից՝ ռադիկալների կոնցենտրացիան արտահայտեցինք էլանյութերի կոնցենտրացիաներով: Մեր ստացած հավասարումներից կունենանք՝

$$[\dot{R}] = \sqrt{\frac{V_i}{k_{\mu q}}} = \left(\frac{2k_i f(I)}{k_{\mu q}} \right)^{1/2}$$

որտեղ I -ն ինիցիատորի կոնցենտրացիան է: Այս արտահայտությունը տեղադրելով պոլիմերման արագության հավասարման մեջ՝ կստանանք՝

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \left(\frac{2kf(I)}{k_{\mu q}} \right)^{0,5}$$

Այսպիսով՝

Ռադիկալային պոլիմերման արագությունը ուղիղ համեմատական է մոնոմերի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և հարուցիչի կոնցենտրացիայի 0,5 աստիճանին:

5.6. Պոլիմերման միջին աստիճանի հավասարման արտածումը

Ինչպես արդեն սահմանել ենք, պոլիմերման միջին աստիճանը հավասար է պոլիմերված մոնոմերային օղակների քանակը բաժանած մակրոշղթաների թվի վրա՝

$$\overline{P}_n = \frac{\Delta M}{n},$$

որտեղ

$$\Delta M = [M]_0 \alpha = [M]_0 - [M]t :$$

α -ն պոլիմերի ելքն է կամ այլ կերպ՝ *մոնոմերի կոնվերսիան*:

\overline{P}_n -ի որոշման համար պետք է իմանալ մակրոմոլեկուլների քանակը պոլիմերային խառնուրդում:

Կինետիկական շղթայի վերլուծությունը թույլ է տալիս ենթադրել, որ եթե հաշվի չառնենք շղթայի փոխանցման ռեակցիան, ապա մակրոմոլեկուլներին ընդհանուր թիվը պոլիմերային խառնուրդում կորոշվի ելակետային ռադիկալների քանակով և շղթայի խզման մեխանիզմով:

Մենք ենթադրել ենք, որ խզումը տեղի է ունենում ռադիկալների ռեկոմբինացիայով: Հետևաբար 2 ռադիկալից կառաջանա 1 ակտիվ մակրոշղթա: Ելակետային ռադիկալների ընդհանուր քանակը ստանալու համար հարկավոր է ինտեգրել նրանց գոյացման արագության հավասարումն ըստ ժամանակի՝

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_i [I] :$$

Ինտեգրելուց հետո կունենանք՝

$$[I] = [I]_0 e^{-k_i t},$$

որտեղ $[I]$ -ն հարուցիչի կոնցենտրացիան է ժամանակի t պահին:

Ելակետային ռադիկալների ընդհանուր քանակն է՝ $2([I] - [I]_0)$: Մակրոշղթաների քանակը 2 անգամ պակաս է, քանի որ 2 ռադիկալից գոյանում է մեկ մակրոշղթա: Այս դատողությունների հիման վրա կստանանք՝

$$n = \frac{2([I] - [I]_0)}{2} = [I]_0 - [I]_0 e^{-k_i t};$$

$$\bar{P}_n = \frac{DM}{n} = \frac{a[M]_0}{[I]_0(1 - e^{-k_i t})}; \quad (1)$$

Այսպիսով՝ ստացանք պոլիմերման միջին աստիճանի արտահայտությունն այն դեպքի համար, երբ անտեսել էինք լուծիչին՝ շղթայի փոխանցման մեխանիզմով առաջացած պոլիմերի քանակը: Եթե ուզում ենք հաշվի առնել նաև շղթայի փոխանցման միջոցով առաջացած պոլիմերի քանակը ևս, ապա կգրենք շղթայի փոխանցման ռեակցիայի արագության հավասարումը, կինտեգրենք և կգումարենք այն նախորդ հավասարմանը՝

$$-\frac{d[S]}{dt} = k \left[S \left(\frac{v_i}{k_{tz}} \right) \right]^{1/2}, \quad \Rightarrow \quad n' = \int_0^t k[S] \left(\frac{v_i}{k_{tz}} \right)^{1/2} dt :$$

Շղթայի փոխանցման մեխանիզմը հաշվի առնելու համար այս արտահայտությունը կգումարենք պոլիմերման միջին աստիճանի համար ստացված (1) արտահայտության համարիչին:

5.7. Տարբեր գործոնների ազդեցությունը ռադիկալային պոլիմերման արագության վրա

Երբ քննարկում ենք գործոնների ազդեցությունը ռադիկալային պոլիմերման վրա, անհրաժեշտ է հաշվի առնել, որ միևնույն գործոնը միանգամայն այլ ձևով կարող է ազդել մակրոշղթայի հարուցման, խզման և փոխանցման աստիճանների վրա:

Ջերմաստիճանի ազդեցությունը - Նախ քննարկենք ջերմաստիճանի ազդեցությունը ռադիկալային պոլիմերման վրա: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց աճում են բոլոր քիմիական ռեակցիաների արագությունները, այդ թվում նաև պոլիմերման պրոցեսի տարրական ռեակցիաների արագությունները: Ակտիվ կենտրոնների գոյացման արագության աճը հանգեցնում է մոնոմերից պոլիմերի գոյացման արագության աճին այն դեպքում, երբ շղթայի խզման ռեակցիայի արագության աճը հակառակը՝ դանդաղեցնում է այդ պրոցեսը, կարճացնում է ռեակցիոն շղթան և դրանով իսկ նվազեցնում առաջացած պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը: Շղթայի աճի ռեակցիայի արագության աճը հանգեցնում է ռեակցիոն շղթայի, հետևաբար նաև պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի աճին:

Ակտիվ կենտրոնների առաջացման արագությունն ավելի մեծ է, քան շղթայի աճի և խզման ակտերի արագությունները: Ընդ որում, ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց՝ ակտիվ կենտրոնների առաջացման արագությունն ավելի շատ է աճում, քան շղթայի աճի և խզման արագությունները:

V_w -ի աճը (6) հավասարման մեջ հանգեցնում է պոլիմերման գումարային արագության աճին:

Ակտիվ կենտրոնների արագության աճին զուգընթաց՝ աճում է նրանց կոնցենտրացիան, որի հետևանքով աճում են շղթայի աճի (տե՛ս (5) հավասարումը) և շղթայի խզման (տե՛ս (2) հավասարումը) արագությունները:

Մակայն հավասարումների համեմատումից հետևում է, որ շղթայի իզման արագությունն ավելի շատ է աճում, քան աճի արագությունը: Համապատասխանաբար նվազում է պոլիմերման միջին աստիճանը, որը որոշվում է այդ պրոցեսների արագությունների հարաբերությամբ:

Հարուցիչի կոնցենտրացիա - Հարուցիչի կոնցենտրացիայի աճին գուզընթաց, նրա քայքայման հետևանքով գոյացող ազատ ռադիկալների թիվն աճում է, արդյունքում աճում է ակտիվ կենտրոնների թիվը, հետևաբար նաև պոլիմերման գումարային արագությունը: Բնականաբար, այդ ընթացքում նվազում է գոյացող պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը:

Մոնոմերի կոնցենտրացիա - Լուծույթում պոլիմերման պրոցես իրականացնելիս մոնոմերի կոնցենտրացիայի աճին գուզընթաց՝ պոլիմերման գումարային արագությունը և ստացված պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածն աճում են (տե՛ս (6) և (8) հավասարումները): Եթե լուծիչը մասնակցում է շղթայի փոխանցման ռեակցիային, ապա այդ կախումը շատ ավելի բարդ է լինում, որը մենք չենք քննարկի:

Ճնշում - Մի քանի աստիճաններ ճնշումները գրեթե չեն ազդում ռադիկալային պոլիմերման արագության վրա: Բարձր ճնշումների դեպքում պոլիմերման արագությունն աճում է, սակայն պոլիմերման միջին աստիճանը չի փոխվում:

5.8. Պոլիմերման իրականացման եղանակները

Հայտնի են պոլիմերման հետևյալ եղանակները՝ *պոլիմերում զանգվածում կամ բրկում, պոլիմերում լուծույթում, էմուլսիոն պոլիմերում, պոլիմերում պինդ փուլում:*

Պոլիմերում զանգվածում – Սա այն դեպքն է, երբ մոնոմերը պոլիմերվում է կոնդենսացված վիճակում առանց լուծիչի առկայության: Եթե գոյացած պոլիմերը լուծելի է իր մոնոմերում, ապա պոլիմերման արդյունքում ստացվում է պոլիմերի միաձույլ պինդ զանգված, որն ունենում է պոլիմերման անոթի ձևը:

Սովորաբար այս ձևի պոլիմերումն իրականացնում են հարուցիչների առկայության պայմաններում: Պոլիմերմանը զուգընթաց՝ համակարգի մածուցիկությունն աճում է, դժվարանում է ջերմափոխանակության պրոցեսը, անոթի տարբեր տիրույթներում պոլիմերումն իրականանում է տարբեր ջերմաստիճաններում, դժվար է լինում ստացված պոլիմերային բլոկի վերամշակումը: Թվարկված թերությունների պատճառով պոլիմերման այս եղանակը կիրառվում է միայն այն դեպքում, երբ ստացված պոլիմերային բլոկը օգտագործում են որպես պատրաստի արտադրանք: Օրինակ՝ այս եղանակով, մոնոմերը լցնելով կադապարի մեջ, ստանում են թափանցիկ օրգանական ապակու թիթեղներ պոլիստիրոլի և պոլիմեթիլմետակրիլատի պոլիմերումից:

Պոլիմերում լուծույթում – Պոլիմերման այս եղանակն իրականացնում են երկու ձևով: Առաջինի դեպքում, որը կոչվում է լաքային, օգտագործում են այնպիսի լուծիչ, որում լուծվում են և՛ մոնոմերը, և՛ պոլիմերը: Գոյացած պոլիմերային խառնուրդը՝ լաքը, օգտագործում են որպես այդպիսին կամ անջատում են պոլիմերը նստեցման եղանակով կամ լուծիչը գոլորշիացնելով: Պոլիմերման այս եղանակի դեպքում հեշտությամբ կարգավորվում է ջերմաստիճանը, սակայն ստացվում է փոքր մոլեկուլային զանգվածով պոլիմեր, որովհետև նախ՝ լուծիչը մասնակցում է շղթայի փոխանցման պրոցեսում և երկրորդ՝ մոնոմերի կոնցենտրացիան փոքր է լինում, ընդ որում, այն ավելի է նվազում պոլիմերման խոր փուլերում:

Երկրորդ դեպքում օգտագործում են լուծիչ, որում լուծվում է մոնոմերը, սակայն չի լուծվում գոյացած պոլիմերը: Արդյունքում պոլի-

մերն անջատվում է լուծույթից և համակարգում գոյանում է երկրորդ՝ պինդ փուլը: Պոլիմերման նման եղանակը կոչվում է երկփուլային պոլիմերում:

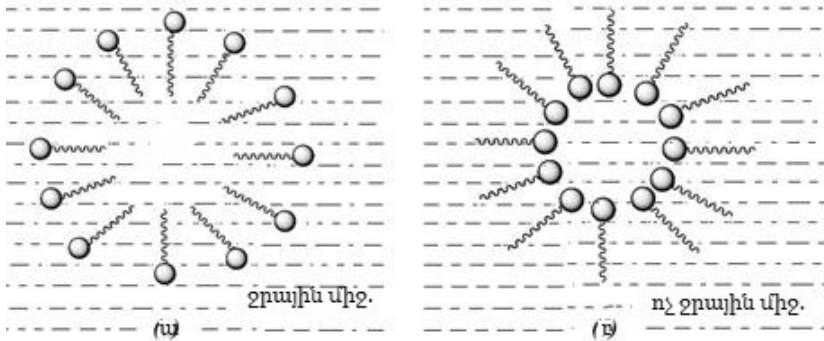
Երկփուլ պոլիմերումը մի շարք յուրահատկություններով տարբերվում է միափուլ պոլիմերումից: Երկրորդ փուլի գոյացման հետևանքով պոլիմերման արագությունը աճում է, որի հետևանքով աճում է նաև գոյացած պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը: Դա պայմանավորված է հետևյալ հանգամանքով: Միջավայրում չլուծվելու պատճառով մակրոմոլեկուլները և մակրոռադիկալները վեր են ածվում կծիկների: Սոնումերի մոլեկուլները մեծ շարժունակության և փոքր չափերի շնորհիվ թափանցում են մակրոկծիկների մեջ և ապահովում շղթայի աճը, սակայն այս դեպքում դժվարանում է շղթայի խզման պրոցեսը, քանի որ նվազում է ակտիվ կենտրոնների մատչելիությունը փոխազդեցությունների համար: Այս պրոցեսն ավելի է խորանում այն դեպքում, երբ մակրոմոլեկուլները և մակրոռադիկալները միմյանց հետ ագրեգատներ են գոյացնում: Հաճախ այս հանգամանքը օգտագործում են բլոկ սոլիմերներ ստանալու նպատակով: Երկփուլ համակարգում գոյացած պոլիմերները պարունակում են մակրոռադիկալներ: Այլ մոնոմերի առկայության դեպքում դրանք կհարուցեն նոր շղթայի աճ, ուստի կստացվեն բլոկ սոպոլիմերներ:

Երկփուլ համակարգում պոլիմերումն անդրադառնում է նաև պոլիմերի՝ ըստ մոլեկուլային զանգվածների բաշխման վրա: Քանի որ այս դեպքում պոլիմերում ընթանում է ն՝ պինդ, ն՝ հեղուկ փուլերում, ուստի գոյանում են տարբեր մոլեկուլային զանգվածներով պոլիմերների ֆրակցիաներ: Դրա հետևանքով ըստ մոլեկուլային զանգվածների բաշխման կորը լղոզվում է և նույնիսկ կարող է պարունակել մի քանի մաքսիմումներ:

Էմուլսիոն պոլիմերում – Պոլիմերման այս եղանակը սինթետիկ պոլիմերների ստացման ամենատարածված արդյունաբերական եղանակն է: Համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում այն ընթանում է բավականաչափ մեծ արագությամբ, որի հետևանքով ստացվում են

մեծ մոլեկուլային զանգվածով և համեմատաբար փոքր պոլիդիսպերսությամբ պոլիմերներ:

Գոյություն ունի էմուլսիոն պոլիմերման երկու եղանակ՝ **էմուլսիոն** (լատեքսային) և **սուսպենզիոն** (կաթիլային):



5.1. Ուղիղ և շրջված միցելների գոյացումը ջրային (ա) և ոջ ջրային (բ) միջավայրերում

Էմուլսիոն պոլիմերման դեպքում որպես դիսպերսիոն միջավայր սովորաբար օգտագործում են ջուր, որում մոնոմերի կոնցենտրացիան 30 ~ 40% է: Կայունացնելու համար համակարգին ավելացնում են էմուլգատոր: Որպես այդպիսիք սովորաբար օգտագործում են օճառներ: Դրանց մոլեկուլները բևեռային գլխիկով երկար ածխաջրածնային շղթաներ են, որոնք նվազեցնում են մակերևութային լարվածությունը ջուր-ածխաջրածին սահմանում՝ դրանով իսկ հեշտացնելով մոնոմերի դիսպերսումը ջրային միջավայրում: Էմուլգատորի մասնիկները հիդրոֆոբ ածխաջրածնային պոչիկների փոխազդեցության հետևանքով միցելներ են գոյացնում ջրային միջավայրում՝ դեպի ջրային միջավայր կողմնորոշելով իրենց բևեռային գլխիկները: Սովորաբար էմուլսիոն պոլիմերային խառնուրդում առկա են լինում էմուլգատորի մոլեկուլներ (եթե այն ինչ-որ չափով լուծելի է ջրային միջավայրում), մոնոմերի մասնիկներ և ածխաջրածնային միջուկում լուծված մոնոմեր պարունակող միցելներ: Պոլիմերվող համակարգին ավելացնում են նաև

հարուցիչը և ռեգուլատորներ, որոնց դերը էմուլսիայի կայունության պահպանումն է: Բնականաբար, ոչ ջրային միջավայրերում գոյանում են շրջված միցելներ, որոնցում բևեռային գլխիկներն ուղղված են դեպի միցելի ներսը, իսկ ածխաջրածնային պոչերը՝ դեպի դուրս: Նման իրավիճակն օգտագործվում է բևեռային կառուցվածքով մոնոմերները պոլիմերելիս:

Էմուլսիոն պոլիմերման արդյունքում ստանում են լատեքս, որն օգտագործում են որպես այդպիսին կամ նրանից անջատում են պոլիմերը:

Մուսպենզիոն պոլիմերումը նույն էմուլսիոն պոլիմերումն է, միայն թե այս դեպքում օգտագործվող մոնոմերը մասնակցում է ռեակցիոն խառնուրդին կաթիլների ձևով:

Պոլիմերում պինդ փուլում – Պինդ փուլում՝ մոնոմերի հալման ջերմաստիճանից ցածր ջերմաստիճաններում, լուծիչի բացակայության պայմաններում, պոլիմերվում են շատ միացություններ: Պոլիմերման այս եղանակը բավականաչափ հետազոտված չէ: Այս եղանակով պոլիմերման հարուցման ամենատարածված եղանակը ռադիացիոն կամ ֆոտո- հարուցումն է: Պոլիմերումը մինչև մոնոմերի լրիվ սպառումն իրականացնելու դեպքում ստանում են, այսպես կոչված, պոլիմեր բլոկում, որն ունենում է այն անոթի ձևը, որում իրականացվել է պոլիմերումը: Այն օգտագործում են որպես այդպիսին կամ ենթարկում են համապատասխան վերամշակման:

5.9. Իոնական պոլիմերում

Ազատ ռադիկալային և իոնական պոլիմերումների տարբերությունը այն է, որ տարբեր են այն ակտիվ կենտրոնները, որոնց վրա իրականանում է պոլիմերային շղթաների աճը:

Իոնական պոլիմերման դեպքում հարուցիչների փոխարեն օգտագործվում են **կատալիզատորներ**: Ի տարբերություն հարուցիչների, որոնք պոլիմերման պրոցեսում ձևափոխվում են ակտիվ ռադիկալների, կատալիզատորները դիտարկվում են **իոնների**, ուստի պոլիմերման այս եղանակը հաճախ կոչում են նաև **կատալիտիկ պոլիմերում**:

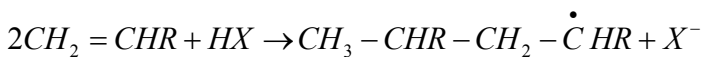
Ռադիկալային պոլիմերումն իրականանում էր աճող շղթայի երկայնքով չգույգավորված էլեկտրոնի փոխանցումով, իսկ իոնական պոլիմերումն ընթանում է **կարբոնիումի իոնի** կամ **կարբանիոնի** գոյացմամբ և աճող շղթայի երկայնքով (+) կամ (-) լիցքի փոխանցմամբ: Ըստ մակրոիոնի լիցքի՝ միմյանցից տարբերում են **կատիոնային** և **անիոնային** պոլիմերումներ:

Անվանումից հետևում է, որ կատիոնային պոլիմերման դեպքում աճող շղթայի ծայրում առկա է (+) լիցք: Այն գոյանում է պոլիմերման պրոցեսի հարուցման ժամանակ և անհետանում է շղթայի խզման կամ փոխանցման ժամանակ:

Անիոնային պոլիմերման դեպքում աճող մակրոիոնի լիցքը բացասական է, կատիոնայինի դեպքում՝ դրական:

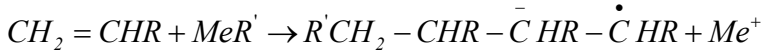


Կատիոնային պոլիմերումն ընթանում է թթուների և Ֆրիդել-Կրաֆտի կատալիզատորների առկայության դեպքում (AlCl₃, BF₃, TiCl₄ SnCl₄ և այլն): Այս կատալիզատորներն էլեկտրադոնորներ են և մոնոմեր միացնելով՝ առաջացնում են կարբոնիումի իոն՝



Առաջացած կարբոնիումի իոնը, փոխազդելով մոնոմերի մոլեկուլի հետ, ասպահովում է շղթայի աճը: Ընդ որում, շղթան ինքը հանդիսանում է կատիոն, որի մոլեկուլային զանգվածն աճում է պրոցեսին գուզրնթաց: Շղթայի աճի պրոցեսն ընթանում է շղթայի երկայնքով (+) լիցքի փոխանցմամբ: Շղթայի խզումն իրականանում է պրոտոնի պոլիմերումով:

Անիոնային պոլիմերման կատալիզատորներն են ավկալիական մետաղները, մետաղօրգանական միացությունները և այլն, այսինքն՝ էլեկտրոնասակցեպտոր հանդիսացող միացությունները: Այս դեպքում կատալիզատորի և մոնոմերի փոխազդեցության արդյունքում գոյանում է կարբանիոն՝



Շղթայի աճի ընթացքում շղթայի երկայնքով փոխանցվում է բացասական լիցք: Շղթայի խզումն իրականացվում է պրոտոնի գրավմամբ:

Իոնական պոլիմերման յուրահատկությունն այն է, որ ցածր ջերմաստիճաններում այն ունենում է շատ մեծ արագություն: Դա կապված է այն հանգամանքի հետ, որ ակտիվ կենտրոնների գոյացման պրոցեսն այս դեպքում ունենում է փոքր ակտիվացման էներգիա: Իոնական պոլիմերումը սովորաբար իրականացնում են լուծույթում ($-50 \sim -130^\circ \text{C}$ ջերմաստիճաններում):

5.10. Պոլիկոնդենսում

Պոլիկոնդենսումը ևս պոլիմերների ստացման տարածված եղանակ է: Պոլիկոնդենսում անվանում են մի քանի մոլեկուլների միացման ռեակցիան, որն ուղեկցվում է պարզագույն նյութերի անջատումով՝ ջուր, սպիրտ, ամիակ, քլորաջրածին և այլն: Հարկ է նշել, որ գոյություն ունեն պոլիկոնդենսման ռեակցիաներ ևս, որոնք չեն ուղեկցվում ցածրամոլեկուլային նյութերի անջատումով, սակայն ենթարկվում են պոլիկոնդենսման պրոցեսի բոլոր օրինաչափություններին:

Պոլիկոնդենսումը բնորոշ է այն միացություններին, որոնցում առկա են որոշակի ֆունկցիոնալ խմբեր: Դրանց փոխազդեցության

արդյունքում գոյանում են նոր ֆունկցիոնալ խմբեր, որոնք իրար են միացնում ռեակցիային մասնակցող մոլեկուլների մնացորդներին:

Պոլիմերման դեպքում ռեակցիոն խառնուրդում առկա են մոնոմերներ և մակրոմոլեկուլներ: Պոլիմերման պրոցեսը դադարում է, երբ սպառվում է մոնոմերը ռեակցիոն խառնուրդում, եթե իհարկե ակտիվ կենտրոնները նախապես չեն ապաակտիվացվել:

Պոլիկոնդենման դեպքում մոնոմերը ծախսվում է պրոցեսի վաղ շրջանում: Սկզբում գոյանում են դիմերներ, տրիմերներ և այլն, ապա ավելի երկար օլիգոմերներ: Այսինքն՝ պոլիկոնդենման աստիճանը աստիճանաբար աճում է ի հաշիվ միմյանց հետ մոլեկուլների փոխազդեցության: Ռեակցիային սովորաբար մասնակցում են բիֆունկցիոնալ միացություններ: Պոլիկոնդենման արդյունքում մոլեկուլների բիֆունկցիոնալությունը պահպանվում է, սակայն փոքրանում է նրանց թիվը ռեակցիոն խառնուրդում: Տեսականորեն պրոցեսը կարող է շարունակվել մինչև մի գերհսկա մակրոմոլեկուլի գոյացում, սակայն գործնականում դա տեղի չի ունենում գծային պոլիկոնդենման ժամանակ: Շղթայի աճը կարող է սահմանափակվել կա՛մ բաղադրիչներից մեկի ավելցուկի, կա՛մ ռեակցիայի դարձելիության, կա՛մ մոնոֆունկցոնալ միացությունների առկայության հաշվին:

Պոլիկոնդենման դեպքում ռեակցիայի ավարտելիությունը չի կարող գնահատվել մոնոմերի կոնվերսիայի (ծախսի) աստիճանով, ինչպես դա արվում է պոլիմերման պրոցեսի ժամանակ: Այնտեղ ռեակցիայի մեջ մտած մոնոմերի քանակը համընկնում է առաջացած պոլիմերի քանակի հետ, ուստի պրոդուկտի մոլեկուլային զանգվածը կարելի է կարգավորել՝ անկախ մոնոմերի պարունակությունից, ասենք փոփոխելով հարուցիչի քանակը կամ ջերմաստիճանը:

Պոլիկոնդենման դեպքում գոյացած պրոդուկտի մոլեկուլային զանգվածը խիստ կախված է մոնոմերի կոնվերսիայի խորությունից, այլ կերպ՝ ռեակցիային մասնակցած մոնոմերի քանակից: Այսինքն՝ պոլիկոնդենման պրոցեսը հնարավոր չէ դադարեցնել պրոցեսի ցանկացած խորության դեպքում: Ավելի հարմար է պրոցեսը դեկա-

վարել ֆունկցիոնալ խմբերի կոնցենտրացիայով, որը միարժեքորեն կապված է պրոդուկտի պոլիկոնդենսման աստիճանի հետ: Պոլիկոնդենսման պրոցեսի կինետիկայի վերլուծությունը հեշտացնելու նպատակով կատարենք մի շարք ենթադրություններ.

- Ենթադրենք, որ մոնոմերի երկու ֆունկցիոնալ խմբերն էլ համարժեք են;
- Ֆունկցիոնալ խմբերի ռեակցիոնունակությունը կախված չէ մոլեկուլի չափերից:

Այս ենթադրությունների ճշտությունը հիմնավորված է փորձնականորեն:

Պոլիկոնդենսման արագությունը կորոշվի համապատասխան ֆունկցիոնալ խմբերի անհայտացման արագությամբ:

Ռեակցիայի ավարտվածությունը՝ P -ն, կորոշվի t ժամանակամիջոցի ընթացքում ռեակցիային մասնակցած ֆունկցիոնալ խմբերի բաժնով՝

$$[M]_t = [M]_o - [M]_o P$$

P_n -ն այս դեպքում կոչվում է **պոլիմերման միջին թվային աստիճան** և հավասար է մոլեկուլների սկզբնական քանակի և ժամանակի t – պահին մոլեկուլների քանակի հարաբերությանը՝

$$P_n = \frac{[M]_o}{[M]_t} = \frac{1}{1 - P}$$

\overline{M}_n -ը (միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը) որոշելու համար P_n -ը պետք է բազմապատկել երկու մոնոմերների մոլեկուլային զանգվածով, եթե ռեակցիան ընթանում է երկու մոնոմերներից բաղկացած համակարգում:

Ընդհանուր դեպքում ռեակցիայի արագությունը համեմատական է մոնոմերի և կատալիզատորի կոնցենտրացիային: Եթե վերջինս չի

ծախսվում պրոցեսի ընթացքում, ապա մոնոմերների հավասար կոնցենտրացիաների դեպքում արագության հավասարումը կունենա հետևյալ տեսքը՝

$$W = K [M]^2$$

5.11. Ռադիկալային սոպոլիմերում

Եվ այսպես՝

Սոպոլիմերում (համատեղ պոլիմերում, համապոլիմերում) կոչվում է երկու կամ ավելի թվով մոնոմերների համատեղ պոլիմերման պրոցեսը:

Սոպոլիմերման արդյունքում ստացվում են **սոպոլիմերներ (համապոլիմերներ)**, որոնք պարունակում են ելակետային մոնոմերային խառնուրդում պարունակող բոլոր մոնոմերային մնացորդները:

Եթե հոմոպոլիմերման դեպքում առկա է միայն մեկ տեսակի աճող շղթա, ապա սոպոլիմերման դեպքում պատկերը բարդանում է, քանի որ այս դեպքում ռեակցիոն խառնուրդում առկա են մի քանի տեսակի աճող շղթաներ և համապատասխան թվով մոնոմերային օղակներ:

Մենք կքննարկենք բինար սոպոլիմերումը, այսինքն՝ երկու տեսակի մոնոմերների համատեղ պոլիմերման պրոցեսը:

Դիցուք ունենք հարուցիչ, որի քայքայման արդյունքում պոլիմերային խառնուրդում գոյանում են \dot{R} տիպի ազատ ռադիկալներ: Դրանք կփոխազդեն համակարգում առկա M_1 և M_2 տիպի մոնոմերների հետ՝ գոյացնելով նոր աճող ազատ ռադիկալներ, որոնցից մեկը կպարունակի M_1 , մյուսը՝ M_2 ծայրային օղակները՝

$$\dot{R} + M_1 \rightarrow \dot{M}_1$$

$$\dot{R} + M_2 \rightarrow \dot{M}_2$$

Այս ձևով գոյացած աճող ռադիկալներից յուրաքանչյուրը կարող է փոխազդել ինչպես M_1 տիպի, այնպես էլ M_2 տիպի մոնոմերների հետ, ընդ որում՝ այդ պրոցեսներից յուրաքանչյուրի հավանականությունը կպայմանավորվի համապատասխան ռեակցիայի արագության հաստատունի արժեքով:

Եթե ենթադրենք, որ աճող ռադիկալի ակտիվությունը կախված է միայն ծայրային օղակի ակտիվությունից և կախված չէ մինչ այդ միացած օղակների թվից և տեսակից, ապա կարող ենք տարբերակել չորս տիպի հնարավոր տարրական ռեակցիաներ և նրանց համապատասխան արագության հաստատուններ՝

$$k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22} :$$

Տարրական ռեակցիան՝

Արագությունը՝

$$1) \dot{M}_1 + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \dot{M}_1$$

$$K_{11}[\dot{M}_1][M_1]$$

$$2) \dot{M}_1 + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \dot{M}_1$$

$$K_{12}[\dot{M}_1][M_2]$$

$$3) \dot{M}_2 + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \dot{M}_2$$

$$K_{22}[\dot{M}_2][M_2]$$

$$4) \dot{M}_2 + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \dot{M}_1$$

$$K_{21}[\dot{M}_2][M_1]$$

Այս չորս տարրական ռեակցիաներով էլ հենց կորոշվեն մոնոմերների ծախսերի ընդհանուր արագությունները, քանի որ նրանց ծախսը շղթայի հարուցման և խզման պրոցեսներում շատ փոքր է:

M_1 մոնոմերը ծախսվում է միայն 1) և 4) ռեակցիաներում: Նրա ծախսի արագությունը կլինի՝

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[\dot{M}_1][M_1] + k_{12}[\dot{M}_2][M_1]:$$

M_2 մոնոմերի ծախսի արագությունը համապատասխանաբար կլինի՝

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[\dot{M}_2][M_2] + k_{12}[\dot{M}_1][M_2]$$

$-\frac{d[M_1]}{dt}$ -ն բաժանելով $-\frac{d[M_2]}{dt}$ -ի կստանանք՝

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[\dot{M}_1][M_1] + k_{21}[\dot{M}_2][M_1]}{k_{22}[\dot{M}_2][M_2] + k_{12}[\dot{M}_1][M_2]} \quad (1)$$

Քանի որ շղթայի աճի ընթացքում շատ անգամ կրկնվում են 2) և 4) ռեակցիաները, այսինքն՝ \dot{M}_1 -ի անցումը \dot{M}_2 ին և \dot{M}_2 -ի անցումը \dot{M}_1 -ի ուստի շատ արագ հավասարակշռություն է հաստատվում՝

$$k_{12}[\dot{M}_1][M_2] = k_{21}[\dot{M}_2][M_1],$$

որտեղից՝

$$[\dot{M}_2] = \frac{k_{12}[\dot{M}_1][M_2]}{k_{21}[M_1]}, \quad k_{21}[\dot{M}_2][M_1] \Leftrightarrow k_{12}[\dot{M}_1][M_2]$$

$$[\dot{M}_2] = [M_1] \frac{k_{12}[\dot{M}_1][M_2]}{k_{21}[M_1]}, \quad (2)$$

$$k_{21}[\dot{M}_2][M_1] \Leftrightarrow k_{12}[\dot{M}_1][M_2]$$

Հավասարման մեջ $k_{21}[\dot{M}_2][M_1]$ -ը փոխարինելով $k_{12}[\dot{M}_1][M_2]$ -ով և \dot{M}_2 -ի փոխարեն տեղադրելով իր արժեքը (2) հավասարումից, այնուհետև ստացված արտահայտության մեջ համա-

րիչն ու հայտարարը բազմապատկելով $[M_1]/k_{12}$ -ով և կրճատելով \dot{M}_1 -ով, կստանանք՝

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} &= \frac{k_{11}[\dot{M}_1][M_1] + k_{12}[\dot{M}_1][M_2]}{\frac{k_{22}}{k_{21}} \frac{k_{12}[\dot{M}_1][M_2]^2}{[M_1]} + k_{12}[\dot{M}_1][M_2]} = \\ &= \frac{k_{11}/k_{12}[\dot{M}_1][M_1]^2 + [\dot{M}_1][M_2][M_1]}{k_{22}/k_{21}[\dot{M}_1][M_2]^2 + [\dot{M}_1][M_2][M_1]} = \\ &= \frac{[\dot{M}_1]}{[\dot{M}_2]} \frac{k_{11}/k_{12}[M_1] + [M_2]}{k_{22}/k_{21}[M_2] + [M_1]} \end{aligned}$$

Նշանակենք $k_{11}/k_{12} = r_1$; $k_{22}/k_{21} = r_2$, կստանանք՝

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3)$$

Սա սուպոլիմերման դիֆերենցիալ հավասարումն է և կոչվում է **Մայոի** և **Լյուսի** հավասարում: r_1 -ը և r_2 -ը կոչվում են **սուպոլիմերման հաստատուններ** կամ **մոնոմերների հարաբերական ակտիվություններ**:

Սուպոլիմերման հաստատունները յուրաքանչյուր ռադիկալի իր մոնոմերի հետ միանալու արագության հաստատունի և մյուս մոնոմերի հետ միանալու արագության հաստատունի հարաբերություններն են՝

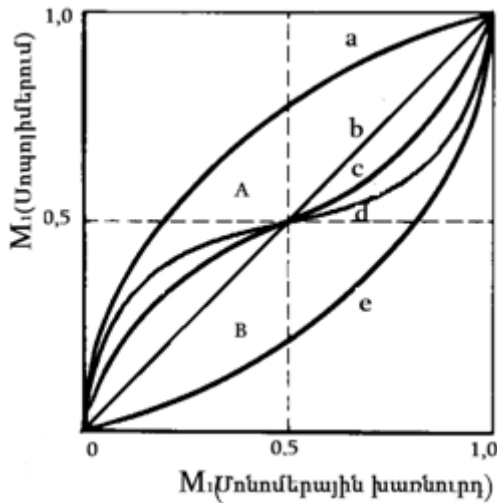
$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad \text{և} \quad r_2 = k_{22}/k_{21} :$$

Այդ մեծություններից է կախված «մոնոմերի կազմ» = f («սպոլիմերի կազմ») կորի տեսքը (նկար 5.2) :

Երբ M_1 մոնոմերի ակտիվությունն ավելի մեծ է, քան M_2 -ինը, ապա գոյացած սոպոլիմերի կազմում գերակշռում է M_1 մոնոմերը (a կոր) (մոնոմերների կազմի համեմատ): Եթե հակառակը՝ M_1 -ն ավելի ակտիվ է, ապա գոյացած սոպոլիմերի կազմում գերակշռում է M_2 մոնոմերը (e կոր) (մոնոմերների կազմի համեմատ): Եթե r_1 -ը և r_2 -ը հավասար են միմյանց, ապա կորերը հատվում են ուղղի հետ այն կետում, որը համապատասխանում է մոնոմերների էկվիմոլեկուլային խառնուրդին (c, d կորեր): Էկվիմոլեկուլայինն այն կետն է, որտեղ մոնոմերի կազմը համապատասխանում է սոպոլիմերի կազմին:

Մոնոմերների այդ խառնուրդը կոչվում է **ազեոտրոպ խառնուրդ**: Բոլոր դեպքերում՝

$$r_1 \times r_2 \ll 1:$$



5.2. Սոպոլիմերի կազմի կորերը: M_2 -ը և M_1 -ը մոնոմերների մոլյար բաժիններն են համապատասխանաբար նրանց էլակետային խառնուրդում և սոպոլիմերի կազմում:

Եթե սուպոլիմերման պրոցեսը խոր չի ընթացել, ապա մոնոմերային խառնուրդի կազմն աննշան է փոփոխվում: Ուստի կարելի է սուպոլիմերի դիֆերենցիալ կազմը նույնացնել նրա ինտեգրալային կազմին, այսինքն՝ փաստորեն գոյացած սուպոլիմերի կազմին: Այդ դեպքում՝

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_n}{[M_2]_n} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \Rightarrow \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1 \quad (4)$$

որտեղ $[M_1]_n$ -ը և $[M_2]_n$ -ը M_1 և M_2 մոնոմերների պարունակություններն են գոյացած պոլիմերում:

Բերված հավասարումից հետևում է, որ սուպոլիմերի կազմը տարբերվում է մոնոմերի կազմից: Այսինքն՝ ստացված պոլիմերները կտարբերվեն միմյանցից ոչ միայն պոլիմերման աստիճանով, այլև նրանցում առկա մոնոմերների կազմով:

Այս երևույթը նման է թորվող համակարգի կազմի անընդհատ փոփոխությանը, երբ թորվում է հեղուկների խառնուրդ: Նման այն երևույթին, որ գոյություն ունի հեղուկների ազեոտրոպ խառնուրդ, որի դեպքում թորվածքի և թորվող խառնուրդի կազմերը համընկնում են, կարող են առաջանալ նաև սուպոլիմերներ, որոնց մակրոմոլեկուլներում M_1 և M_2 մոնոմերների հարաբերակցությունը նույնն է, ինչ որ մոնոմերների ելակետային խառնուրդում (վերհիշենք ջուր-սպիրտ 96%-անոց ազեոտրոպ խառնուրդի օրինակը):

Որպեսզի ստացվի **ազեոտրոպ կազմով սուպոլիմեր**, այսինքն՝

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_n}{[M_2]_n} = \frac{[M_1]}{[M_2]},$$

(3) հավասարման մեջ $\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$ հարաբերությունը պետք է

հավասար լինի 1-ի: Այսինքն՝

$$[M_1](r_1 - I) = [M_2](r_2 - I), \text{ որտեղից՝}$$

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - I}{r_1 - I} \quad (5)$$

$$\text{Կամ՝ } [M_1](r_1 - I) = [M_2](r_2 - I)$$

Եթե մոնոմերների հարաբերակցությունը ելակետային խառնուրդում համընկնում է (5)-ում բերված հարաբերությանը, ապա սուպոլիմերման ընթացքում սուպոլիմերի կազմը չի փոխվի:

Այդ հավասարումը իրական ֆիզիկական իմաստ ունի միայն այն դեպքում, երբ $r_2 > r_1$, քանի որ մոնոմերների կոնցենտրացիաների հարաբերությունը չի կարող բացասական թիվ լինել:

Այս պայմանը կբավարարվի, եթե միաժամանակ $r_2 > I$, $r_1 > I$ կամ $r_2 < I$, $r_1 < I$:

Այսինքն՝ որ աճող ռադիկալներից երկուսն էլ միաժամանակ փոխազդեն նույնանման՝ $k_{11} > k_{12}$, $k_{22} > k_{21}$ կամ տարանման մոնոմերների հետ՝ $k_{11} < k_{12}$, $k_{22} < k_{21}$:

$$r_1 = r_2 = I \text{ դեպքում՝}$$

$$\frac{[M_1]_n}{[M_2]_n} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

և ազեոտրոպ ստացվում է մոնոմերների ցանկացած հարաբերության դեպքում:

r_1 և r_2 արժեքները որոշելու համար (4) հավասարումը լուծենք r_2 -ի նկատմամբ՝

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{[M_2]_n}{[M_1]_n} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - I \right]$$

Այս հավասարման մեջ տեղադրելով փորձարարական արժեքները, որոնք ստացվել են տարբեր փորձերից նույն մոնոմերային

գույզի համար, կստանանք կորեր, որոնց կտրած տիրույթում հենց կորոշվի r_1 -ի և r_2 -ի արժեքները՝

$$r_1 = r_2 = 1 \Leftrightarrow \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{[M_1] + [M_2]}{[M_2] + [M_1]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} :$$

ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

1. Կապը մոնոմերի քիմիական կառուցվածքի, ռեակցիոնունակության և ստացված մակրոմոլեկուլների կառուցվածքի միջև:
2. Բարձրամոլեկուլային միացությունների ստացման հիմնական մեթոդները և նրանց յուրահատկությունները:
3. Բնութագրել ռադիկալային պոլիմերման հիմնական օրինաչափությունները: Ներկայացնել նրա տարրական ռեակցիաները:
4. Ռադիկալային պոլիմերում: Ներկայացնել նրա հարուցման մեթոդները՝ ջերմային, ֆոտոքիմիական, ռադիացիոն պոլիմերումներ: Պոլիմերում հարուցիչով:
5. Ստանալ ռադիկալային պոլիմերման արագության հավասարումը և մեկնաբանել:
6. Ստանալ պոլիմերման միջին աստիճանի հավասարման արտածումը և մեկնաբանել:
7. Ինգիբիտորներ (կայունացուցիչներ) և ռեզուլյատորներ (կարգավորիչներ): Նրանց դերը պոլիմերման պրոցեսում:
8. Ներկայացնել ռադիկալային պոլիմերման իրականացման եղանակները՝ պոլիմերում զանգվածում, լուծույթում, պինդ փուլում, էմուլսիոն պոլիմերում: Դրանց թերությունները և առավելությունները:
9. Տարբեր գործոնների ազդեցությունը ռադիկալային պոլիմերման վրա՝ ջերմաստիճան, մոնոմերի և հարուցիչի կոնցենտրացիա, ճնշում:
10. Իոնական պոլիմերում: Կատիոնային և անիոնային պոլիմերումներ:
11. Պոլիկոնդենսում: Նրա տարբերությունը պոլիմերման մյուս եղանակներից:

12. Պոլիկոնդենսման պարամետրերի ազդեցությունը ռեակցիայի ընթացքի և ստացված պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի վրա:
13. Ռադիկալային սոպոլիմերման իրականացման նրբությունները:
14. Ազեոտրոպ կազմով սոպլիմերի ստացումը:
15. Մտացված սոպոլիմերի կազմի կարգավորման ուղիները:

ԳԼՈՒԽ 6. ԲՆԱԿԱՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

Բարձրամոլեկուլային միացությունները լայնորեն տարածված են բնության մեջ՝ բուսական և կենդանական աշխարհի հիմքը, ինչպես նաև երկրակեղևի հիմնական մասը, այսպես կոչված, **բնական պոլիմերներն** են: Բույսերի հիմնական մասը կազմող թաղանթանյութը (ցելյուլոզը)՝ օսլան, լիզինը, բնական կաուչուկը, սաթը և այլն, պոլիմերներ են: Պոլիմերներ են նաև կենդանական աշխարհի հիմքը կազմող սպիտակուցները (մկաններ, հյուսվածքներ, ուղեղ, արյուն, մազեր, բուրդ, եղունգներ և այլն), ինչպես նաև կենդանական աշխարհի կենսագործունեությունն ապահովող պոլիմոլեկլինաթթուները, այդ թվում նաև ժառանգականության ֆունկցիաներն ապահովող դեզօքսիռիբոնուկլեինաթթուն (ԴՆԹ) և ռիբոնուկլեինաթթուն (ՌՆԹ): Դրանք կոչվում են կենսապոլիմերներ:

Մի խոսքով, կենդանական և բուսական աշխարհի գոյատևումը պոլիմերների գոյացման, ձևափոխման և քայքայման անընդհատ պրոցես է: Չափազանց լայն տարածում ունեն նաև ոչ օրգանական պոլիմերները: Երկրակեղևի հիմնական բաղկացուցիչները սիլիցիումի, ալյումինի և այլ բազմավալենտ տարրերի օքսիդներ են:

Այս գլխում հիմնական ուշադրությունը բեռված է արհեստական պոլիմերների և կենսապոլիմերների վրա:

6.1. Արհեստական պոլիմերներ

Բնականաբար, մարդկությունը շատ վաղուց է ծանոթ բարձրամոլեկուլային միացություններին՝ մարդիկ իրենք իսկ հիմնականում բաղկացած են դրանցից, սնվում և գոյատևում են դրանց շնորհիվ: Սակայն գիտնականների կողմից բարձրամոլեկուլային միացություններն այլ նյութերից տարբերակելու փորձերը սկսվել են միայն 19-րդ դարի վերջերից: Այդ ժամանակաշրջանում, առանց տիրապելու դրանց

կառուցվածքային յուրահատկություններին, փորձարկումներ են սկսվել նաև դրանք արհեստականորեն ստանալու ուղղությամբ:

Արհեստական պոլիմերների ստացման տեխնոլոգիան մարդկությանը ծանոթ էր դեռևս հին Չինաստանից, որտեղ մետաքսաթելի հարսնյակներից արտազատելով դրանց բջիջների ներքին արտազատումները, հատուկ տեխնոլոգիայով այն վերածում էին մետաքսե թելի: Եվրոպայում միայն 19-րդ դարի վերջերում **ցելյուլոզից**, որի պոլիմերային բնույթի վերաբերյալ դեռևս պատկերացումներ չկային, սկսեցին հատուկ տեխնոլոգիայով ստանալ ցելյուլոզային մանրաթելեր:

Բնականաբար, բնական պոլիմերների քանակը սահմանափակ է, իսկ պահանջարկը՝ շատ մեծ, ուստի մարդկությունը սկսեց սինթեզել դրանց արհեստական նմանակներ՝ սինթետիկ պոլիմերներ:

Ի սկզբանե պոլիմերների բազմամասշտաբ արտադրությունը զարգանում էր երկու ուղղություններով՝ բնական օրգանական պոլիմերները արհեստականի վերամշակման և ցածրամոլեկուլային օրգանական միացություններից պոլիմերներ սինթեզելու ուղիներով:

Առաջին դեպքում խոշորածավալ արտադրությունը հիմնվում է ցելյուլոզի վրա:

6.1.1. Ցելյուլոզ

Ցելյուլոզը կամ բջջանյութը բնական պոլիմեր է, երկրի վրա ամենատարածված օրգանական նյութն է: Մոլային զանգվածն ընկած է 400 հազարից 2 միլիոնի սահմաններում: Մարդու օրգանիզմը չի կարողանում յուրացնել բջջանյութը, քանի որ չունի այն յուրացնելու համար անհրաժեշտ ֆերմենտը: Միայն որոճացող կենդանիներն ունեն նման ֆերմենտներ: Բամբակը պարունակում է մոտավորապես 98% ցելյուլոզ, փայտանյութի մեջ այն կազմում է մոտ 50%: Ցելյուլոզը և օսլան ունեն նույն մոլեկուլային բանաձևը՝ $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$: Ցելյու-

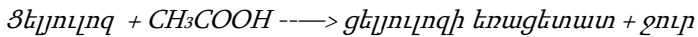
լոզի և օսլայի հիմնական տարբերությունը նրանց մոլեկուլների կառուցվածքի մեջ է: Օսլայի մոլեկուլները ունեն գծային և ճյուղավորված կառուցվածք, իսկ ցելյուլոզի մոլեկուլներն ունեն միայն գծային կառուցվածք: Դա է պատճառը, որ ցելյուլոզը առաջացնում է թելային նյութ, ինչպես բամբակը, վուշը, կանեփը և այլն: Դրանցում մակրոմոլեկուլները ուղղորդված են դասավորված: Մակրոմոլեկուլների հիդրօքսիլ խմբերի միջև առաջանում են բազմաթիվ ջրածնային կապեր, որոնցով պայմանավորված է այդ թելերի ամրությունը: Օսլայի և ցելյուլոզի մոլեկուլների միջև մեծ տարբերություն չկա, սակայն խիստ տարբեր են նրանց հատկությունները: Բավական է նշել, որ օսլան մարդու համար կարևոր սննդանյութ է, իսկ ցելյուլոզը՝ ոչ:

Ցելյուլոզը շատ բազմազան կիրառություն ունի: Նրա մեխանիկական ամրության շնորհիվ այն օգտագործում են շինարարության մեջ, նրանից պատրաստում են տարբեր որակի թղթեր, ստվարաթղթեր, արհեստական մանրաթելեր, պլաստմասսաներ, պոլիմերային թաղանթներ, կինո- և ֆոտոժապավեններ և այլն:

Մակրոմոլեկուլները ցանկալի ձևափոխումների ենթարկելու համար ամենահարմար բնական պոլիմերը համարվում է ցելյուլոզը: Այն հեշտությամբ ձևափոխվում է արհեստական մանրաթելերի, պլաստիկների և այլն: Ի դեպ, պոլիմեր և պլաստիկ հասկացությունները նույնական չեն: Իհարկե, ցանկացած պլաստիկ պոլիմեր է պարունակում, բայց դրա հետ մեկտեղ այն պարունակում է բազմաթիվ այլ բաղադրամասեր՝ ներկանյութեր, լցոնիչներ, պլաստիֆիկատորներ և այլն: Առաջին պլաստիկներն ստացվել են Ամերիկայում 19-րդ դարի վերջին: Ծմբական թթվի առկայության պայմաններում խիտ ազոտական թթվով ցելյուլոզը վերամշակելի ստանում են, այսպես կոչված, **ցելյուլոզի դինիտրատ**, որին որպես պլաստիֆիկատոր կամֆորա ավելացնելիս ստանում են հանրահայտ **ցելյուլոիդը**: Ցելյուլոզի հիմնական թերություններից մեկը նրա դյուրավառությունն է: Սակայն նույնիսկ այդ թերությունը մարդկությանը հաջողվել է

վերածել արժանիքի՝ տրինիտրատի վերածելիս այն օգտագործվում է որպես վառող (հայտնի է *պիրոքսիլին* անվանմամբ):

Յեյուլոզը լայնորեն օգտագործվում է արհեստական մանրաթելերի ստացման համար: Յեյուլոզային մանրաթելերից են բաղկացած բամբակը և վուշը, որոնք անգնահատելի առավելությունների հետ մեկտեղ գերծ չեն թերություններից. բավականաչափ ամուր չեն: Այդ թերությունը հաջողվել է վերացնել՝ ստեղծելով հանրահայտ արհեստական մանրաթել՝ ցեյուլոզի ացետատը: Ստացման տեխնոլոգիան նույնն է, ինչ որ ցեյուլոզի դինիտրատի ստացումը, միայն թե այս դեպքում ցեյուլոզը վերամշակում են ոչ թե ազոտական թթվով, այլ քացախաթթվով՝

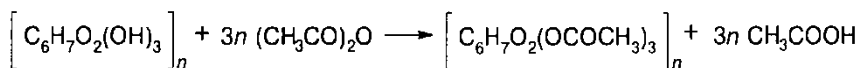


Մակայն ստացված արհեստական պոլիմերը մանրաթելային կառուցվածք չուներ: Ուստի մշակեցին հատուկ տեխնոլոգիա. այն լուծեցին օրգանական լուծիչում, արտամղեցին հատուկ բազմանցք պատնեշներով (фильтр): Լուծիչի գոլորշիացումից հետո ստանում են հանրահայտ, շատ բարակ թել՝ վիսկոզային մանրաթելը:

6.1.1ա. Յեյուլոզի քիմիական ձևափոխումները

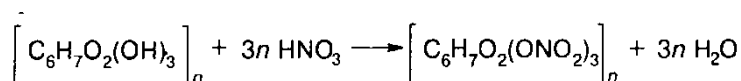
Պոլիմերանալոզիական ձևափոխումների միջոցով ցեյուլոզից ստանում են շղթայական պոլիմերային նյութերի երեք դաս՝ *ցեյուլոզի պարզ և բարդ եթերներ* և *հիդրատացված ցեյուլոզ*:

Յեյուլոզի բարդ եթերները՝ ացետատները, ստացվում են նրա վրա քացախաթթվի անհիդրիդով ազդելու արդյունքում՝ որպես կատալիզատոր օգտագործելով կա՛մ ձմբաթթու, կա՛մ քլորաթթու կա՛մ դրանց խառնուրդը:



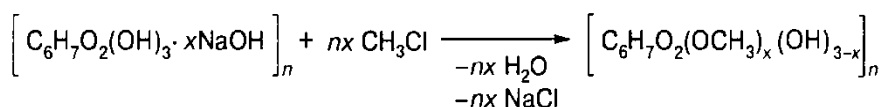
Պրոցեսն էկզոթերմիկ է, ուստի ռեակցիայի ընթացքում անհրաժեշտ է ջերմաստիճանը պահել հաստատուն: Մկզբում ստանում են ցելյուլոզի եռացետատ, այսպես կոչված՝ ելակետային ացետատ: Երկրորդային ացետատ ստանալու համար հիդրոլիզ են իրականացնում. կապված քացախաթթուն հեռացնում են մինչև ցելյուլոզում պահանջվելիք ացետատային խմբերի հանգելը:

Ցելյուլոզի նիտրատներն ստացվում են ցելյուլոզի վրա ազոտական և ծծմբական թթու ազդելու միջոցով՝



Ռեակցիան ընթանում է՝ սկսած 0°C-ից: Տեղակայման տոկոսը որոշվում է միայն նիտրատացվող խառնուրդի կազմով:

Ցելյուլոզի պարզ եթերներ ստանալիս այն նախ ակտիվացվում է հիմքով մշակելու միջոցով, որի հետևանքով ուռչում է: Որպես ակտիվացնող միջոցներ օգտագործում են ակլիլհալոգենիդներ, ակլիլսուլֆատներ և այլն: Մեթիլցելյուլոզի ռեակցիան ընթանում է բարձր ճնշման տակ՝ 80-100 °C-ում.

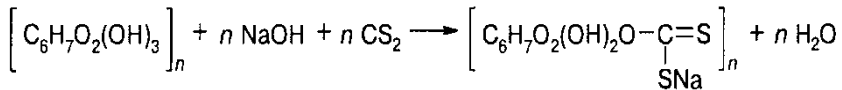


Էկզոթերմիկ ռեակցիան ընթանում է 1,5-2 ժամ մինչև ջերմաստիճանի 20-ից 40 °C աճ:

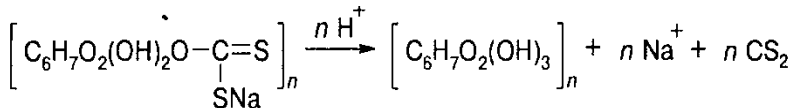
Էթիլենի օքսիդի միջոցով հիմնային ցելյուլոզի մշակման արդյունքում ստացվում է օքսիէթիլցելյուլոզ:

6.1.1բ. Ցելյուլոզի կառուցվածքային ձևափոխումը

Հիդրոցելյուլոզը ելակետային ցելյուլոզի անալոգն է և նրանից տարբերվում է օղակների տեղակայումով և բնեռային խմբերի բարձր աստիճանի հիդրատացումով: Հիդրոցելյուլոզը ստացվում է երկու եղանակով՝ ֆիզիկական և քիմիական: Առաջին դեպքում ցելյուլոզը լուծում են, այնուհետև նորից նստեցնում: Երկրորդ դեպքում պոլիմերանալոզիական ձևափոխման միջոցով ցելյուլոզը ձևափոխում են իր ածանցյալներից մեկով, այնուհետև վերջինիս հիդրոլիզման ռեակցիայի օգնությամբ դարձյալ վերածում են ցելյուլոզի: Նկարագրված երկու եղանակն էլ հանգեցնում են ցելյուլոզի կառուցվածքային ձևափոխության: Վերջին եղանակով արտադրվում է վիսկոզային կամ պղնձաամյակային մանրաթել՝ մարդկության կողմից ստացված առաջին արհեստական մանրաթելը: Այդ տեխնոլոգիան մշակվել է նախորդ դարի 20-30-ական թվականներին և բաղկացած է երկու փուլից: Առաջինում ցելյուլոզը հաջորդաբար մշակվում է հիմնային լուծույթով և ծծմբաջրածնով՝



Ստացված նյութը լուծում են հիմքի նոսրացված լուծույթում, ապա թթվային միջավայրում իրականացնում են հակադարձ ռեակցիան, որի արդյունքում ստացվում է ցելյուլոզի հիդրատ՝



Փաթեթավորման նպատակով ամենից հաճախ օգտագործում են ցելյուլոզի ագետատից պատրաստված թաղանթներ: Ե՛վ դիագետատները, և՛ տրիագետատները շատ կոշտ նյութեր են, ուստի դրանք օգտագործվում են միայն պլաստիֆիկացված վիճակում: Որպես

պլաստիֆիկատորներ օգտագործում են գլիցերին, կամֆորա ադիպի-
նաթթու և այլն:

6. 2. Կենսապոլիմերներ: Ընդհանուր հասկացություններ

Մենք արդեն ծանոթ ենք կենսապոլիմերներին, գիտենք, որ դրանք վիճակագրական սոպոլիմերների դասին պատկանող բնական բարձրամոլեկուլային պոլիէլեկտրոլիտներ են, ԴՆԹ-ն և ՌՆԹ-ն՝ պոլիթթուներ, իսկ սպիտակուցները՝ պոլիամֆոլիտներ: Այնուամենայնիվ, քանի որ դրանք կարևորագույն դեր են խաղում կենսագործունեության պրոցեսներում և հանդիսանում են կենդանի բնության հիմքը, ներկա գլխում ավելի մանրամասնորեն կքննարկենք դրանց կառուցվածքը և հատկությունները:

Տարբերակվում են կենսապոլիմերների երեք հիմնական դասեր՝

Պոլիսուկլեոտիդներ (ՌՆԹ և ԴՆԹ), որոնք նուկլեոտիդներից կազմված երկար մակրոմոլեկուլներ են: Սրանք թթվային հատկություններով բնական ոչ ռեգուլյար (վիճակագրական) սոպոլիմերներ են՝ պոլիէլեկտրոլիտներ:

Պոլիպեպտիդներ (սպիտակուցներ), որոնք ամինաթթուներից բաղկացած համեմատաբար կարճ մակրոմոլեկուլներ են: Սրանք ևս սոպոլիմերներ են՝ պոլիամֆոլիտներ, որոնց կազմում միաժամանակ առկա են ն՝ թթվային, և՛ հիմնային ֆունկցիոնալ խմբեր:

Պոլիսախարիդներ. սրանք մոնոսախարիդներից կազմված սոպոլիմերներ են:

Պոլիսուկլեոտիդները կամ այլ կերպ՝ պոլիսուկլեինաթթուները, բջջում իրականացնում են որոշակի գենետիկական ֆունկցիաներ: Այդ ֆունկցիաների բնույթով և քիմիական կառուցվածքով պայմանավորված՝ դրանք դասակարգվում են դեզօքսիռիբոնուկլեինաթթուների (ԴՆԹ) և ռիբոնուկլեինաթթուների (ՌՆԹ):

Պոլիսուկլեինաթթուներ առկա են բոլոր կենդանի օրգանիզմների բջիջներում: Դրանք կենսագործունեության գենետիկական հրահանգների պարունակող սուպոլիմերներ են և իրականացնում են ժառանգական տեղեկատվության պահպանման և հաջորդ սերնդին փոխանցելու ֆունկցիա: Կենսաօբյեկտների գենետիկական ինֆորմացիան կոդավորվում է նրանց ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլի մոնոմերային օղակների՝ նուկլեոտիդների հաջորդականության օգնությամբ (*հաճախ շրջանառվում է շատ պատկերավոր համեմատություն՝ նուկլեոտիդների համախումբը համեմատվում է այբուբենի հետ, որոնց որոշակի հաջորդականությամբ ձևավորվում է գենետիկական կոդ, ինչպես տառերի հաջորդականությունից՝ իմաստավորված տեքստ*):

Ընդունված է բջիջը համեմատել կիբեռնետիկական այնպիսի սարքի հետ, որն ընդունակ է ինքն իրեն վերարտադրելու: Բնականաբար, նման սարքում առկա է բլոկ, որում կենտրոնացված է հիշողությունը: Բարձրակարգ օրգանիզմներում հիշողության ինֆորմացիան բջիջում գրանցված է ԴՆԹ-ի վրա, որը կենտրոնացված է բջիջի միջուկում: Այդ հիշողությունն ընթացքի մեջ է դրվում մյուս պոլիսուկլեինաթթվի՝ ՌՆԹ-ի միջոցով: Քանի որ բջիջում առկա են այն վերարտադրելու համար անհրաժեշտ բոլոր նյութերը, ուստի ակնհայտ է դառնում բջիջի՝ ինքն իրեն վերարտադրելու ունակությունը:

Սպիտակուցները ամինաթթվային մնացորդներից բաղկացած բնական օրգանական բարձրամոլեկուլային միացություններ են և կարևորագույն դեր են կատարում օրգանիզմների կառուցվածքում: Յուրաքանչյուր կենդանի օրգանիզմ պարունակում են միայն իրեն հատուկ, մեծ թվով բազմազան սպիտակուցներ, ուստի հենց դրանցով է պայմանավորված օրգանիզմների կենսաբազմազանությունը: Սպիտակուցները բջիջում կատարում են մի շարք կարևոր ֆունկցիաներ՝ **ֆերմենտներ են նյութափոխանակության ռեակցիաներում, շինանյութ են ներբջջային կառուցվածքներից մեծ մասի համար, իրականացնում են մկանների կրճատման ֆունկցիան** և այլն:

Սպիտակուցները տարբերվում են միմյանցից ամինաթթուների կազմով, քանակով և հաջորդականությամբ: Ուստի սպիտակուցների տեսակների թիվը հասնում է հազարների:

Պոլիսախարիդները մոնոսախարիդների պոլիմերման արգասիք են: Ամենատարածված տարատեսակներից են **օսլան, ցելյուլոզը, գլիկոզենը** և այլն: Պոլիսախարիդների քայքայումից առաջանում են դի- և ապա մոնոսախարիդներ, որի արդյունքում աստիճանաբար աճում է նրանց քաղցրությունը: Պոլիսախարիդներում մոնոսախարիդների (մոնոմերների) թվի աճմանը զուգընթաց՝ նրանց լուծելիությունը նվազում է, քաղցր համը՝ անհետանում: Պատճառը դա է, որ բոլոր մոնոսախարիդները լավ լուծվում են ջրում, ունեն հաճելի քաղցր համ: Ռոռշ մոնոսախարիդներ (օրինակ՝ գլյուկոզան և ֆրուկտոզան) մեծ քանակությամբ պարունակվում են բույսերի պտուղներում: Գլյուկոզան մտնում է նաև արյան բաղադրության մեջ:

Կենսապոլիմերների մակրոմոլեկուլների մոնոմերային կազմով և հաջորդականությամբ է որոշվում նրանց տարածական կառուցվածքը՝ կոնֆորմացիան: Քիմիական կառուցվածքից և արտաքին պայմաններից կախված՝ կենսապոլիմերների մակրոմոլեկուլները կարող են բնորոշվել մեկ կամ մի քանի կոնֆորմացիաներով: Արտաքին պայմանների փոփոխությունը (հատկապես սպիտակուցների դեպքում) հանգեցնում է կենսապոլիմերների կոնֆորմացիաների զգալի փոփոխության, ընդհուպ մինչև դենատուրացում (քայքայում):

6.2.1. Դեզօքսիռիբոնուկլեինաթթու

ԴԼԹ-ն հայտնաբերվել է դեռևս 1869 թվականին **Ֆրիդրիխ Միշերի** կողմից: Սկզբում նա այն անվանել էր **նուկլեին**, քանի որ այն առանձնացվել էր բջիջի կորիզից (լատ.՝ **nucleus-կորիզ**), բայց հետագայում, երբ բացահայտվեցին այդ նյութի թթվային հատկությունները, այն վերանվանեց **նուկլեինաթթու**: Նոր բացահայտված միացության

կենսաբանական նշանակությունը դեռևս պարզ չէր, այն պարզապես համարում էին օրգանիզմում ֆոսֆորի պահեստարան: Այնուհետև՝ նախորդ դարի 20-ական թվականներին, ցույց տրվեց, որ այն տեղակայված է քրոմոսոմում, ուստի թվում էր, որ այն կարող է կատարել գենետիկական նյութի ֆունկցիաներ: Դարձյալ նախորդ դարի առաջին կեսում, չնայած արդեն քիչ թե շատ հայտնի էր, որ ԴՆԹ-ն կազմված է մի քանի մակրոշղթաներից, շղթաների թիվը և դասավորությունը անհայտ էր: Դեռ ավելին՝ համարվում էր, որ ԴՆԹ-ի բաղադրիչ մակրոշղթաները պարզապես չորս մոնոմերային օղակներից (ադենինային, գուանինային, թիմինային և ցիտոզինային) բաղկացած ռեգուլյար (ոչ վիճակագրական) սոպոլիմերներ են: Եթե դա այդպես լիներ, ապա չորսական կրկնվող միավորներից կազմված յուրաքանչյուր խումբ լավագույն դեպքում կարող էր տալ ընդամենը $2 \times 3 \times 4 = 24$ զանազան կոմբինացիաներ, այն դեպքում, երբ նույնիսկ ամենապարզ օրգանիզմի զարգացման կողավորման համար հարկավոր է ունենալ հազարավոր կոմբինացիաներ: Ուստի շատ կենսաբաններ համարում էին, որ ԴՆԹ-ն սկզբունքորեն ոչ մի կապ չի կարող ունենալ տեղեկատվության պահպանման և փոխանցման հետ: Գիտության զարգացման այդ փուլում ենթադրվում էր, որ գենետիկական կողավորման ֆունկցիան կենդանի օրգանիզմներում իրականացվում է սպիտակուցների միջոցով:

Մակայն հետագայում հայտնագործվեց, որ ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլները ոչ թե ռեգուլյար սոպոլիմերներ են, այլ ոչ ռեգուլյար, այսինքն՝

պոլիխուկլեինաթթուները վիճակագրական հաջորդականությամբ միմյանց հաջորդող մոնոմերային օղակներից բաղկացած սոպոլիմերներ են:

Դա նշանակում է, որ հիմքերը ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլներում խմբավորված են ոչ թե ամրագրված չորսական, այլ կամայական հնա-

րավոր հաջորդականությամբ, որի արդյունքում վերանում են կողավորման սահմանափակումները:

Համառոտակի քննարկենք կենդանի օրգանիզմների ստեղծման պրոցեսը: Հոր և մոր մերձեցման արդյունքում սեռական բջիջները միաձուլվում են: Այդ պրոցեսն անվանում են **ձվաբջիջի բեղմնավորում**: Դրա արդյունքում սպասվող օրգանիզմի ողջ յուրահատկությունների և հետագա զարգացման պլանն ամփոփված է լինում գոյացած միակ բջիջում, ավելի ճիշտ՝ նրանում տեղակայված ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլում: Այդ պլանն իրագործվում է ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլում նուկլեոտիդների հաջորդականությամբ, այսինքն՝ նրա առաջնային կառուցվածքի միջոցով, որին հենց անվանում են **գեն**: Բջիջի յուրաքանչյուր բաժանման ժամանակ ԴՆԹ-ի քանակը կրկնապատկվում է, ընդ որում՝ յուրաքանչյուր նոր բջիջ տեղեկատվություն է պարունակում ողջ օրգանիզմի վերաբերյալ: Այսինքն՝ ցանկացած օրգանիզմի՝ նման ձևով մասնագիտացված յուրաքանչյուր բջիջ ամբողջական տեղեկատվություն է պարունակում տվյալ օրգանիզմի կառուցվածքի, յուրահատկությունների, զարգացման հեռանկարի և ապագա վարքագծի վերաբերյալ: Այդ փաստի առաջին փորձարարական ապացույցն իրականացրել է անգլիացի կենսաբան **Ջերոմըր**, որը, հասուն գորտի բջիջի միջուկն առանձնացնելով, տեղադրել է այն այլ գորտի ձվաբջիջի մեջ, որից հետագված էր սեփական միջուկը: Նման ձևով պատվաստված բջիջից կազմավորվեց դոնոր գորտի կատարյալ նմանակը: Դրանով իսկ սկիզբ դրվեց կենդանի օրգանիզմների **կլոնավորման** գործընթացին, որը հանդիսանում է ժամանակակից գիտության ամենաարդիական պրոբլեմներից մեկը:

Նախորդ դարի վերջերին բրիտանացի կենսաբանները Ջերոմի մեթոդը կիրառեցին կաթնասունների նկատմամբ: Այդ եղանակով ծնվեց հռչակավոր **Ռոլլի** ոչխարը: Նրա համար ԴՆԹ էին վերցրել ինչոր ոչխարից՝ բջջային կորիզի տեսքով և տեղադրել այն մի այլ ոչխարի ձվաբջիջում՝ նախապես հանելով այնտեղից վերջինիս կորիզը: Այնուհետև այդ պատվաստ ձվաբջիջը տեղադրել էին նույն ոչխարի

արգանդում, որից վերցրել էին կորիզը: Արդյունքում ծնվեց Դոլլին՝ ձվաբջիջի կորիզի տիրուհու կատարյալ նմանակը:

Ի դեպ, միանգամայն նման սկզբունքով է գործում նաև բնությունը միաբջիջ երկվորյակներ ստեղծելիս: Ինչպես գիտենք, նրանց արտաքին տվյալները և ֆիզիկական կան հասկանիչները գրեթե նույնական են: Պարզվում է, որ միանգամայն նույնական են նաև նման երկվորյակների ԴՆԹ-ները:

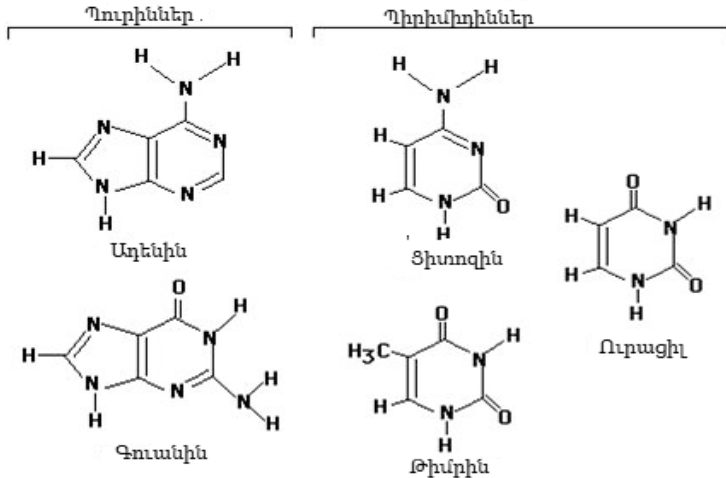
Եվ այսպես՝ կլոնավորման հնարավորությունը հավաստիորեն հաստատեց, որ ցանկացած բջիջի ԴՆԹ-ն պարունակում է այդ բջիջից ստացված ապագա օրգանիզմի վերաբերյալ ողջ ինֆորմացիան:

6.2.1ա. ԴՆԹ-ի առաջնային կառուցվածքը

Այժմ անդրադառնանք ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլի կառուցվածքին: ԴՆԹ-ի կրկնակի պարույրի կառուցվածքն առաջարկել են *Կրիկն* ու *Ուոթսոնը* 1953 թվականին՝ հիմնվելով *Ուիլկինսի* և *Տրանկլինի* ստացած ռենտգենակառուցվածքային տվյալների վրա: Ուոթսոնի և Կրիկի առաջարկված ԴՆԹ-ի մոդելի իրավացիությունը հետագայում ապացուցվեց, իսկ նրանց առաջարկը 1962 թվականին արժանացավ Նոբելյան մրցանակի ֆիզիոլոգիայի և բժշկության բնագավառում:

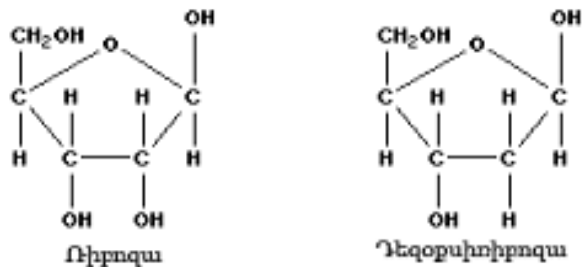
Կրիկի-Ուոթսոնի մոդելի համաձայն ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլը բաղկացած է երկու մակրոշղթաներից, այսպես կոչված, *պոլիկուկլեոտիդային* շղթաներից, որոնք էլ իրենց հերթին կազմված են *նուկլեոտիդներից*: Այսինքն՝ պոլինուկլեոտիդային շղթաների կրկնվող միավորները՝ մոնոմերային օղակները, նուկլեոտիդներն են: Յուրաքանչյուր նուկլեոտիդ երեք նյութերի՝ *ազոտային հիմքի, շաքարի* և *ֆոսֆորական թթվի մնացորդի* քիմիական միացությունն է: Ազոտային հիմքերը երկու տեսակի են՝ *պուրինային (ադենին (A) և գուանին (G))* և *պիրիմիդինային (ցիտոզին (C) և թիմին (T))*: Նկար 6.1- ում բերված

են համապատասխան ազոտային հիմքերի բանաձևերը, 5-րդ տիպի ազոտային հիմքը՝ **ուրացիլը** (U) հանդիպում է բացառիկ դեպքերում: Այն կազմված է պիրիմիդինային օղակից և թիմինից տարբերվում է միայն օղակում մեթիլ խմբի բացակայությամբ: Ուրացիլը հանդիպում է ՌՆԹ-ի կազմում. փոխարինում է թիմինին:



6.1. Պոլինուկլեինաթթուներում պարունակվող ազոտային հիմքերի բանաձևերը

Նուկլեաթթուների առաջնային կառուցվածք են անվանում նուկլեոտիդների հաջորդականությունը պոլինուկլեոտիդային շղթայում:

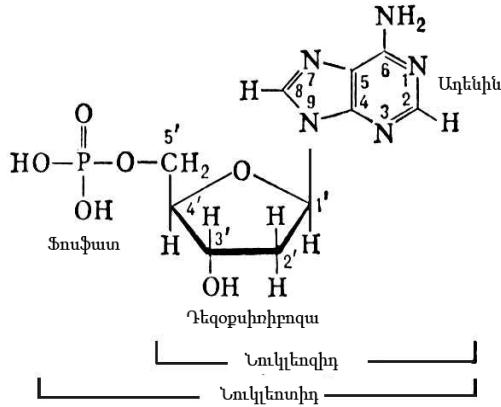


6.2. Պոլինուկլեինաթթուներում պարունակվող շաքարների բանաձևերը

Ռենտգենակառուցվածքային անալիզի օգնությամբ ապացուցվել է առնվազն 6 ձևի ԴՆԹ-ի առկայություն, որոնք կոչվում են A-, B-, C-, D-, E- և Z-ձևեր:

Ենթադրվում է, որ ԴՆԹ-ի A-ձևը մատրիցայի դեր է խաղում **տրանսկրիպցիայի** պրոցեսում (ՌՆԹ-ի մոլեկուլի սինթեզը ԴՆԹ-ի մոլեկուլի վրա), իսկ B-ձևը՝ մատրիցայի դեր է խաղում **ռեպլիկացիայի** պրոցեսում (ԴՆԹ-ի մոլեկուլի սինթեզը ԴՆԹ-ի մոլեկուլի վրա):

Նկար 6.2-ում պատկերված են պոլինուկլեինաթթուներում պարունակվող շաքարների բանաձևերը, իսկ 6.3 նկարում պատկերված է նուկլեոտիդի կառուցվածքի սխեմատիկ պատկերը: Նուկլեոտիդների միջև առկա է 3'5'ֆոսֆոդիեթերային կապ: Յուրաքանչյուր նուկլեոտիդում վերին օղակը ազոտային հիմքն է, կենտրոնում հնգակողմ օղակը՝ շաքարը, իսկ ձախ կողմում տեղակայված է ֆոսֆատային խումբը:



6.3. ԴՆԹ-ի նուկլեոտիդի կառուցվածքի սխեմատիկ պատկերը

6.2.1բ. ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլների երկրորդային (պարուրային) կառուցվածքը

Պոլինուկլեոտիդային շղթաները գոյացնում են աջ պտույտով պարույր, որում երկու պոլինուկլեոտիդային շղթաները ոլորված են նույն առանցքի շուրջ:

Նուկլեինաթթուների երկրորդային կառուցվածքը նրանց մակրոմոլեկուլում պոլինուկլեոտիդային շղթաների տարածական բաշխումն է:

Մակրոշղթաների կապակցումը և նրանց պարուրային կառուցվածքն իրականացվում է նրանց նուկլեոտիդների ազոտային հիմքերի միջև գոյացած ջրածնային կապերի միջոցով:

Երկգալարանի պարույրի երկու պոլինուկլեոտիդային շղթաներն ունեն խիստ որոշակի տարածական դիրքորոշում, որի արդյունքում ազոտային հիմքերը տեղակայված են պարույրի ներսում, իսկ ֆոսֆորական և ածխաջրածնային բաղադրիչները՝ երկգալարանի պարույրի արտաքին մակերևույթին: Փաստորեն ազոտային հիմքերը պարույրի ներսում առանցքի ուղղությամբ գոյացնում են հիդրոֆոբ պունակներ, որոնց հիդրոֆոբ փոխազդեցությունն էլ ավելի է կայունացնում պարույրը:

Յուրաքանչյուր պոլինուկլեոտիդային շղթայում օղակների դասավորությունը կարող է լինել միանգամայն կամայական, սակայն այդ հաջորդականությունները ԴՆԹ-ի մեկ մոլեկուլում կապված են միմյանց *կոմպլեմենտարության* կամ *լրացվածության* հետևյալ սկզբունքով՝

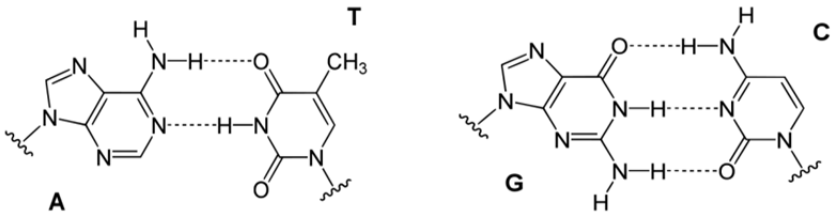
A-ի դեմ պեսք է տեղադրվի T-ն;

T-ի դեմ պեսք է տեղադրվի A-ն;

G-ի դեմ պեսք է տեղադրվի C-ն;

C-ի դեմ պեսք է տեղադրվի G-ն:

Պոլիմուկլեոտիդային շղթայում ատոմները միմյանց են միացված բավականին հզոր կովալենտային կապերով, այն դեպքում, երբ կոմպլեմենտար շղթաների միջև գործում են կովալենտ փոխազդեցություններից կարգով փոքր էներգիաներով փոխազդեցություններ՝ **ջրածնային կապեր**, երկուական **ադենինի** և **թիմինի** միջև և երեքական **գուանինի** և **ցիտոզինի** միջև: Նկար 6.4-ում պատկերված են այդ փոխազդեցությունների սխեմաները:



6.4. Կոմպլեմենտարությունը պոլիմուկլեոտիդային շղթաների միջև

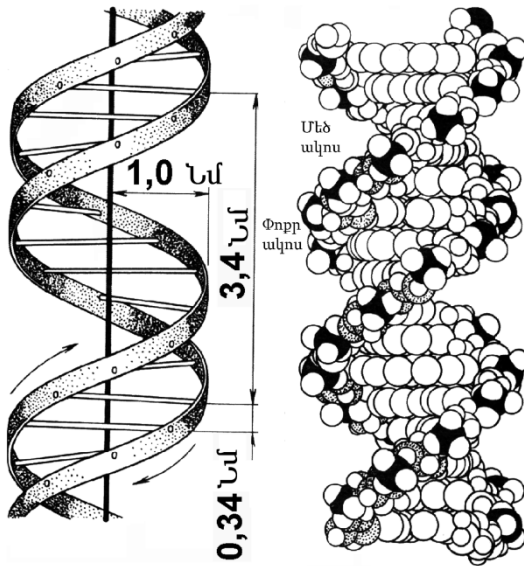
Մի շղթայում գտնվող նուկլեոտիդի ազոտային հիմքը միանում է դիմացի շղթայի որոշակի նուկլեոտիդի հետ: Այսպիսի յուրահատուկ կապը անվանվում է **կոմպլեմենտար**, իսկ երևույթը՝ **կոմպլեմենտարություն**: Պուրինները կոմպլեմենտար են պիրիմիդիններին (այսինքն՝ կարող են նրանց հետ առաջացնել ջրածնային կապեր): Ադենինը կապվում է թիմինի, իսկ ցիտոզինը՝ գուանինի հետ (Նկար 6.4):

Շղթաների կոմպլեմենտարությունը նշանակում է, որ տեղեկատվությունը, որն առկա է մի շղթայում, պարունակվում է նաև մյուսում: Կոմպլեմենտար գույգերի միջև փոխհարաբերությունների յուրահատկությունն ու դարձելիությունը մեծ նշանակություն ունեն հատկապես ԴՆԹ-ի **ռեպլիկացիայի** (վերարտադրման) և այլ ֆունկցիաների իրականացման ժամանակ:

ԴՆԹ-ի երկու շղթաների կոմպլեմենտարությունն ապահովվում է շնորհիվ այն հանգամանքի, որ նրանք ընթանում են միմյանց հակառակ ուղղությամբ, որի պատճառով հակազուգահեռ են դասավորված:

Դեզօքսիռիբոզին միանում է 4 տեսակի ազոտային հիմքերից որևէ մեկը: Հենց այս 4 ազոտային հիմքերի հաջորդականությունն էլ ապահովում է տեղեկատվության գաղտնագրումը ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլում: Տեղեկատվությունը պահպանվում է գենետիկական ծածկագրի միջոցով, իսկ ծածկագիրը հետագայում փոխակերպվում է ամինաթթուների հաջորդականության:

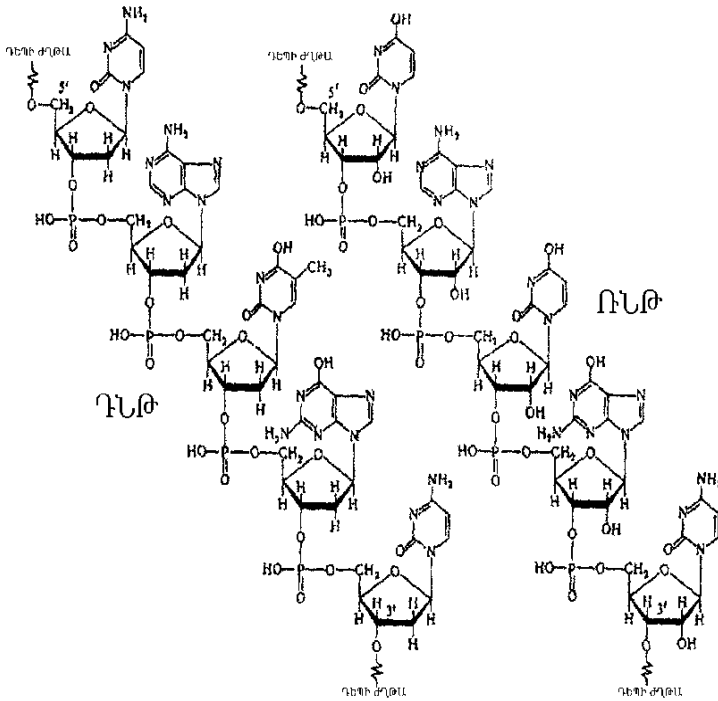
Նկար 6.5-ում բերված են ԴՆԹ-ի հոչակավոր երկգալարանոց պարույրի սխեմատիկ և ծավալային պատկերները, իսկ նկար 6.6-ում՝ ԴՆԹ-ի և ՌՆԹ-ի պոլինուկլեոտիդային շղթաների քիմիական կառուցվածքները:



6.5. ԴՆԹ-ի կրկնակի պարույրի սխեմատիկ և ծավալային պատկերը:

ԴՆԹ-ի մոլեկուլները բաղկացած են նուկլեոտիդների կոմպլեքսներից, որոնք կառուցված են ազոտային հիմքերից, ածապտույտ գալար կազմող երկու հակազուգահեռ շղթաներից

Ինչպես երևում է նկար 6.6-ից, յուրաքանչյուր նուկլեոտիդ կազմված է օրթոֆոսֆորական թթվի մնացորդից, որին միացած է դեզօքսի-ռիբոզան 5' դիրքում: Վերջինիս 1' դիրքում միանում է 4 ազոտային հիմքերից որևէ մեկը գլիկոզիդային (C-N) կապի միջոցով: ԴՆԹ-ի շղթայի ասիմետրիկ ծայրերն անվանում են 3' և 5':



6.6. ԴՆԹ-ի և ՌՆԹ-ի պոլինուկլեոտիդային շղթաների քիմիական կառուցվածքը

Հենց նուկլեոտիդների կազմության մեջ ստնող ածխաջրի տեսակն էլ ԴՆԹ-ի և ՌՆԹ-ի միջև հիմնական տարբերություններից մեկն է (ՌՆԹ-ի կազմի մեջ ստնում է ռիբոզան): Բնության մեջ ԴՆԹ-ի -

մոլեկուլը հիմնականում աջ պարուրված է: Երկպարույրի լայնությունը 22 – 24 Å է կամ 2,2 – 2,4 նմ, յուրաքանչյուր նուկլեոտիդի երկարությունը՝ 3,3 Å (0,33 նմ) :

ԴՆԹ-ն գենետիկական տեղեկատվության կրողն է, որն իրականանում է գենետիկական կոդի միջոցով: Ավելի կոնկրետ, այն կենդանի օրգանիզմների բջիջներում գենետիկական տեղեկատվության վերարտադրության և փոխանցման պրոցեսն իրականացնողն է: Այդ ֆունկցիան իրականացվում է ռեպլիկացման պրոցեսի միջոցով:

ԴՆԹ-ի պարույրի տրամագիծը 2 նմ է, պարույրի երկայնքով երկու հիմնային գույգերի միջև տարածությունը 0,34 նմ է, կրկնակի պարույրը լրիվ շրջադարձ է կատարում 10 գույգերից հետո, իսկ նրա երկարությունը կախված է այն օրգանիզմից, որին պատկանում է ԴՆԹ-ն:

Պարզագույն վիրուսների ԴՆԹ-ի երկարությունը մի քանի հազար օղակներից է բաղկացած, բակտերիաներինը՝ մի քանի միլոն, իսկ բարդ օրգանիզմներինը՝ միլիարդավոր: Օրինակ՝ մարդու ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլի **գծային երկարությունը** (գլխավոր շղթայի քիմիական կապերի երկարությունների գումարը) շուրջ 2 մետր է, իսկ մակրոշղթայի լայնական չափերը միլիարդավոր անգամ փոքր են երկայնական չափերից:

Պոլիպեպտիդային շղթայի պարուրավորումը նրա չափերը նվազեցնում է 4 անգամ, իսկ երրորդային կառուցվածքի ձեռքբերումը նրան դարձնում է տասնյակ անգամներ ավելի սեղմ, քան ելակետային շղթան էր:

ԴՆԹ-ի կրկնակի պարույրը որոշ տիրույթներում կարող է ենթարկվել **գերպարուրման** կամ մակրոշղթաների բաց ծայրերի կովալենտ փոխազդեցության արդյունքում գոյացնել **օղակաձև կոնֆորմացիա**: Գերպարուրած կոնֆորմացիան դյուրացնում է ԴՆԹ-ի հսկայական մակրոմոլեկուլի տեղակայումը քրոմոսոմում: Դա ԴՆԹ-ի **երրորդային կառուցվածքն է**: Այն կարող է խախտվել ԴՆԹ – ազայի ազդեցության տակ՝ խզելով շղթաներից մեկը կամ հենց երկուսը: Բակտերիաների և վիրուսների մոտ դա ԴՆԹ-ի օղակաձևությունն է:

Պարույրն ունի մեծ (22 Å) և փոքր (12 Å) ակոսներ, որոնք սահմանափակված են բացասական լիցքավորված ֆոսֆորական թթվի մնացորդներով: Այն սպիտակուցները, որոնք միանում են երկշղթա ԴՆԹ-ի որոշակի հաջորդականություններին, շղթաների հետ փոխազդեցության մեջ են մտնում մեծ ակոսիկի շրջանում, քանի որ այդտեղ նուկլեոտիդներն ավելի հասանելի են: Նույն պատճառով ԴՆԹ-ի լուծույթին ավելացված ցածրամոլեկուլային նյութերը ևս նրա շղթաների հետ փոխազդեցության մեջ են մտնում առավելապես մեծ ակոսիկի շրջանում:

6.2.1դ. Ցածրամոլեկուլային նյութերի փոխազդեցությունը ԴՆԹ-ի հետ

Պոլինուկլեինաթթուներն իրենց գործունեության ընթացքում փոխազդում են շատ ցածրամոլեկուլային նյութերի հետ (դեղորայք, քաղցկեղածին և մուտագեն նյութեր, ներկանյութեր, սննդային հավելումներ և այլն): Փոքր մոլեկուլների հետ պոլինուկլեինաթթուների փոխազդեցության ուսումնասիրությունը կարևոր է դրանց ազդեցության տակ ԴՆԹ-ի և ՌՆԹ-ի կառուցվածքի և հնարավոր կառուցվածքային փոփոխությունների իմացության համար:

Ինչպես հայտնի է, ԴՆԹ-ն և այլ պոլինուկլեինաթթուները սովորաբար *պոլիանիոններ* են՝ *բացասական լիցքակիրներ*, իսկ ցածրամոլեկուլային նյութերից շատերը՝ ներկանյութերը, մետաղների իոնները, դեղանյութերը և այլն, ջրային միջավայրում *կատիոններ* են՝ *դրական լիցքակիրներ*: Բնականաբար, ԴՆԹ-ի և վորոհիշյալ ցածրամոլեկուլային նյութերի միջև պետք է գործեն *էլեկտրամագնիսական բնույթի կուլանյան փոխազդեցություններ*: Ինչպես հետևում է Կուլոնի օրենքից, դրանք հեռահար ազդեցության ուժեր են: Փոխազդող մոլեկուլների միջև փոքր հեռավորությունների դեպքում գործում են *Լեննարդ-Ջոնսի* պոտենցիալով որոշվող վանդերվաալյան ուժերը: Կեն-

սապովիմերներն էր կառուցվածքի վրա ավելի հզոր ազդեցություն են գործում ջրածնային կապերը, եթե դրանք հնարավոր են: Դրանք ուղղորդված են, ուստի շատ մեծ ազդեցություն են թողնում կենսապովիմերների կոնֆորմացիոն հատկությունների վրա: Ինչպես գիտենք, հենց դրանց առկայությունն է ապահովում կենսապովիմերների յուրահատուկ կոնֆորմացիան:

Կենսապովիմերների ջրային լուծույթներում գործող հաջորդ տիպի փոխազդեցությունները **հիդրոֆոր** փոխազդեցություններն են: Դրանք գոյանում են ածխաջրածնային (հիդրոֆոր) ռադիկալներ պարունակող կենսապովիմերների լուծման հետևանքով՝ ի հաշիվ համակարգի ազատ էներգիայի աճի:

ԴՆԹ-ի հետ ցածրամոլեկուլային նյութերի փոխազդեցության համար առաջադրվել են կապման երեք հիմնական մոդելներ՝ **ինտերկալում, արտաքին կապում փոքր խոռոչի տիրույթում և արտաքին կապում ինքնաստեղծվածով**, որի դեպքում պորֆիրինները սյունյակներով շարվում են ԴՆԹ-ի պարույրի երկայնքով:

Ինտերկալումը (լատիներեն՝ - 194 -ntercalates – հազցված, ավելացված) ***այլ մոլեկուլների միջավայրում տվյալ մոլեկուլի, ատոմների կամ իոնների դարձելի ներառումն է:***

Մոլեկուլները ԴՆԹ-ի հետ կարող են փոխազդել մի քանի եղանակներով: Դրանք կարող են կովալենտորեն կամ էլեկտրաստատիկորեն փոխազդել կամ ինտերկալվել: Վերջինս հնարավոր է, եթե մոլեկուլն ունի համապատասխան չափեր, քիմիական և տարածական կառուցվածք, այսինքն՝ կարող է տեղավորվել ԴՆԹ-ի հիմքերի միջև: Նման մոլեկուլները սովորաբար ցիկլիկ կառուցվածքով արոմատիկ հարթ կազմավորումներ են: Ինտերկալման համար անհրաժեշտ է, որ ԴՆԹ-ի երկու շղթաների շաքարա-ֆոսֆատային հենքերն էլ բացվեն, ապապարուրվեն, որի հետևանքով հիմնային զույգերի միջև առաջա-

նում է ազատ տարածություն, որը բավարար է ցածրամոլեկուլային նյութի մոլեկուլի ընդգրկման համար:

Ինտերկալումը շատ գնահատելի է բժշկական նկատառումներով, քանի որ թույլ է տալիս արգելափակել ԴՆԹ-ի ռեպլիկացիայի և տրանսկրիպցիայի պրոցեսները արագ զարգացող քաղցկեղային բջիջներում:

Ստեկինգ տերմինը քիմիայում օգտագործվում է արոմատիկ մոլեկուլների այնպիսի կառուցվածքները նկարագրելու համար, որոնք հիշեցնում են մետաղադրամներից կառուցված սյունակներ և գոյատևում է արոմատիկ փոխազդեցությունների հաշվին: Ստեկինգ հաճախ դիտվում է նաև սպիտակուցներում, երբ երկու համեմատաբար ոչ բևեռային օղակներ ունեն փոխադարձ ծածկումով π -օրբիտալներ: ԴՆԹ-ի մոլեկուլներում արոմատիկ օղակները տեղադրված են պարույրի առանցքին ուղղահայաց, ուստի նրանց մակերևույթները զուգահեռ են տեղադրված, որի հետևանքով հեշտությամբ փոխադարձ ծածկում են իրականացնում նրանց π -օրբիտալները:

Հիմքերի միջև փոխազդեցությունները կարող են լինել և ջրածնային կապերի տեսքով, եթե նրանք ընկած են նույն հարթության մեջ, և ստեկինգ փոխազդեցությունների տեսքով, եթե նրանք դասավորված են միմյանց վրա: Մովորաբար այդ փոխազդեցությունները վանդերվալայան կամ հիդրոֆոբ փոխազդեցությունների արդյունք են:

Բնականաբար, ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլի հետ ցածրամոլեկուլային միացությունների փոխազդեցությունը զուգահեռաբար կարող է ընթանալ և՛ ինտերկալման, և՛ արտաքին կապման մեխանիզմներով:

ԴՆԹ-ի հետ **պորֆիրինների** փոխազդեցության համար ևս առաջադրվել են կապման վերը հիշատակված երեք հիմնական մոդելներ՝ ինտերկալում, արտաքին կապում փոքր խոռոչի տիրույթում և արտաքին կապում ինքնաստեկինգով, որի դեպքում պորֆիրինները շարվում են ԴՆԹ-ի պարույրի երկայնքով:

Պասստերնակի ղեկավարությամբ հատուկ փորձարարական չափանիշներ են մշակվել ԴՆԹ-ի հետ պորֆիրինների ինտերկալային

կապումը արտաքին կապումից տարբերակելու համար: Փորձը ցույց է տվել, որ ինտերկալումն ուղեկցվում է զգալի կարմիր շեղումով ($\Delta\lambda \geq 15\text{nm}$) և նրանց Սորե շերտի հիպոքրոմային շեղումով ($H \geq 35\%$), Սորե շերտում մակածված ՇԴ-ի բացասական ակտիվությամբ և ԴՆԹ-ի GC հարստացած հերթականությունների բարձր ընտրողականությամբ:

Ի տարբերություն դրա՝ արտաքին կապումը ցուցաբերում է զգալիորեն ավելի փոքր կարմիր շեղումներ ($\Delta\lambda \leq 8\text{nm}$) և Սորեի շերտերի աննշան հիպոքրոմ շեղումներ ($H \leq 10\%$), Սորե շերտում մակածված ՇԴ-ի դրական ակտիվություն և հստակ արտահայտված գերակայություն փոքր ճեղքի AT հարստացված սեգմենտների նկատմամբ:

Նուկլեինաթթուների կառուցվածքի և հատկությունների վրա ամենից շատ ազդում են մետաղների իոնները: Որոշ մետաղների իոնների (պղինձ, կադմիում, սնդիկ և այլն) նույնիսկ չնչին քանակներն էականորեն ազդում են ԴՆԹ-ի կառուցվածքի վրա՝ հանգեցնելով նրանում կրկնակի պարույրի քանդման, կանֆորմացիայի, չափերի փոփոխության և այլն: Հետաքրքիր է, որ շատ իոնների կոնցենտրացիան կենդանի օրգանիզմներում և ծովի ջրում նույնն են, որը վկայում է կյանքի գոյացման սկզբունքների միասնականության և ջրային միջավայրում նրա գոյացման վարկածի օգտին:

Հետաքրքիր են մետաղների իոնների և արտաքին գործոնների համատեղ ազդեցությունների արդյունքները ԴՆԹ-ի կառուցվածքի վրա: Պարզվում է, որ դրանք փոխադարձաբար ինտենսիվացնում են միմյանց ազդեցությունը, այսինքն՝ գործում է *սիներգիզմի*՝ փոխադարձ ուժեղացման էֆեկտը: Օրինակ՝ քաջ հայտնի է պղնձի իոնների քայքայիչ ազդեցությունը ԴՆԹ-ի կառուցվածքի վրա: Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման համատեղ ազդեցության դեպքում էլ ավելի է ակտիվանում նրա քայքայիչ ազդեցությունը ԴՆԹ-ի կառուցվածքի վրա:

ԴՆԹ-ի կառուցվածքի վրա ազդող ցածրամոլեկուլային նյութերը տարբերակվում են երկու դասի՝ *շղթայական և հարթ կառուցվածք* ունեցողներ: Դրանցից առաջինները ԴՆԹ-ի հետ սովորաբար փոխազդում են՝ տեղակայվելով նրա մակերևույթին՝ փոքր խոռոչում, փոխազ-

դելով այնտեղ առկա ֆոսֆատային խմբերի հիմքերի ատոմների հետ: Հարթ կառուցվածքով հետերոցիկլիկ նյութերը սովորաբար տեղակայվում են ԴՆԹ-ի մեծ խոռոչում, ինտերկալվում են հիմքերի հարթությունների միջև, տեղաշարժում դրանց՝ դրանով իսկ խախտելով ԴՆԹ-ի տեղայնացված կառուցվածքը:

Առաջին դասին են պատկանում շատ անտիբիոտիկներ և այլ դեղանյութեր, որոնց ասոցացումը (գուգորդումը) ԴՆԹ-ի փոքր խոռոչում իրականացվում է նրանց դրական լիցքերի և ԴՆԹ-ի մակերևույթին առկա բացասական լիցքերի կուլոնյան փոխազդեցության հաշվին:

Երկրորդ դասին են պատկանում լայնորեն հայտնի ակրիդինային ներկանյութերը, էթիդիում բրոմիդը, պոքսիդիններ կոչվող հակառուցքային դեղանյութերը և այլն: Տեղակայվելով ԴՆԹ-ի հիմնային գույգերի միջև՝ նրանք տեղաշարժում են դրանք, դեֆորմացնում կրկնակի պարույրը, փոփոխում նրա ճկունությունը, երկարացնում մակրոմոլեկուլը, մեծացնում պարույր-կծիկ անցման ջերմաստիճանը և այլն: Բացի ինտերկալումից, այդ մոլեկուլները կապվում են ԴՆԹ-ի հետ նաև արտաքինից: Այդ փոխազդեցությունների ապահովման համար որոշիչ դեր ունեն նաև ինտերկալվող հանդիսացող մոլեկուլների վրա առկա լիցքերի կուլոնյան փոխազդեցությունները ԴՆԹ-ի պոլիիոնի հետ: ԴՆԹ-ի հետ ինտերկալվողների կոմպլեքսազոյացման համար բնութագրական է ուժեղ **կոպերատիվությունը**: Կարող է դիտվել և բացասական կոպերատիվություն՝ որի համար բնորոշ է կապման հաստատունի նվազում և դրական կոպերատիվություն, որի համար բնորոշ է կապման հաստատունի աճ: Դրանցից առաջինը պայմանաորված է ԴՆԹ-ի կրկնակի պարույրի կոշտության աճով, իսկ երկրորդը՝ արտաքին ազդեցության դեպքում՝ մոլեկուլների լրացուցիչ փոխազդեցությամբ:

Ամփոփելով նշենք, որ քննարկված բոլոր փոխազդեցությունների դեպքում դեղանյութերը բուժիչ ազդեցություն են ցուցաբերում բացառապես ԴՆԹ-ի հետ նրանց մոլեկուլների ասոցացման արդյունքում:

6.2.2. Ռիբոնուկլեինաթթու

Ինչպես ԴՆԹ-ն, ՌՆԹ-ն ևս բաղկացած է պոլինուկլեոտիդային շղթայից: Նրա բաղադրիչ յուրաքանչյուր նուկլեոտիդ կազմված է ազոտային հիմքից, շաքարից (ռիբոզա) և ֆոսֆատային խմբից: ՌՆԹ-ն կարողանում է կողավորել գենետիկական ինֆորմացիան նուկլեոտիդների հաջորդականության միջոցով, որն օգտագործվում է սպիտակուցների սինթեզն ապահովելու համար:

ՌՆԹ-ները մտնում են նաև որոշ ֆերմենտների կազմի մեջ: Որոշ ՌՆԹ-ներ օժտված են սեփական ֆերմենտատիվ ակտիվությամբ:

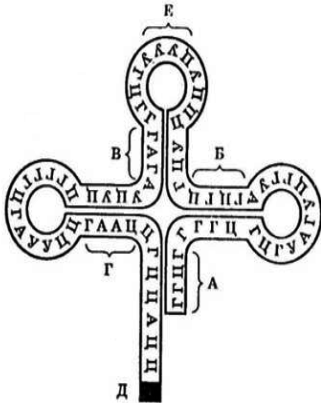
Մի շարք վիրուսների գենոմը կազմված է ՌՆԹ-ից, որը նրանց մոտ ունի նույն նշանակությունը, ինչ ունի ԴՆԹ-ն բարձրակարգ օրգանիզմների մոտ: ՌՆԹ-ի ֆունկցիայի այսպիսի բազմազանության պատճառով ենթադրվում է, որ նախաբջջային առաջին կրկնապատկման ունակ մոլեկուլները եղել են հենց ՌՆԹ-ները:

Ինչպես արդեն նշել ենք, նուկլեինաթթուները հայտնաբերվել են 1868 թվականին շվեյցարացի գիտնական *Յոհան Միշերի* կողմից: ՌՆԹ-ի դերը սպիտակուցների սինթեզում մեկնաբանվել է 1939 թվականին *Կասպերսոնի*, *Բրաչետի* և *Շուլցի* աշխատանքներում:

Սեվերո Օչոան 1959 թվականին ստացել է բժշկության Նոբելյան մրցանակ՝ ՌՆԹ-ի սինթեզի մեխանիզմը պարզելու համար:

ՌՆԹ-ի պոլինուկլեոտիդային շղթայի քիմիական կառուցվածքը պատկերված է նկար 6.9-ում: Ինչպես տեսնում ենք, նրա նուկլեոտիդները կազմված են մոնոշաքար ռիբոզաից, որին 1՝ դիրքում միանում է ադենին, գուանին, ցիտոզին կամ ուրացիլ հիմքերից մեկը: Ֆոսֆատային խմբերը ռիբոզաները ներառում են շղթայի մեջ՝ կապ առաջացնելով ռիբոզաներից մեկի 3՝ դիրքի ածխածնի ատոմի և մյուսի 5՝-ի ածխածինների միջև:

Ֆոսֆատային խմբերը ֆիզիոլոգիական pH-ում բացասական են լիցքավորված, դրա համար ՌՆԹ-ն **սյուլիանինոն** է: Ջրածնային կապեր են առաջանում **ադենինի** և **ուրացիլի**, **գուանինի** և **ուրացիլի** ու **ցիտոզինի** և **գուանինի** միջև: Այլ հարաբերություններ նույնպես հնարավոր են:



6.9. ՌՆԹ-ի «Թխկենու տերև» կառուցվածքը: A, B, B, Γ-ն կոմպլեմենտարության տիրույթներն են, Δ-ն ամֆիպոթուներին միացման տիրույթն է, E-ն անտիկոդոն է:

ՌՆԹ-ի և ԴՆԹ-ի միջև առկա է 3 հիմնական տարբերություն.

- **ԴՆԹ-ն պարունակում է դեզօքսիտիբոզա շաքարը, իսկ ՌՆԹ-ն՝ ռիբոզա**, որը դեզօքսիտիբոզայից տարբերվում է լրացուցիչ հիդրօքսիլ խմբի առկայությամբ: Այս խումբը մեծացնում է մոլեկուլի հիդրոփիլի հավանականությունը, այսինքն՝ նվազեցնում է ՌՆԹ-ի մոլեկուլի կայունությունը;
- **Ադենինին կոմպլեմենտար նուկլեոտիդը ոչ թե թիմինն է, ինչպես ԴՆԹ-ում, այլ ուրացիլը**, որը թիմինի չմեթիլացված ձևն է;
- **ԴՆԹ-ն հանդես է գալիս երկշղթայավոր պարույրի տեսքով**, որը կազմված է երկու առանձին մակրոմոլեկուլներից: **ՌՆԹ-ի մոլեկուլները հիմնականում ավելի կարճ են և միաշղթա:**

- ***Կենդանի բջիջներում ՌՆԹ-ի սինթեզն իրականացվում է հատուկ ֆերմենտի՝ ՌՆԹ-պոլիմերազի միջոցով:***

Չնայած ՌՆԹ-ն կրկնակի պարույր չի գոյացնում, սակայն պարունակում է զույգավորված հիմքերով կարճ տիրույթներ: Դա հանգեցնում է այնպիսի կառուցվածքների գոյացման, որոնց երկչափանի պատկերները առաջացնում են, այսպես կոչված, «թխկենու տերև» հիշեցնող պատկերներ (տե՛ս նկար 6.9-ը):

Նման կառուցվածքներում առկա են օղակներով միմյանց միացված երկշղթայանի տիրույթներ: Դրանք գոյացնում են եռաչափ տիրույթներ, որոնք համարվում են ՌՆԹ-ի ***չորորդային կառուցվածքը***:

- ***ինֆորմացիոն կամ մատրիցային ՌՆԹ-ն (ի-ՌՆԹ կամ մ-ՌՆԹ) – պարունակում է տեղեկատվություն ամինաթթուների դասավորության մասին սպիտակուցում; ռիբոսոմային ՌՆԹ-ն (ռ-ՌՆԹ) – ռիբոսոմների հիմքն են;***
- ***փոխադրող ՌՆԹ-ն (փ-ՌՆԹ) – տեղափոխում է ամինաթթուները դեպի սպիտակուցների սինթեզի շրջան՝ ռիբոսոմի ակտիվ կենտրոն;***
- ***ինֆորմացիոն կամ մատրիցային ՌՆԹ-ն (ի-ՌՆԹ կամ մ-ՌՆԹ) – պարունակում է տեղեկատվություն սպիտակուցում ամինաթթուների դասավորության մասին;***
- ***ռիբոսոմային ՌՆԹ-ն (ռ-ՌՆԹ) – ռիբոսոմների հիմքն են;***
- ***փոխադրող ՌՆԹ-ն (փ-ՌՆԹ) – տեղափոխում է ամինաթթուները դեպի սպիտակուցների սինթեզի շրջան՝ ռիբոսոմի ակտիվ կենտրոն:***

Արդեն նշել ենք, որ ԴՆԹ-ի սինթեզը կոչվում է ռեպլիկացիա կամ կրկնապատկում: ՌՆԹ-ի սինթեզը կոչվում է՝ **տրանսկրիպցիա** կամ **արտագրություն**: Սպիտակուցի սինթեզը ԴՆԹ-ից, որն իրականացվում է մատրիցային ՌՆԹ-ի վրա ռիբոսոմի կողմից, կոչվում է **տրանսլյացիա**, այսինքն՝ թարգմանություն նուկլեոտիդային լեզվից ամինոթթվայինի:

Սպիտակուցի կենսասինթեզում տարբերակում են բջիջի տարբեր մասերում ընթացող հետևյալ պրոցեսները.

Մտաջին էտապում միջուկում սինթեզվում է ինֆորմացիոն ՌՆԹ-ն (ի-ՌՆԹ), որի ընթացքում ԴՆԹ-ի զենում պարունակվող տեղեկատվությունը արտագրվում է ի-ՌՆԹ-ի վրա: Ինչպես նշել ենք, այդ պրոցեսը կոչվում է տրանսկրիպցիա:

Երկրորդ էտապում իրականանում է ամինաթթուների միացումը տրանսպորտային ՌՆԹ-ին (տ-ՌՆԹ):

Երրորդ՝ տրանսլյացիա կոչվող էտապում ռիբոսոմում սինթեզվում են պոլիպեպտիդային շղթաները:

Չորրորդ էտապում ձևավորվում են սպիտակուցի երկրորդային և երրորդային կառուցվածքները:

Այսպիսով՝ կենսասինթեզի ընթացքում ԴՆԹ-ներում ներառված ինֆորմացիայի համաձայն գոյանում են սպիտակուցի նոր մոլեկուլներ: Այդ պրոցեսն ապահովում է սպիտակուցների կենսագործունեությունը՝ նրանց վերարտադրումը, նյութափոխանակությունը, բջիջների աճը և այլն:

Բոլորը բջջային օրգանիզմները օգտագործում են մ-ՌՆԹ-ն սպիտակուցների սինթեզը ծրագրավորելու համար: Որոշ ՌՆԹ-ներ, ինչպիսին օրինակ՝ վ-ՌՆԹ-ներն են, մասնակցում են սպիտակուցի կեն-

սասինթեզին, ծառայում են կողոնների ճանաչմանը և համապատասխան ամինաթթվի տեղափոխմանը սպիտակուցի սինթեզի վայր, իսկ n-ՌՆԹ-ները կազմում են ռիբոսոմի հիմնական կառուցվածքային միավորը:

6.2.3. Սպիտակուցներ

Սպիտակուցները կենդանի բնության առաջին նյութերն են:

Կենդանի օրգանիզմներում նրանք կատարում են *նյութափոխանակության ռեակցիաների ֆերմենտների* դեր (որոշակի նյութերի սինթեզի, այլ նյութերի քայքայման պրոցեսների ֆերմենտներ): Բջջում ռեակցիաների թիվը հսկայական է՝ 2×10^3 . դրանց բոլորի համար որպես կատալիզատորներ են ծառայում ֆերմենտները, այսինքն՝ սպիտակուցները:

Սպիտակուցների երկրորդ կարևոր ֆունկցիան *ակտիվ տրանսպորտի* ֆունկցիան է: Բջջին ամենևին նման չէ անոթի, որում լուծույթի ձևով միմյանց են խառնված զանազան մետաբոլիտներ և ֆերմենտներ: Իրականում բջջը սպիտակուցային միջնորմներով բաժանված է բազմաթիվ տիրույթների: Դրանց միջև նյութափոխանակությունն իրականանում է այդ միջնորմների (թաղանթների) միջոցով: Հենց այդ իմաստով է օգտագործվում «ակտիվ տրանսպորտ» տերմինը:

Սպիտակուցների երրորդ կարևոր ֆունկցիան *կրճատման ֆունկցիան* է, այսինքն՝ քիմիական էներգիան մեխանիկական շարժման վերածելու ֆունկցիան: Կենդանի օրգանիզմներում այդ ֆունկցիան կատարող սպիտակուցները գոյատևում են մկանների տեսքով և այլ տեսքերով վիրուսների և միկրոբների մոտ:

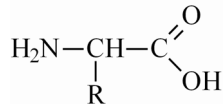
Կենդանի օրգանիզմներում սպիտակուցներն իրականացնում են այլ ֆունկցիաներ ևս, որոնց վրա մենք կանգ չենք առնի:

6.2.3ա. Սպիտակուցների կառուցվածքը

Սպիտակուցները գծային սոպոլիմերներ են, որոնց մոլեկուլային զանգվածը ընկած է մի քանի հազարից մինչև միլիոնների սահմաններում: Ամենափոքր սպիտակուցի՝ *ինսուլինի* մոլեկուլային զանգվածը 6000 է: Մկանների սպիտակուցի՝ *միոզինի* մոլեկուլային զանգվածը 4.2×10^5 է:

Ներկայումս հայտնի է, որ բոլոր սպիտակուցները բաղկացած են *պոլիպեպտիդային շղթաներից*, որոնք իրենց հերթին *պեպտիդային կապերով* միմյանց կապված *ամինաթթվային մնացորդներ* են:

Ամինաթթուների ընդհանուր բանաձևը հետևյալն է՝



Ինչպես տեսնում ենք, ամինաթթուների համար բնորոշ է այն, որ նույն ածխածնի ատոմի մոտ առկա են և՛ թթվային (COOH – կարբոքսիլ) խումբ, և՛ հիմնային (NH₂-ամինային) խումբ: Ածխածնի մնացած վալենտականություններից մեկը հագեցած է թթվածնով, մյուսը՝ R ռադիկալով: Նման ածխածնի ատոմը կոչվում է *α-ածխածին*: Արդեն նշել ենք, որ այն ածխածինը, որի չորս վալենտականությունները լրացված են տարբեր խմբերով, կոչվում է *սսիմետրիկ ածխածին*: Այն մոլեկուլները, որոնց կազմում կա նման ածխածին, չեն ունենում *սիմետրիայի կենտրոն* կամ *սիմետրիայի հարթություն*: Ուստի այդպիսի մոլեկուլները *օպտիկապես ակտիվ* են, այսինքն՝ ունակ են պտտելու բևեռացված ճառագայթի տատանման հարթությունը:

Օպտիկապես ակտիվ նյութերը լինում են կամ *աջ պտտող* (նրանց պիտակավորում են + նշանով), կամ *ձախ պտտող* (պիտակավորում են - նշանով):

Կենդանի բնության ամենահանելուկային հատկություններից մեկն այն է, որ բնության մեջ առկա են միայն ձախ տարածական կոնֆիգուրացիայով ամինաթթուներ: Արհեստականորեն հնարավոր չի

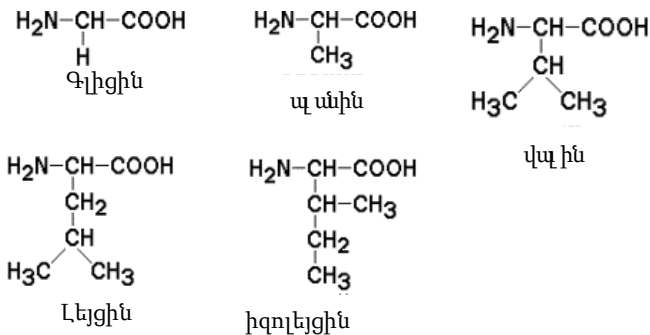
լինում սինթեզել սիմետրիայի տեսանկյունով միայն մի տեսակի ամփնոթթուներ: Այնինչ բնական սպիտակուցները բաղկացած են միայն ձախ պտտող (α - ձևի) ամփնաթթուներից:

Նշենք, որ կենդանի բնության մեջ հանդիպում են նաև **աջ պտտող ամփնաթթուներ**: Մանավորապես, դրանք հանդիպում են բակտերիաների կառուցվածքներում: Մակայն դրանք մտնում են միայն հակաբիոտիկների կազմի մեջ (այսինքն՝ այնպիսի թույների, որոնք բջիջի կողմից սինթեզվում են այլ միկրոօրգանիզմների դեմ պայքարելու համար):

Այն ամփնաթթուները, որոնցից բաղկացած են սպիտակուցները, միմյանցից տարբերվում են կողմնային ռադիկալի բնությով:

Հնդհանուր առմամբ, սպիտակուցների բաղադրչներ են 20 տեսակի ամփնաթթուներ, որոնց անվանում են **կախարդական ամփնաթթուներ** և մոտ 10 հատ համեմատաբար հազվադեպ հանդիպող ամփնաթթուներ: *R* ռադիկալի բնույթից էլնելով՝ ամփնաթթուները բաժանում են մի քանի խմբերի:

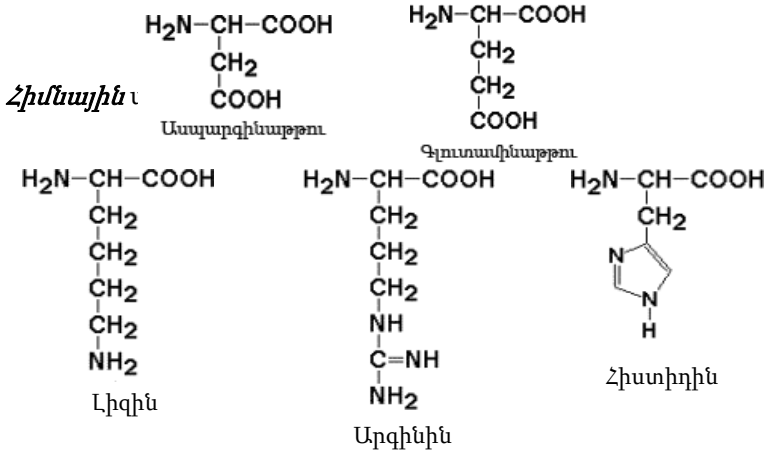
Առաջին խմբին պատկանում են այն ամփնաթթուները, որոնց մոտ *R*-ը հանդիսանում է մաքուր ածխաջրածնային ռադիկալ: Դրանք հետևյալներն են՝



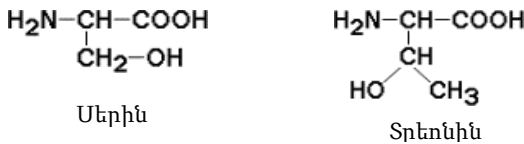
Որոշ ամփնաթթուներ էլեկտրաքիմիապես ակտիվ են, այսինքն՝ կողմնային ռադիկալի կազմում պարունակում են թթու (COOH) կամ հիմնային (NH₂, NH) խմբեր: Ելնելով դրանից՝ այդ ամփնաթթուները

բաժանվում են թթու և հիմնային ամինաթթուների: Դրանք հետևյալներն են.

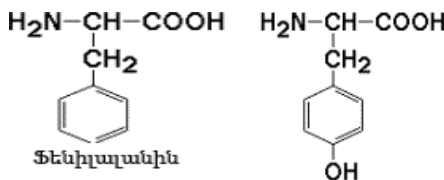
Թթու ամինաթթուներ՝



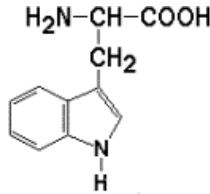
Առանձին խմբի մեջ են մտնում այն ամինաթթուները, որոնք պարունակում են **օքսիխումբ** կամ **հիդրօքսի խումբ**:



Արոմատիկ կոչվում են այն ամինաթթուները, որոնք պարունակում են ֆենոլային օղակ՝

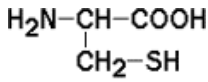


Հետերոցիկլիկ ամինաթթու է կոչվում տրիպտոֆանը՝

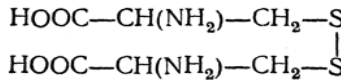


Տրիպտոֆան

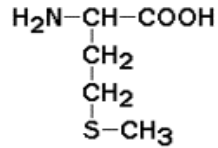
Օծումբ պարունակող ամինաթթուները հետևյալներն են՝



Ցիստեին

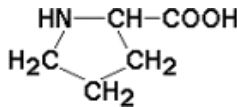


Ցիստին

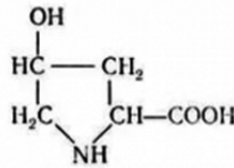


Մետիոնին

Իմինաթթուներ՝



Պրովին



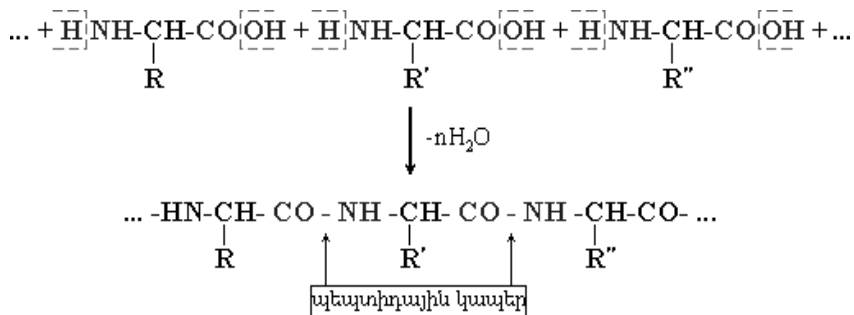
Օքսիպրովին

Ինչպես տեսնում ենք, բոլոր ամինաթթուները, բացառությամբ գլիցինի, պարունակում են ածխածնի ասիմետրիկ ատոմներ:

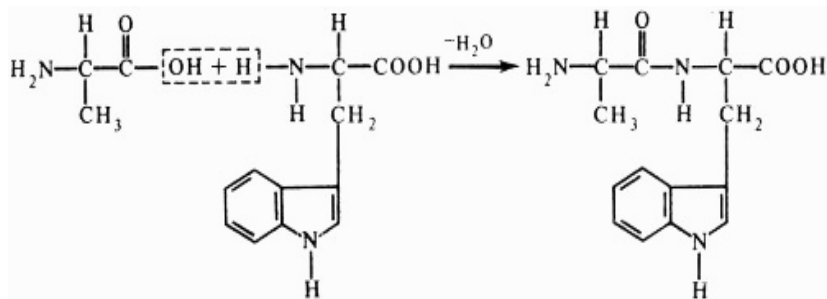
Այժմ անդրադառնանք սպիտակուցներին:

Սպիտակուցները բարձրամոլեկուլային միացություններ են, որոնք բաղկացած են **պոլիպեպտիդային շղթաներից**: Դրանք իրենց հերթին պեպտիդների **սուպերիմերան** արդյունք են:

Պոլիպեպտիդային շղթայի գոյացման սխեման հետևյալն է՝

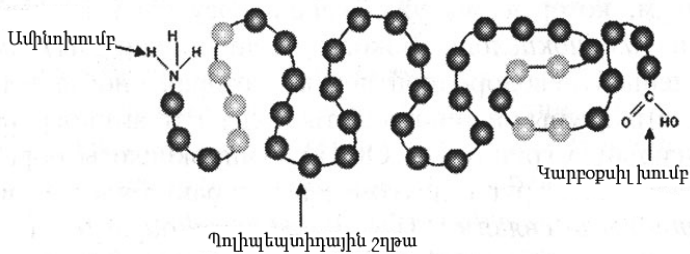


Ինչպես տեսնում ենք, այն տարբեր ամինաթթուների պոլիկոնդենսման արդյունք է, որն ուղեկցվում է ջրի անջատմամբ: Ընդ որում, ամիդային (NH_2) և կարբոքսիլ (COOH) խմբերը իրար են միանում **պեպտիդային կապի** (CO-NH) գոյացմամբ: Պրոցեսի ավարտին յուրաքանչյուր պոլիպեպտիդային շղթայի մի ծայրում առկա է լինում ազատ ամինախումբ, մյուսում՝ կարբոքսիլ խումբ: Դրանցից առաջինը կոչվում է շղթայի N ծայր, մյուսը՝ C ծայր: Այն կենսապոլիմերների կառուցվածքի պարզագույն մակարդակն է: Նրան մեծ կայունություն են հաղորդում ամինաթթուներից մեկի ամինախմբի և մյուս ամինաթթվի կարբոքսիլ խմբի միջև:



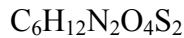
Ամինաթթվային հաջորդականությունը պոլիպեպտիդային շղթայում կոչվում է սպիտակուցի առաջնային կառուցվածք:

Այն պատկերված է նկար 6.10-ում:



6. 10. Սպիտակուցի առաջնային կառուցվածքը

Սպիտակուցի մի մակրոմոլեկուլում հաճախ լինում են մի քանի պոլիպեպտիդային շղթաներ: Բաղադրիչ շղթաները, որոնցից բաղկացած է սպիտակուցի մակրոմոլեկուլը, այսպես կոչված, կամրջակների միջոցով իրենց կողմնային խմբերի շնորհիվ միանում են իրար: Դրանց ամենտարածված տեսակը **դիսուլֆիդային կամրջակներն** են, որոնք առաջանում են ցիստինի շնորհիվ: Ցիստինը ցիստեինի երկու մոլեկուլների օքսիդացման արդյունքն է՝

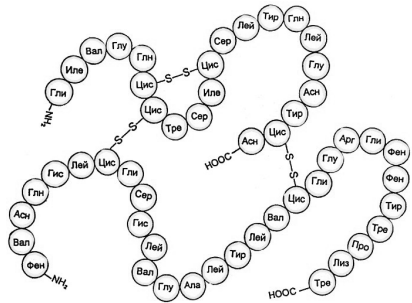


Մասնավորապես՝ ինսուլինի մակրոմոլեկուլը բաղկացած է երկու հատ պոլիպեպտիդային շղթաներից (նկար 6.11), որոնք միացված են իրար երկու դիսուլֆիդային կամրջակների միջոցով: Շղթաներից մեկը պարունակում է 21 ամինաթթվային օղակ, մյուսը՝ 30:

Որպես երկրորդ օրինակ՝ նշենք հեմոգլոբինը: Այն ունի 68 000-ի հավասար մոլեկուլային զանգված, բաղկացած է 4 պոլիպեպտիդային շղթաներից, որոնք իրար են միացված իոնական կապերով: Այսինքն՝ իոնական փոխազդեցությունը ևս ծառայում է որոշ սպիտակուցների բաղադրիչ պոլիպեպտիդային շղթաների միջև կապեր ստեղծելուն:

Վերջապես նշենք պոլիպոպտիդային շղթաների կարման երրորդ եղանակը սպիտակուցի մակրոմոլեկուլ գոյանալիս: Այն բնորոշ է ֆոսֆորապրոտեիններին, օգտագործվում է այն հանգամանքը, որ

Ֆոսֆորական թթուն սերինի հետ գոյացնում է կրկնակի եթերներ: Նման կապերով պոլիպեպտիդները իրար են միացված կազեինի և պեպսինի մակրոմոլեկուլներում: Այն բաղկացած է երկու պոլիպեպտիդային շղթաներից, որոնք կապված են իրար երկու դիսուլֆիդային կամրջակներով՝



6.11. Բնասուլինի մակրոմոլեկուլի առաջնային կառուցվածքը:

6.2.3բ. Սպիտակուցների ամինաթթվային կազմի որոշումը

Սպիտակուցների դեպքում էլեմենտար անալիզը շատ քիչ տեղեկատվություն է տալիս: Պարզվում է, որ սպիտակուցներից շատերի էլեմենտար անալիզի արդյունքները գրեթե նույնն են:

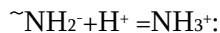
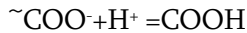
Ի տարբերություն սինթետիկ պոլիմերների, որոնց համար բնորոշ են մոլեկուլային բնութագրերի վիճակագրական տվյալներ, սպիտակուցները բնության կողմից ստեղծվում են միանգամայն որոշակի քիմիական կառուցվածքով: Այսինքն՝ սպիտակուցի մակրոմոլեկուլները միանգամայն նույնական են: Միայն մուտացիայի դեպքում է բջիջն ստեղծում փոփոխված կազմով սպիտակուց, բայց դա պաթոլոգիա է, և նման օրգանիզմները սովորաբար մահանում են:

Այժմ տեսնենք, թե ինչպես է որոշվում սպիտակուցների ամինաթթվային կազմը:

Այդ խնդրի լուծումը բավականին դյուրին է: Սպիտակուցը ամբողջությամբ հիդրոլիզվում է, այնուհետև խրոմատոգրաֆիայի մեթոդով նույնականացվում են ամինաթթուները:

Խրոմատոգրաֆիայում օգտագործվում է *սուլֆապոլիստիրոլ* կոչվող իոնափոխանակիչ խեժը, որը պարունակում է SO_3H խմբեր: Այն ուժեղ էլեկտրոլիտ է pH -ի ցանկացած արժեքի դեպքում, մակրոիոն է SO_3^- կոդմնային խմբերով, լուծույթում առկա են H^+ հակաիոնները:

$\text{pH}=2$ դեպքում ամինաթթվի կարբօքսիլ խմբերը չեն դիսոցվում, այսինքն՝ COOH ձևով են հանդես գալիս, իսկ ամինոխմբերը լիցքավորված են, այսինքն՝



$\text{pH}=2$ դեպքում բոլոր ամինաթթուները կատիոններ են, ուստի փոխազդելով իոնափոխանակիչ խեժի SO_3^- խմբերի հետ, կաչում են նրան:

pH -ը բարձրացնելիս ամինաթթուների կարբօքսիլ (COOH) խմբերը սկսում են դիսոցվել, ընդ որում՝ տարբեր ամինաթթուների մոտ տարբեր աստիճանով: pH -ի որոշակի արժեքի դեպքում ամինաթթուներն կունենա երկու լիցք NH_3^+ և COO^- : Նման երկլիցք ամինաթթուներ, բնականաբար, պոկվում է իոնափոխանակիչ խեժից, քանի որ անիոնային խումբը վանվում է իոնիտի մակերևույթից:

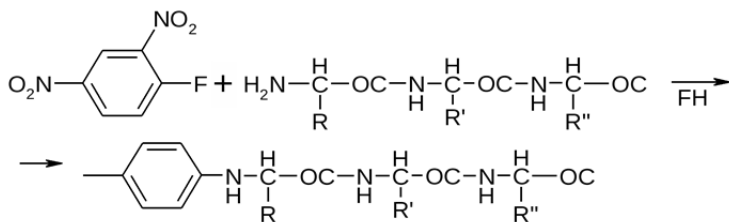
Այսպիսով, խնդիրը լուծվեց. մի հատ ամինաթթու բաժանեցինք: Այս ձևով, pH -ի զանազան արժեքներ օգտագործելու միջոցով հնարավոր է աստիճանաբար լվանալ, առանձնացնել բոլոր ամինաթթուները:

Շատ ավելի դժվար խնդիր է սպիտակուցների ամինաթթվային հաջորդականության, նրանց թվի, նրանց միայնակ միացնող կամբջակների թվի որոշումը: Սակայն ներկայումս լուծվել է նաև այդ խնդիրը և ժամանակակից գիտությանը հայտնի են շատ սպիտակուցների և՛ ամինաթթվային կազմը, և՛ դրանց հաջորդականությունը սպիտակուցի մակրոմոլեկուլում:

Կենսապոլիմերների (սպիտակուցներ, ԴՆԹ, ՌՆԹ) **սեկվենավորումը** (լատինական *sequetum*-հաջորդականություն բառից) նրանց ամինաթթվային կամ նուկլեոտիդային հաջորդականության որոշումն է: Սեկվենավորման արդյունքում ստանում են գծային մակրոմոլեկուլի առաջնային կառուցվածքը մոնոմերների հաջորդականության տեսքատային տեսքով:

Սեկվենավորման մեթոդը առաջարկել է **Մենգերիը** 1977 թ., որի համար նա արժանացել է Նոբելյան մրցանակի 1980 թվականին:

Ամինաթթուների որոշումն **N-ծայրից** իրականացվում է Մենգերի մեթոդով, որը նա առաջարկել է 1953 թ. և որոշել ինսուլինի առաջնային կառուցվածքը, որի համար ստացավ Նոբելյան մրցանակ: 1977 թ. նա նույն մրցանակը ստացավ ԴՆԹ-ի առաջնային կառուցվածքը որոշելու համար: Առաջարկված մեթոդում պոլիպեպտիդը վերամշակում են **դինիտրոֆտորբենզոլով՝**



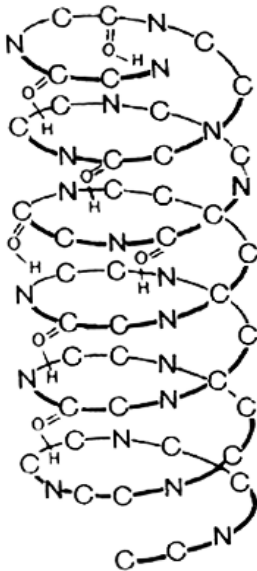
C-Շայրից ամինաթթվային հաջորդականությունը որոշվում է **կարբոքսիպեպտիդազա** ֆերմենտի օգնությամբ, C-ծայրից հաջորդաբար պոկելով ամինաթթուները և նույնականացնելով դրանք:

Եվ այսպես՝ պոլիպեպտիդների թիվը սպիտակուցի մակրոմոլեկուլում որոշվում է մակրոմոլեկուլի կազմում N կամ C ծայրերի թիվը որոշելու միջոցով: Այնուհետև, դարձյալ Մենգերի եղանակով, պերմանգանաթթվի օգնությամբ քանդելով դիսուլֆիդային կամրջակները սպիտակուցի բաղադրիչ պոլիպեպտիդային շղթաների միջև (օքսիդացման ռեակցիա), առանձնացնում են դրանք խրոմատոգրաֆիայի եղանակով: Խնդիրը հանգում է առանձնացված պոլիպեպտիդային

շղթայի ամինաթթվային կազմի և հաջորդականության որոշմանը: Դա իրականացվում է այսպես. պոլիպեպտիդային շղթան հիդրոլիզման եղանակով բաժանում են ամինաթթուների բլոկների, այնուհետև առանձնացնում են դրանք խրոմատոգրաֆիայի եղանակով և նույնականացնում:

Իհարկե, դա բարդ և աշխատատար պրոցես է, սակայն ժամանակակից գիտությունը անհամեմատ հեշտացրել է այդ պրոցեսը և այժմ որոշված են և շարունակվում են որոշվել բազմաթիվ սպիտակուցների պեպտիդային կազմը և հաջորդականությունը:

Մինչ այժմ մենք դիտարկում էինք պոլիպեպտիդային կամ գլխավոր վալենտականությունների շղթան, որոնց երկայնքով գործում են կովալենտ փոխազդեցության ուժերը: Դա սպիտակուցի *առաջնային* կառուցվածքն էր:



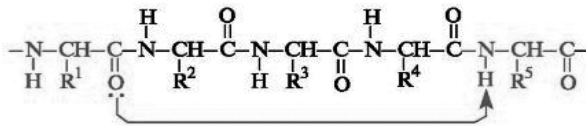
6.12. Սպիտակուցի երկրորդային կառուցվածքը

Կովալենտ կապերի հետ համատեղ սպիտակուցի պոլիպեպտիդային շղթաներում գործում են նաև ջրածնային կապեր, որոնք ներմուլեկուլային են և նրանց առաջացման համար դեր են խաղում միայն պեպտիդային խմբերը, որոնցից յուրաքանչյուրն ունակ է գոյացնելու երկու ջրածնային կապ մյուս պեպտիդային խմբերի հետ: Բնականաբար, ինչքան ավելի մեծ լինի առաջացած ջրածնային կապերի թիվը, այնքան ավելի փոքր կլինի մոլեկուլի էներգիան: Ուստի պեպտիդային խմբերը ձգտում են դասավորվել այնպես, որ հնարավորին չափ մեծ լինի գոյացած ջրածնային կապերի քանակը, որպեսզի մակրոմոլեկուլի էներգիան լինի նվազագույնը: Դրանով էլ հենց պայմանավորված է այն

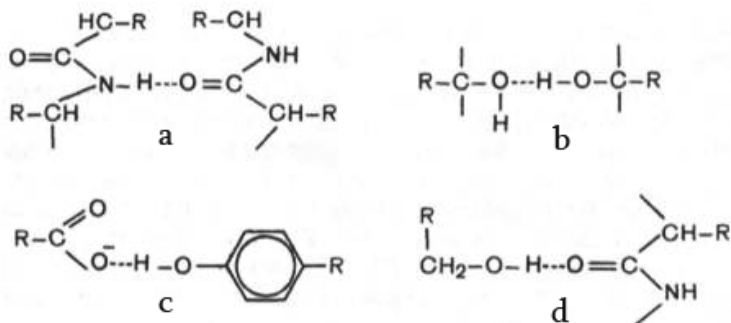
հանգամանքը, որ սպիտակուցի մակրոմոլեկուլն ունենում է պարուրաձև տարածական կառուցվածք: Նկար 6.12-ում պատկերված է այդ կառուցվածքը:

Եվ այսպես՝ սպիտակուցի երկրորդային կառուցվածքը գոյանում է ի հաջիվ ներմոլեկուլային ջրածնային կապերի: Քանի որ սպիտակուցը սովորաբար գոյատևում է ջրային միջավայրում, ուստի թվում է, թե ջրի մոլեկուլները կմրցեն ամիդային խմբերի հետ և կքանդեն նրանց գոյացրած ջրածնային կապերը: Սակայն պարզվում է, որ միայն ջրածնային կապերի խիստ ունակ լուծիչների համար է դա բնորոշ, այն էլ բավականին բարձր ջերմաստիճաններում:

Ստորև պատկերված է ջրածնային կապերի առաջացման սխեման՝



Սպիտակուցի մակրոմոլեկուլում ամենակարևոր ջրածնային կապերը գոյանում են կովալենտ կապով կապված մասամբ դրական լիցք կրող ջրածնի ատոմի և բացասական լիցքավորված, կովալենտ կապով կապված թթվածնի ատոմի միջև: Ստորև ներկայացված են սպիտակուցային մոլեկուլում հանդիպող ջրածնային կապի օրինակներ՝ a) երկու պեպտիդային շղթաների, b) երկու հիդրօքսիլ խմբերի, c) իոնացված կարբօքսիլ խմբի և տիրոզինի հիդրօքսիլ խմբի, d) սերինի հիդրօքսիլ խմբի պեպտիդային կապի միջև:



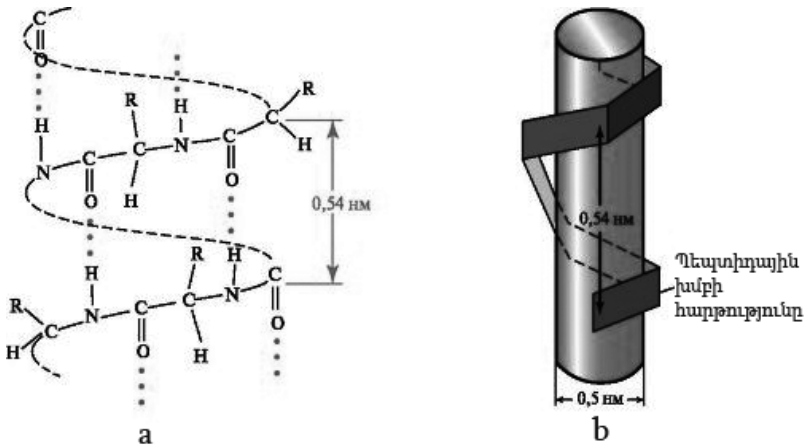
Հնարավորինս մեծաքանակ ջրածնային կապեր գոյացնելու համար սպիտակուցի մակրոմոլեկուլը պետք է ձեռք բերի պարուրաձև կոնֆորմացիա: Այսպիսով, պոլիպեպտիդների մակրոմոլեկուլները պետք է պատկերացնել որպես կոշտ զսպանակներ, որոնց բոլոր գալարները ամրացված են միմյանց ջրածնային կապերով:

Պատկերավոր ասած, պարուրաձև պոլիպեպտիդային շղթան կարելի է երևակայել, եթե պատկերացնենք, որ այն պարուրում է ինչ որ զլան (նկար 6.13 b): Պարույրի մի գալարին միջին հաշվով բաժին է ընկնում 3.6 ամինաթթվային մնացորդ, այսինքն՝ շղթայի երկայնքով նույնականության պարբերությունը 5 գալար կամ 18 մնացորդ է: Պարույրի քայլը 0,54 նմ է, երկու հարևան պեպտիդային խմբերը տեղակայված են 108° անկյան տակ, իսկ ամինաթթուների կողմնային ռադիկալները տեղակայված են պարույրի արտաքին մակերևույթին: Շղթայի երկայնքով մի ամինաթթվային խմբից մինչև մյուսը եղած տարածությունը կազմում է 5Å: Յուրաքանչյուր պեպտիդային խումբ ջրածնային կապ է ստեղծում 4-րդ պեպտիդային խմբի հետ:

Շղթայի նման կոնֆորմացիայի ամրագրման հիմնական դերակատարումը ջրածնային կապերինն է, որոնք առաջանում են α-պարույրում յուրաքանչյուր առաջին ամինաթթվային մնացորդի կարբօքսիլ խմբի թթվածնի և 5-րդի -NH խմբի ջրածնի միջև:

Նկար 6.13 a-ում բերված է պոլիպեպտիդային շղթայի **երկրորդային կոնֆորմացիան**, իսկ նկար 6.14-ում α-պարույրի սխեմատիկ պատկերը՝ պարույրի բնութագրերի սպառիչ տվյալներով:

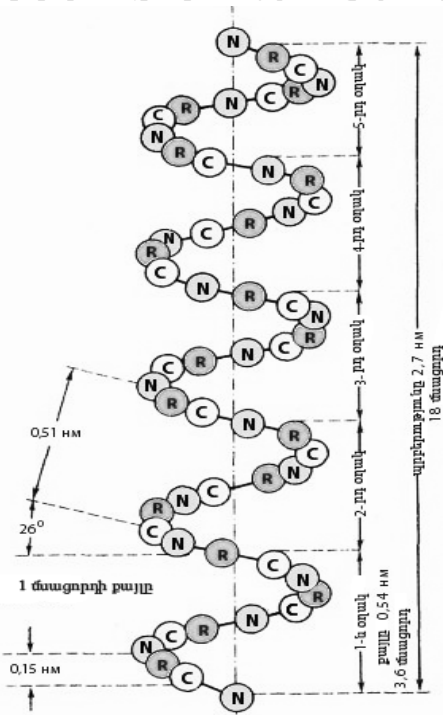
Պարուրածն կառուցվածքը կանխագուշակել են **Պոլինգը** և **Կորին** մակրոմոլեկուլների տարածական մոդելավորման միջոցով: Մակրոմոլեկուլների քիմիական կազմը հայտնի էր: Տեսնենք, թե ինչ պատկերացումներով Պոլինգը և Կորին կանխագուշակեցին α -պարույրների տարածական կառուցվածքը:



6.13. Պարուրային պոլիպեպտիդային շղթայի

Յուրաքանչյուր պեպտիդային խմբի բնորոշ է երկու էլեկտրոնային կառուցվածք՝ չեզոք և բևեռային: Դրանից ելնելով՝ ենթադրեցին, որ պեպտիդային կապը **մասամբ համալուծված է**, այսինքն՝ նրա գոյացմանը մասնակցում են նաև π էլեկտրոնները: Դա նշանակում է, որ թթվածնի մոտ sp^2 հիբրիդացում է: Եթե դա այդպես է, ապա քվանտային մեխանիկայի ընդհանուր սկզբունքները մեզ հուշում են, որ այդ կապին մասնակցող բոլոր ատոմները գտնվում են նույն հարթության վրա: Սա Պոլինգի և Կորինի օգտագործած առաջին սկզբունքն էր:

Յուրաքանչյուր պեպտիդային խմբի համար բնորոշ է երկու էլեկտրոնային կառուցվածք՝ չեզոք և բևեռային:



6.14. Պոլիմերի և Կորիի α -պարույրային մոդելը

րում հարևանների նկատմամբ պետք է դասավորված լինի նույնական ձևով: Սա Պոլիմերի և Կորիի օգտագործած **երկրորդ սկզբունքն** է:

Յուրաքանչյուր պեպտիդային խումբ պետք է գոյացնի երկու ջրածնային կապ՝ պահպանելով պարույրի հնարավորինս սեղմ կառուցվածք: Սա էլ Պոլիմերի և Կորիի օգտագործած **երրորդ սկզբունքն** է:

Ջրածնային կապի երկարությունը, եթե այն հաշվենք N և O ատոմների միջև առկա հեռավորությամբ, 2, 3 Å է: Միաժամանակ

Դրանից էլնելով ենթադրեցին, որ պեպտիդային կապը **մասամբ համալուծված է**, այսինքն՝ նրա գոյացմանը մասնակցում են նաև π էլեկտրոնները: Դա նշանակում է, որ թթվածնի մոտ առկա է sp^2 հիբրիդացում: Եթե դա այդպես է, ապա քվանտային մեխանիկայի ընդհանուր սկզբունքները մեզ հուշում են, որ այդ կապին մասնակցող բոլոր ատոմները գտնվում են նույն հարթության վրա: Սա Պոլիմերի և Կորիի օգտագործած **առաջին սկզբունքն** է: Պոլիպեպտիդային շղթայում բոլոր ամինաթթվային մնացորդները համարժեք են: Ուստի յուրաքանչյուր ամինաթթվային մնացորդ պարույ-

ենթադրվել է՝ քանի որ ջրածնային կապը բևեռային է, ապա այն ձգտում է C=O և N-H կապերը դասավորել մի ուղիղ վրա:

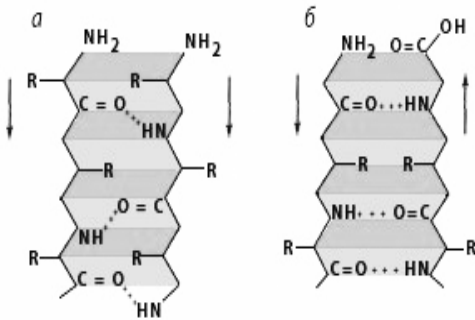
Ահա այս նախադրյալներն էին, որոնք հիմք հանդիսացան Պոլինգի և Կորիի համար գուշակել պոլիպեպտիդային շղթաների պարուրային կառուցվածքը:

Հետագայում ռենտգենաստրուկտուր անալիզի տվյալները լիովին հաստատեցին վերոհիշյալ դաստորությունները:

Բնականաբար, պոլիպեպտիդային շղթաների միջև կարող են գոյանալ նաև *միջմուկուլային ջրածնային կապեր*: Պոլինգը և Կորին հաշվի առան նաև այդ հնարավորությունը: Այս դեպքում պոլիպեպտիդային շղթաները պետք է լիովին ձգված լինեն և գուգահեռ կողմնորոշված միմյանց նկատմամբ: Ձգված շղթաներով միջմուկուլային ջրածնային կապերով կառուցվածքը Պոլինգն անվանեց β -պարուրային կառուցվածք: Նկար 6.15-ում պատկերված է այդ սպիտակուցի սխեման:

Փորձնական տվյալները հաստատեցին, որ հաճախ սպիտակուցը գոյատևում է այս կառուցվածքով ևս: Միննույն պոլիպեպտիդից α կամ β կառուցվածքի գոյացումը կախված է այն հանգամանքից, թե ինչպիսի լուծիչում են ստացվել թաղանթները, այսինքն՝ կախված է լուծիչի բնույթից:

Նշենք նաև, որ ամինաթթվային մնացորդի բնույթից կախված՝ սպիտակուցները կարող են լինել աջ կամ ձախ: Բնական ձախ ամինաթթուները գոյացնում են աջ պարույր, իսկ աջ ամինաթթուները՝ ձախ պարույր: Դա պայմանավորված է ամինաթթուների կողմնային ռադիկալների դասավորությամբ, որոնք ձգտում են դասավորվել այնպես, որ նրանց փոխազդեցության արդյունքում էներգիայի շահումը լինի առավելագույնը:



6.15. β -պարուրային կառուցվածքի սխեմատիկ պատկերը պոլիպեպտիդային շղթաների զուգահեռ (a) և հակազուգահեռ (b)

6.2.3գ. Սպիտակուցի երրորդային և չորրորդային կառուցվածքը

α -պարուրային կոնֆորմացիան ստույգ ձևով բնորոշ է միայն պոլիպեպտիդների համար: Մենք տեսանք, որ ի հաշիվ ամինաթթվային մնացորդների պեպտիդային խմբերի միջև առաջացող ջրածնային կապերի, պոլիպեպտիդային շղթան ընդունում է ձգված ձողաձև կոնֆորմացիա: Ընդ որում, շղթաների պարուրաձև տարածական կոնֆորմացիան մենք անվանեցին *երկրորդային* կառուցվածք: Այդ կոնֆորմացիայի առկայությունը հիմնավորված է տարբեր մեթոդներով:

Եվ այսպես, մենք ընդունում ենք, որ պոլիպեպտիդային շղթաները ոչ բևեռային լուծիչներում ընդունում են կոշտ, ձողաձև կոնֆորմացիա: α -պարուրային կոնֆորմացիայի հավելումն պես պոլիպեպտիդային շղթան ընդունում է վիճակագրական կծիկի տեսք: Ինչ վերաբերում է սպիտակուցներին՝ նրանց մոտ որոշակի պատճառներով խախտվում է ռեգուլյար երկրորդային կոնֆորմացիան:

Այդ պատճառները հետևյալներն են:

- Սպիտակուցների պոլիպեպտիդային շղթայում առկա են *ամինաթթուներ*՝ պրովին և օքսիպրոտլին: Այդ ամինաթթվային

մնացորդների կառուցվածքային յուրահատկությունների պատճառով նրանց առկայության տիրույթում շղթայի ուղղությունը կտրուկ փոխվում է՝ մոտ 130°-ով: Բնականաբար, այդ հանգամանքը անհամատեղելի է պարուրային շղթայի ընթացքի հետ և այդ տեղում պարուրային կոնֆորմացիան խախտվում է:

- Ինչպես արդեն նշել ենք, սպիտակուցներում առկա են ***դիսուլֆիդային կամրջակներ***, որոնք երբեմն միմյանց են կապում նույն պարույրի իրարից հեռացված կետերը կամ դրանց միջմոլեկուլային բնույթի դեպքում հարևան պոլիպեպտիդային շղթաները: Բնականաբար, որտեղ տեղակայված են այդ կամրջակները, պարուրային կոնֆորմացիան կխախտվի:
- Երրորդ պատճառը ***ամինաթթվային մնացորդների կողմնային ռադիկալների միջև առկա փոխազդեցությունն է***: Մենք տեսանք, որ սպիտակուցի մեջ առկա են 20-ից ավելի ամինաթթվային մնացորդներ, որոնք պարունակում են ածխաջրածնային ռադիկալներ: Պարույրի գոյացմանը զուգընթաց, դրանց փոխազդեցության արդյունքում նրանք ձգտում են հավաքվել միասին և առաջացնել ածխաջրածնային կաթիլի նման գոյակցություն: Դա նման է այն երևույթին, երբ ածխաջրածնային մոլեկուլները միմյանց միջև առկա փոխազդեցությունների կամ այլ կերպ ասած՝ ***հիդրոֆորության*** հետևանքով ջրային միջավայրում միանում են իրար և ընդունում գնդաձև տեսք, որպեսզի նվազեցնեն մակերևութային ***ազատ էներգիան***: Պարզ է, որ որոշակի հակամարտություն է գոյանում կողմնային ռադիկալների փոխազդեցության և պոլիպեպտիդային շղթաների պարույր գոյացնելու ձգտման միջև:

Վերոհիշյալ պատճառներով պոլիպեպտիդային շղթաների պարուրային կոնֆորմացիան որոշ տեղերում խախտվում է և առաջանում են մակրոմոլեկուլների ամորֆ տիրույթներ:



6.16. Սպիտակուցի էրրորդային կառուցվածքը

Թվարկած երեք պատճառների հետևանքով պարուրային կառուցվածքն ընդունում է գլոբուլի տեսք, որի տարբեր մասերում առկա են ամորֆ և պարուրային տիրույթներ: Այդ գլոբուլային կառուցվածքին անվանում են **սպիտակուցի էրրորդային կառուցվածք** (նկար 6.16):

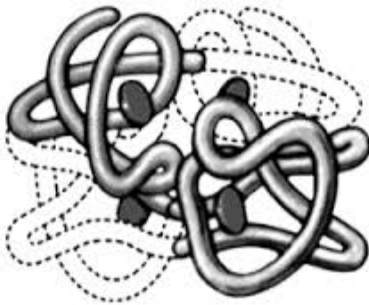
Այսպիսով՝ սպիտակուցների էրրորդային կառուցվածքի առաջացումը պայմանավորված է մի կողմից՝ պոլիպեպտիդային շղթաների բաղադրիչ ամինաթթվային մնացորդների կողմնային ռադիկալների միջև գործող Վան-դեր-Վաալսյան փոխազդեցության ուժերով, մյուս կողմից՝ դիսուլֆիդային և այլ կովալենտ փոխազդեցություններով, որոնք կոշտություն են հաղորդում գլոբուլի կառուցվածքին:

Սպիտակուցների գլոբուլային կառուցվածքը հավաստիորեն հիմնավորվում է բարձրամոլեկուլային միացությունների հետազոտման համար կիրառվող բազմաթիվ մեթոդներով:

Այժմ անդրադառնանք սպիտակուցների չորրորդային կառուցվածքին: Սպիտակուցների մոտ **չորրորդային** կառուցվածք գոյանում է շնորհիվ նրանց երկու և ավելի մակրոմոլեկուլների ասոցացման, որի հետևանքով գոյանում է կոմպլեքս գլոբուլ: Չորրորդային կառուցվածք հասկացությունը մտքել է **Բեռնուլլին** վիրուսների զանազան հատկությունների ուսումնասիրման ընթացքում: Նախորդ դարի 20-ական թվականներին երբ կառուցվեց ուլտրաբեցնտրիֆուզ և մշակվեց նրանում մակրոմոլեկուլների սեդիմենտացման հետազոտման եղանակով

պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածների որոշման մեթոդը, պարզ-վեց, որ սպիտակուցները **մոնոդիսպերս** են:

Սպիտակուցների տարբեր տարատեսակների մոտ մոլեկուլային զանգվածների արժեքները փոխվում են շատ լայն միջակայքում՝ 6000 ինսուլինի համար և 6×10^6 հեմոգլոբինի համար: Հետազոտությունները ցույց տվեցին, որ որոշ սպիտակուցների մոլեկուլներ ի վիճակի են պոլիմերվելու՝ առաջացնելով դիմերներ, տրիմերներ և նույնիսկ պոլիմերներ 12-24-ի հավասար պոլիմերման աստիճանով: Վերջապես վիրուսներում գտնվեցին կոմպլեքսներ, որոնք բաղկացած են հազարավոր միավորներից: Այս փաստերը վկայում էին սպիտակուցների չորրորդային կառուցվածքի առկայության մասին: Նկար 6.17-ում ներկայացված է սպիտակուցների չորրորդային կառուցվածքը նկարագրող սխեմատիկ պատկերը:



6.17. Սպիտակուցի չորրորդային կառուցվածքը

Սպիտակուցների պոլիմեր-վելու պատճառը հետևյալն է: Նրա ֆունկցիոնալ խմբերից շատերը թաքնված են երրորդային կառուցվածքի՝ գլոբուլիներում: Մակայն նման խմբեր որոշակի քանակներով առկա են նաև գլոբուլի արտաքին մակերևույթին: Դրանց ակտիվացման արդյունքում գոյանում են չհագեցած վալենտականություններ և պատճառ հանդիսանում **միջմոլեկուլային կապերի գոյացման** կամ այլ կերպ ասած՝ **պո-**

լիմերման համար: Արդյունքում գոյանում են սպիտակուցի մի քանի մոլեկուլներից գոյացած ագրեգատներ, որոնց և համարում են սպիտակուցների **չորրորդային կառուցվածքը**:

Եվ այսպես՝ պոլիպեպտիդների և սպիտակուցների համար բնորոշ են 4 տարածական կազմավորումներ, որոնց անվանում են սպիտակուցների *առաջնային*, *երկրորդային*, *երրորդային* և *չորրորդային* կառուցվածքներ:

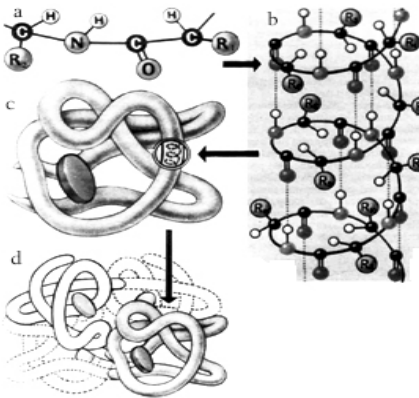
Սպիտակուցի *առաջնային կառուցվածքը* ամինաթթվային մնացորդների հաջորդականությունն է նրա բաղադրիչ պոլիպեպտիդային շղթաներում: Կապը ամինաթթուների միջև պեպտիդային է:

Սպիտակուցի *երկրորդային կառուցվածքը* պոլիպեպտիդային շղթայի կոնֆորմացիան է, այսինքն՝ CO և NH խմբերի միջև գոյացած ջրածնային կապերի հաշվին պոլիպեպտիդային շղթայի ձեռք բերած α -պարուրային կոնֆորմացիան է:

Սպիտակուցի *երրորդային կառուցվածքը* պարույրի եռաչափ կոնֆիգուրացիան է տարածության մեջ, որը գոյանում է դիսուլֆիդային կամրջակների և իոնական փոխազդեցությունների հաշվին:

Սպիտակուցի *չորրորդային կառուցվածքը* տարբեր պոլիպեպտիդային շղթաների միջև փոխազդեցության արդյունք է: Այն բնորոշ է միայն որոշ սպիտակուցների, օրինակ՝ հեմոգլոբինի համար:

Նկար 6.18-ում ամփոփ ձևով պատկերված են սպիտակուցների բնորոշ կառուցվածքները:



6.18. Սպիտակուցի a- առաջնային, b- երկրորդային, c- երրորդային և d-չորրորդային կառուցվածքները

6.3. Պոլիմերները և կյանքի գոյացումը

Փոքր-ինչ շեղվելով նյութից՝ շոշափենք կյանքի գոյացման պրոբլեմը, կամ ավելի հստակ՝ **էվոլուցիայի պրոբլեմը մոլեկուլային տեսանկյունով**: Հաճախ ենթադրում են, որ կյանքը երկրի վրա ներմուծվել է այլ մոլորակներից: Եթե դա նույնիսկ այդպես է, ապա միևնույնն է, հարց է ծագում, իսկ ինչպե՞ս է այն գոյացել այլ մոլորակներում:

Ժամանակակից վարկածներից մեկի համաձայն՝ *Տիեզերքի պատմությունն սկսվել է «Մեծ պայթյունից»*: Սկզբում այն եղել է շատ փոքր, աննկարագրելիորեն խիտ ու տաք, և նրանում եղել է միայն լույս՝ **ֆոտոններ**: Լույսի ճնշման ազդեցության տակ տիեզերքը սկսել է ընդարձակվել՝ աստիճանաբար նոսրանալով և պաղելով: Պաղելուն զուգընթաց տիեզերքում սկսել են գոյանալ այլ մասնիկներ՝ **էլեկտրոններ և պրոտոններ, պրոտոններ և նեյտրոններ** և համապատասխան **անտիմասնիկներ**, այնուհետև՝ **ատոմային միջուկներ** և այլն:

Նյութի գոյացման վարկածը բավականաչափ պարզունակ է. յուրաքանչյուր մասնիկ գոյանում է իր համար միայն բնորոշ, ուրույն ջերմաստիճանում (պատկերավոր լինելու համար՝ 273Կ ջերմաստիճանում քանդվում են (հալվում են) սառույցի բյուրեղիկները, 373Կ-ում քանդվում է ջրի կառուցվածքը. տեղի է ունենում գոլորշիացում, ~10⁶Կ-ում քանդվում են ջրի մոլեկուլները. վեր են ածվում ատոմների, ~10⁸Կ-ում ատոմներից դուրս են թռչում էլեկտրոններ. գոյանում է պլազմա և այլն, այսինքն՝ ինչքան ավելի բարձր է ջերմաստիճանը, այնքան ավելի է մասնատվում մատերիան):

Այժմ հիշատակենք Ջելմանովի սկզբունքը, որն ընդունված է կոսմոլոգիայում.

Մենք վկաներն ենք միայն որոշակի բնույթի պրոցեսների, քանի որ այլ բնույթի պրոցեսներն ընթանում են առանց վկաների:

Այլ խոսքով՝ կյանքը կարող էր գոյանալ և զարգանալ միայն այնտեղ, որտեղ առկա էին դրա համար անհրաժեշտ պայմաններ:

Եվ այսպես՝ տիեզերքի մեր հաստիվածում գոյացել են **աստղեր**, որոնց ընդերքում գոյացել են զանազան **աստղմուկներ**: Այնուհետև աստղերի շրջակայքը պաղել է այնքան, որ գոյացել են զանազան **մոլորակներ**, հայտնվել են զանազան **մոլեկուլներ**, սկսվել են քիմիական ռեակցիաներ և մեկնարկել է **քիմիական էվոլյուցիան**:

4,5 միլիարդ տարի առաջ այն մեկնարկել է նաև մեր մոլորակում:

Հավանաբար սկզբում եղել են մայրցամաքները, մթնոլորտը, ջրային տարածքները և, իհարկե, լույսը: Մթնոլորտի հիմնական բաղադրիչները պարզագույն գազերն էին՝ ազոտ, թթվածին, ջրածին, ածխաթթու գազ և այլն: Երկնքում փայլատակում էին կայծակները, փչում էին քամիները, ժայթքում էին հրաբուխները: Ահա և պարարտ հող քիմիական էվոլյուցիայի համար, եթե չմոռանանք նաև դրա համար կատալիզատոր հանդիսացող ամենագոր լույսի առկայությունը:

Եվ այսպես, **էլակետային արգանակում**՝ քիմիական էվոլյուցիայի հիմքը հանդիսացող Վադ Երկրագնդի մատերիայի տարատեսակների խառնուրդում, ամենայն հավանականությամբ, առկա էին նաև մոնոմերներ և դրանց պոլիմերման պրոցեսների ապահովման հրաշալի պայմաններ: Շարադրված վարկածն այնքան էլ մտացածին չէ, քանի որ ներկայումս փորձնականորեն ապացուցված է քիմիական էվոլյուցիայի նման հնարավորությունը: Դեռ ավելին՝ ապացուցված է, որ նման պայմաններում ստացված որոշ մակրոմոլեկուլներ օժտված են կատալիզատորների հատկություններով, այսինքն՝ ժամանակակից կենսապոլիմերների կարևորագույն հատկություններով: Այժմ մնում է ենթադրել միայն, որ առաջացած մակրոմոլեկուլներից մի քանիսը պատահականորեն ձեռք են բերել սեփական նմանակներին վերարտադրելու հատկություն: Եթե դա այդպես է, ապա շրթայական ռեակցիայի մեխանիզմով՝ երկրաչափական պրոգրեսիայով, բազմացման պրոցեսը կշարունակվի ընդհուպ մինչև պիտանի մոնոմերների վերացումը էլակետային արգանակում:

Իսկ ի՞նչ տեղի կունենար, եթե ավտոկատալիզի հասկոթյամբ օժտված լինեին ոչ թե մի կամ մի քանի տեսակի մակրոմոլեկուլներ, այլ բավականին շատ, այն դեպքում, երբ մոնոմերների պաշարը սահմանափակ էր ելակետային արգանակում: Բնականաբար, նրանք կսկսեին խժռել, այսինքն՝ որպես շինանյութ օգտագործել միմյանց: Դարվինի կողմից ձևակերպված գոյության պայքարի սկզբունքը թույլ է տալիս ենթադրել, որ գոյատևել են միայն դրանցից ամենաուժեղները: Արդյունքում գոյացել են ժամանակակից կենսապոլիմերներն իրենց արտակարգ խելամիտ կառուցվածքով և զարմանալի ֆունկցիաներով: Իսկ այս պրոցեսների արդյունքում առաջացած օրգանիզմների դուրս լողալն արգանակից, նրանց կողմից ճիպոտների օգտագործումը ծառերից պտուղներ իջեցնելու համար, ընդհուպ մինչև ժամանակակից համակարգչային տեխնիկայի և տիեզերանավերի կառուցումը, թողնում ենք ընթերցողի երևակայությանը:

Այժմ այն հարցի վերաբերյալ, թե հնարավո՞ր է արդյոք կյանքի գոյություն այլ մոլորակներում: Եթե ճիշտ է մեր քննարկած վարկածը, այսինքն՝ եթե կենդանի բնությունը գոյացել է անկենդան բնությունից, ապա միամիտ կլինի կարծել, որ անծայրածիր տիեզերքի էվոլյուցիայի ընթացքում միայն մեր մոլորակի վրա են ստեղծվել կյանքի գոյացման համար անհրաժեշտ պայմաններ:

Շարադրվածի աթեիստական տոնը մեղմելու նպատակով, հետևելով Դարվինին, նշենք, որ Արարիչը հավանաբար կարիք չի ունեցել զբաղվելու այնպիսի մանր հարցերով, ինչպիսին մարդու ստեղծումն է: Նա ստեղծել է բնության օրենքները միայն՝ էվոլյուցիայի պրոցեսը թողնելով հենց իրեն՝ բնությանը:

Իհարկե, վարկածի շարադրման թեթև ոճը հուշում է ընթերցողին դրա գիտամասսայական բնույթի մասին, սակայն ընդգծենք, որ վերջին տարիներին այն լուրջ քննարկման առարկա է գիտական շրջանակներում: Ի դեպ, այն շարադրված է [7] հղման հիման վրա:

Մեր ցանկությունն էր միայն համոզել ընթերցողին, որ իզուր չէ ԴՆԹ-ն ռուս հանճարեղ գիտնական Ֆրանկ-Կամենեցկու կողմից անվանվել *“Самая главная молекула”* [19]:

Եթե մեր ավելի քան հպանցիկ դիտարկումները շահագրգռեցին ընթերցողին, ապա խորհուրդ ենք տալիս պրոբլեմի մանրամասնություններին ծանոթանալու համար դիմել գրականության ցուցակի [18, 19] հղումներին, որոնք գիտամասսայական բնույթի են և միանգամայն մատչելի ուսանողների համար:

ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

1. Բնական պոլիմերների տեսակները: Օրգանական և անօրգանական բնական պոլիմերներ:
2. Արհեստական պոլիմերներ: Դրանց ստացումը ցելյուլոզից:
3. Ցելյուլոզի բանաձևը: Նրա քիմիական ձևափոխումները:
4. Ցելյուլոզի կառուցվածքային ձևափոխումը:
5. Կենսապոլիմերներ: Պոլինուկլեոտիդներ (ԴՆԹ, ՌՆԹ): Պոլիպոպտիդներ: Պոլիսախարիդներ:
6. ԴՆԹ: Հայտնաբերման պատմությունը: Ֆունկցիաները կենդանի օրգանիզմներում:
7. ՌՆԹ: Հայտնաբերման պատմությունը: Ֆունկցիաները կենդանի օրգանիզմներում:
8. ԴՆԹ-ի առաջնային կառուցվածքը: Պոլինուկլեոտիդային շղթայի կառուցվածքը: Նուկլեոտիդներ: Նրանց կառուցվածքը (ազոտային հիմք, շաքար, ֆոսֆորական թթվի մնացորդ):
9. Ազոտական հիմքերի տեսակները՝ պուրինային, պիրիմիդային: Նրանց կառուցվածքը:
10. Նուկլեինաթթուների առաջնային կառուցվածքի սահմանումը: Նուկլեոտիդի կառուցվածքի սկզբունքային սխեման:
11. ԴՆԹ-ի երկրորդային կառուցվածքի գոյացումը: Կոմպլեմենտարությունը պոլինուկլեոտիդային շղթաների միջև:

12. ԴՆԹ-ի կրկնակի պարույրի նկարագրությունը: Կառուցվածքի մանրամասները:
13. Գաղափար ԴՆԹ-ի երրորդային և չորրորդային կառուցվածքների վերաբերյալ:
14. Ցածրամոլեկուլային նյութերի փոխազդեցությունը ԴՆԹ-ի հետ: Թվարկել և նկարագրել այդ փոխազդեցությունների տեսակները:
15. ՌՆԹ-ի կառուցվածքը և հիմնական ֆունկցիաները:
16. Սպիտակուցներ: Նրանց կառուցվածքը և ֆունկցիաները:
17. Ամինաթթուների ընդհանուր բանաձևը և յուրահատկությունները: Ասիմետրիկ ածխածին և նրա յուրահատկությունները:
18. Գաղափար կախարդական ամինաթթուների վերաբերյալ: Նրանց տեսակները:
19. Սպիտակուցների առաջնային կառուցվածքը, նրա ձևավորումը, հայտնաբերման պատմությունը:
20. Սպիտակուցների ամինաթթվային կազմի որոշման սկզբունքները: Գաղափար նրանց սեկվենացման վերաբերյալ:
21. Սպիտակուցների երկրորդային կառուցվածքը, հայտնաբերման պատմությունը:
22. Սպիտակուցների երրորդային և չորրորդային կառուցվածքները:

ԳԼՈՒԽ 7. ՄԻԶՍՈՒԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Պոլիմերների մակրոմոլեկուլների միջև առկա փոխազդեցությունների ինտենսիվությունից և բնույթից են կախված նրանց հատկություններից շատերը՝ հալույթի մածուցիկությունը, լուծելիությունը, այլ պոլիմերների հետ համակեցությունը, մեխանիկական դիլեկտրիկական հատկությունները և այլն:

Միջմոլեկուլային փոխազդեցություններ են կոչվում մոլեկուլների միջև առկա այնպիսի փոխազդեցությունները, որոնք չեն հանգեցնում նրանց քիմիական փոփոխությունների:

Անվանման շրջանառությունը կապված է **Վան-դեր-Վաալսի** անվան հետ: Մեկնաբանելով իրական գազերի և հեղուկների հատկությունները՝ նա ենթադրեց, որ փոքր հեռավորությունների վրա մոլեկուլների միջև գործում են **վանդալական ուժեր**, որոնք հեռավորության աճին զուգընթաց վերափոխվում են **ձգողական ուժերի**: Միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները, վերջին հաշվով, ունեն էլեկտրական բնույթ, համաձայն որի տարանուն լիցքերը ձգում են միմյանց, իսկ նույնանունները՝ վանում: Միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների մեջ հատուկ դեր է պատկանում **ջրածնային կապերին և հիդրոֆոր փոխազդեցություններին**:

Մենք կքննարկենք դրանց յուրահատկությունները՝ հատուկ ուշադրություն հատկացնելով կենսապոլիմերներին բնորոշ փոխազդեցություններին:

Կենսապոլիմերների կայունությունը պայմանավորված է հետևյալ ծավալային փոխազդեցություններով՝

Զրածնային կապեր;

Էլեկտրոստատիկական ուժեր;

Վանդերվաալսյան փոխազդեցություններ;

Հիդրոֆոր փոխազդեցություններ:

7.1. Ջրածնային կապեր

Փոխազդեցությունների այս տեսակը հատուկ տեղ է գրավում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների տեսակների մեջ: Դրանք ամենահինտենսիվ միջմոլեկուլային փոխազդեցություններն են: Ջրածնային կապերի առկայությամբ են պայմանավորված շատ նյութերի և՛ հատկությունները, և՛ ֆունկցիաները: Մեծ է ջրածնային կապերի դերը նաև կենսաօբյեկտների հատկություններում: Մասնավորապես, ջրածնային կապերի առկայությամբ է բացատրվում կարևորագույն կենսապոլիմերների՝ ԴՆԹ-ի, ՌՆԹ-ի և սպիտակուցների մակրոմոլեկուլներին բնորոշ պարուրաձև կառուցվածքը և ֆունկցիաների յուրահատկությունները:

Ջրածնային կապի առաջացումը պայմանավորված է ջրածնի ատոմի կառուցվածքի յուրահատկություններով: Նախ՝ ջրածնի ատոմի իոնը պարզապես պրոտոն է, որի չափը 10^5 անգամ ավելի փոքր է այլ իոնների չափերից: Ուստի այդ իոնը գործնականում կարելի է համարել նյութական կետ: Երկրորդ յուրահատկությունն այն է, որ ջրածնի ատոմում էլեկտրոնը շատ ուժեղ կապված է պրոտոնին: Ջրածնի ատոմի իոնացման պոտենցիալը 13.5 էՎ է, որը մի քանի անգամ մեծ է այլ ատոմների իոնացման պոտենցիալներից: Դա նշանակում է, որ իոնական բյուրեղներ առաջացնելիս այն իրեն պահում է այլ ատոմներից տարբերվող վարքով: Մասնավորապես, պրոտոնը կարծես թե անմիջականորեն նստում է բացասական իոնի մակերևույթին, որի արդյունքում ստացվում են այնպիսի կառուցվածքներ, որոնք հնարավոր չեն այլ իոնների դեպքում: Վերհիշենք նաև, որ ի տարբերություն այլ տարրերի, նրա միջուկում նեյտրոն չի պարունակվում, այն պարզապես պրոտոն է:

Ջրածնային կապերի առաջացումը կարելի է մեկնաբանել **էլեկտրաստատիկական բնույթի** ուժերի առկայությամբ: Կովալենտ բևեռային կապով կապված միացություններում մեծ **էլեկտրաբացասականությամբ** տարրը, օրինակ՝ ֆտորի ատոմը HF-ում, դեպի իրեն է շեղում կովալենտ կապի գոյացման ժամանակ ընդհանրացված էլեկ-

տրոնային գույզին՝ արդյունքում օժտվելով հավելորդային բացասական լիցքով, իսկ ջրածնի ատոմում պրոտոնը գրեթե մերկանում է, այսինքն՝ ջրածնի ատոմը ձեռք է բերում հավելորդային դրական լիցք: Առաջին մոտավորությամբ կարող ենք ասել, որ այդ վերաբաշխված լիցքերի էլեկտրոստատիկական փոխազդեցության արդյունքում գոյանում է ջրածնային կապ փոխազդեցությունը, որը ինտենսիվության առումով միջանկյալ դիրք է գրավում քիմիական և ֆիզիկական փոխազդեցությունների միջև՝ նրա էներգիան կարգով թույլ է քիմիական կապի էներգիայից, կարգով ուժեղ է ֆիզիկական փոխազդեցության էներգիայից:

Շատ ավելի հիմնավորված է ջրածնային կապի բնույթի քվանտոմեխանիկական մեկնաբանումը: Թթվածնի և ջրածնի միջև կովալենտ կապի գոյացման ընթացքում ջրածնի ատոմը **դոնորա-ակցեպտորային** փոխազդեցության մեջ է մտնում թթվածնի ատոմի հետ: Թթվածնի ատոմի կովալենտ կապերին չմասնակցող վալենտային էլեկտրոնային գույզը ձգտում է զբաղեցնել ջրածնի ատոմի գրեթե ազատ էներգետիկ մակարդակը, որի արդյունքում գոյանում է վերոհիշյալ դոնորա-ակցեպտորային փոխազդեցությունը: Ինչպես հետևում է սահմանումից, վերջին հաշվով այս մեկնաբանությունը ևս հանգում է փոխազդեցության էլեկտրաստատիկական բնույթին:

Այսպիսով, կարող ենք ասել, որ՝

ջրածնային կապը փոստորեն երկու էլեկտրաբացասական ատոմների միջև առկա կապն է ջրածնի ատոմի միջոցով:

Ջրածնային կապերի առկայությունը հսկայական ազդեցություն է ունենում նյութերի ֆիզիկական հատկությունների վրա: Դրանց առկայության դեպքում առաջանում են մոլեկուլների **սսսցիաունեթ**, որի հետևանքով խիստ փոխվում են համապատասխան նյութերի ֆիզիկական հատկությունները: Մասնավորապես, ջրածնային կապերի առկայությամբ է պայմանավորված ջրի, ֆտորաջրածնի, ամո-

նիակի և մի շարք այլ նյութերի անսպասելի բարձր հալման և եռման ջերմաստիճանը: Ինչպես կտեսնենք ստորև, ջրածնային կապերով են պայմանավորված որոշ սինթետիկ պոլիմերների, ինչպես նաև կարևորագույն կենսապոլիմերների՝ ԴՆԹ-ի, ՌՆԹ-ի, սպիտակուցների և պոլիշաքարների բնորոշ կառուցվածքային և վերջին հաշվով՝ ֆունկցիոնալ յուրահատկությունները:

7.2. Էլեկտրաստատիկական փոխազդեցություններ

Այս կարգի փոխազդեցություններ գոյանում են սինթետիկ պոլի-էլեկտրոլիտներում, ինչպես նաև կենսապոլիմերներում առկա լիցքավորված խմբերի միջոցով: Սպիտակուցների մակրոմոլեկուլներում դրական լիցքավորվածներ են **արգինինը**, **լիզինը** և **հիստադինը**, բացասական լիցքավորվածները՝ **գլուտամինային** և **ասկարբինային թթուները**, ԴՆԹ-ի մակրոմոլեկուլում՝ **ֆոսֆորական թթվի** լիցքավորված մնացորդները: Նման համակարգերում առկա տարանուն լիցքերի միջև գործում է կուլոնյան փոխազդեցություն, որի էներգիան միմյանցից r հեռավորության վրա գտնվող q_1 և q_2 լիցքերի միջև, ինչպես գիտենք, նկարագրվում է հետևյալ հավասարմամբ.

$$U(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2},$$

որտեղ ϵ_0 -ն միջավայրի դիէլեկտրիկական հաստատունն է:

7.3. Վանդերվաալյան փոխազդեցություններ

Ընդհանուր դեպքում նման կերպ անվանում են միջմոլեկուլային ֆիզիկական փոխազդեցություններին: Դրանք գումարվում են տարբեր բնույթի՝ **օրինետացիոն**, **ինդուկցիոն** և **դիսպերսիոն** փոխազդեցություններից: Այն ներառում է նաև մոլեկուլների բաղադրիչ ատոմների

լրացված էլեկտրոնային թաղանթների միջև գործող քվանտամեխանիկական բնույթի վանողական ուժերը:

Հայտնի է, որ կան բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլներ, որոնք օժտված են հաստատուն դիպոլային մոմենտով: Այդպիսի մոլեկուլները միմյանց մոտենալիս կողմնորոշվում են այնպես, որ դիպոլների միմյանց կողմն ուղղված ծայրերն ունենան հակադիր նշանի լիցքեր շնորհիվ այն հանգամանքի, որ նրանց միջև գործում են կուլոնյան ձգողության ուժեր: Նման միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները կոչվում են **օրիենտացիոն (կողմնորոշիչ)**: Այս բնույթի փոխազդեցությունը բավականին զգայուն է ջերմաստիճանի նկատմամբ: Ջերմաստիճանի աճը խոչընդոտում է դիպոլների կողմնորոշման պրոցեսին: Օրիենտացիոն փոխազդեցության էներգիան որոշվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$E(r) = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6},$$

որտեղ μ_1 -ը և μ_2 -ը փոխազդող մոլեկուլների դիպոլային մոմենտներն են, k -ն բոլցմանի հաստատունն է, T -ն ջերմաստիճանն է, r -ը հեռավորությունն է փոխազդող մոլեկուլների միջև:

Եթե մոլեկուլները հաստատուն դիպոլային մոմենտ չունեն, ապա արտաքին դաշտի ազդեցության տակ մոլեկուլների դրական լիցքերը շեղվում են դաշտի ուղղությամբ, բացասականները հակառակ: Այդ երևույթը կոչվում է **բևեռացում**: Բևեռացման հետևանքով առաջանում են դիպոլներ, այսինքն՝ տարանուն, բացարձակ արժեքով նույնական, միմյանցից որոշակի հեռավորության վրա դասավորված լիցքերի համակարգ: Նման ձևով փոխադարձաբար բևեռացված մոլեկուլները ձգում են միմյանց, որին համապատասխանող միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերը կոչվում են **ինդուկցիոն**, իսկ փոխազդեցությունն ինքը՝ **ինդուկցիոն փոխազդեցություն**: Դիպոլային և ինդուկցիոն ուժերն ունեն էլեկտրաստատիկական բնույթ: Օրիենտացիոն փոխազդեցության էներգիան որոշվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$E = -\frac{2\alpha_2\mu_1^2}{r^6},$$

որտեղ α_2 -ը ոչ բևեռային մոլեկուլի բևեռացվելիությունն է, μ -ն մոլեկուլի դիպոլային մոմենտն է, r -ը հեռավորությունն է փոխազդող մոլեկուլների միջև :

Դիսպերսիոն փոխազդեցությունները իրականանում են ոչ դիպոլային կառուցվածքով մոլեկուլների միջև: Դրանց բնույթը քվանտամեխանիկական է: Ոչ բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլների մոտեցման դեպքում նրանց բաղադրիչ լիցքերի էլեկտրական դաշտերը արագորեն փոփոխվում են ժամանակի ընթացքում և միայն միջին հաշվով են համակշռում միմյանց տարածության տարբեր կետերում: Ուստի իրար մոտենալիս մոլեկուլները փոխադարձաբար բևեռացնում են միմյանց, ընդ որում՝ բևեռացված մոլեկուլների՝ դեպի միմյանց կողմնորոշված մասերն ունեն հակադիր նշանի լիցքեր: Նման ձևով կողմնորոշված մոլեկուլները ձգում են միմյանց **դիսպերսիոն կոչվող ուժերով**: Այս ուժերը մեկնաբանվում են քվանտային մեխանիկայի օրենքներով: Անվանումը պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ բևեռացումով է բացատրվում նաև լույսի դիսպերսիան, այսինքն՝ լույսի արագության և միջավայրի բեկման ցուցիչի փոփոխությունը՝ կախված հաճախությունից:

Դիսպերսիոն փոխազդեցության էներգիան կախված չէ ջերմաստիճանից: Նրա էներգիան որոշվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$E = -\frac{3}{2} \frac{I}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \alpha_1 \alpha_2,$$

որտեղ α_1 -ը և α_2 -ը փոխազդող մոլեկուլների բևեռացվելիություններն են, I_1 -ը և I_2 -ը մոլեկուլների իոնիզացիոն պոտենցիալներն են, r -ը հեռավորությունն է փոխազդող մոլեկուլների միջև:

Պոլիմերների պոլիդիսպերսության պատճառով միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերը հաշվարկում են մոնոմերային օղակների

համար: Նման ձևով հաշվարկված մեծությունը կոչվում է **կոզեզիայի մոլյար էներգիա**:

Փոխազդող մոլեկուլների միջև համեմատաբար փոքր հեռավորությունների վրա հանդես են գալիս **վանողական ուժերը**: Դրանց բնույթը քվանտամեխանիկական է, պարզապես նշենք, որ դա այն փաստի հետևանքն է, որ մոլեկուլը զբաղեցնում է որոշակի տարածություն և խոչընդոտում է այլ մոլեկուլների այնտեղ ներթափանցելուն: Այդ ուժերը հանդես են գալիս շատ փոքր՝ մոտավորապես մոլեկուլների չափերին հավասար հեռավորությունների վրա:

Պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց՝ միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների գումարային ուժը կարող է գերազանցել վալենտային ուժերին: Օրինակ՝ ածխածնի ատոմների միջև կովալենտ կապի էներգիան կազմում է 290 կՋ, իսկ 1000-ի հավասար պոլիմերման աստիճան ունեցող պոլիէթիլենի մոլեկուլում միջմոլեկուլային փոխազդեցության գումարային էներգիան հասնում է 840 կՋ-ի:

7.4. Հիդրոֆոբ փոխազդեցություններ

Այս փոխազդեցությունների բնույթի ընկալումը հարմար է ներկայացնել ջերմադինամիկական տեսանկյունով: Դրանք հիմնականում բնորոշ են պոլիէլեկտրոլիտների, ինչպես նաև սպիտակուցների և նուկլեինաթթուների համար:

Ջերմադինամիկայի երկրորդ օրենքի համաձայն՝ նյութի հետ ընթացող պրոցեսներում Գիբբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը կարող է կա՛մ մնալ հաստատուն ($dG=\text{const}$), կա՛մ նվազել՝

$$dQ=dH-TdS,$$

որտեղ dQ -ն, dH -ը, dS -ը համապատասխանաբար **ջերմաքանակի, էնտալպիայի** և **էնտրոպիայի** անվերջ փոքր փոփոխություններն են ջերմադինամիկական պրոցեսներում:

Պոլիէլեկտրոլիտների, ինչպես նաև կենսապոլիմերի ամինաթթվի հիդրոֆոբ ռադիկալները ջրի կլաստերային կառուցվածքում հայտնվելու դեպքում տեղի է ունենում ջրի կլաստերային կառուցվածքի քայքայում, որի հետևանքով համակարգի էնտրոպիան աճում է ($dS > 0$), հետևաբար նվազում է Գիբբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալը ($dQ < 0$): Ջրի կառուցվածքի խանգարումը խախտում է ջրի մոլեկուլների միջև առկա ջրածնային կապերի համակարգը: Ջրածնային կապերի փոխարեն ածխաջրածինները միայն ավելի թույլ վանդերվաալսյան փոխազդեցություն են առաջացնում ջրի հետ: Դա հանգեցնում է Գիբբսի ջերմադինամիկական պոտենցիալի աճին՝ $dG > 0$, որը բացարձակ արժեքով գերազանցում է dG -ի արժեքում էնտրոպիայի բացասական ավանդը, այսինքն՝ $dH > |TdS|$: Ուստի ընդհանուր առմամբ dG -ն աճում է, որը էներգետիկորեն ձեռնտու չէ, ուստի հանգեցնում է ամինաթթուների հիդրոֆոբ ռադիկալների դուրսմղմանը ջրային փուլից:

ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

1. Միջմոլեկուլային փոխազդեցություններ: Դրանց չորս հիմնական տեսակները:
2. Ջրածնային կապեր: Մահմանումը: Ներկայացնել դրանց գոյացման սկզբունքը: Քվանտոմեխանիկական մեկնաբանությունը:
3. Էլեկտրաստատիկական փոխազդեցություններ: Գրել և մեկնաբանել դրանց էներգիայի արտահայտությունը:
4. Վանդերվաալսյան փոխազդեցություններ: Դրանց տեսակները:
5. Օրիենտացիոն փոխազդեցության արտահայտությունը և դրա մեկնաբանումը:
6. Ինդուկցիոն փոխազդեցություն: Նրա էներգիան և մեկնաբանությունները:

7. Դիսպերսիոն փոխազդեցություն: Նրա էներգիան և մեկնաբանությունները:
8. Հիդրոֆոբ փոխազդեցություններ, դրանց մեկնաբանությունը ջերմադինամիկական տեսանկյունով:

ԳԼՈՒԽ 8. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

8.1. Հիմնական հասկացություններ և սահմանումներ

Առաջիկայում մեզ հիմնականում հետաքրքրելու են պոլիմերների այն մեխանիկական հատկությունները, որոնք սերտորեն կապված են նրանց ջերմային հատկությունների հետ: Պարզվում է, որ պոլիմերների և ցածրամոլեկուլային նյութերի ջերմային հատկությունները էականորեն տարբերվում են միմյանցից: Ի տարբերություն ցածրամոլեկուլային նյութերի, որոնց *ասլակեցման* և *հոսունության* ջերմաստիճանները համընկնում են, պոլիմերների մոտ այդ ջերմաստիճանների արժեքները զգալիորեն տարբերվում են միմյանցից: Այդ խնդիրներին անդրադառնալու համար նախ համառոտակի վերհիշենք նյութերի դեֆորմացիոն հատկությունները:

Նյութերի դեֆորմացման հատկության դարձելիությունը անվանվում է առաձգականություն:

Բյուրեղային նյութերի դարձելի դեֆորմացիան չի գերազանցում 1%-ը, իսկ բարձր էլաստիկության վիճակում (դա ամորֆ պոլիմերների 3 ֆիզիկական վիճակներից մեկն է) գտնվող պոլիմերային նյութերի դարձելի դեֆորմացիան կարող է հասնել մինչև ~1000%:

Մարմինների դարձելի դեֆորմացման հատկության ունակությունը կոչվում է «էլաստիկություն»:

Այս հատկությամբ օժտված պոլիմերները դասվում են *էլաստոմերների* կամ *կաուչուկների* դասին:

8.2. Առաձգական ուժի ջերմադինամիկական բաղադրիչները

Դարձելի դեֆորմացիա առաջացնող ուժի բնույթը կարելի է հայտնաբերել առաձգական մարմնի դարձելի ձգման պրոցեսի ջերմադինամիկայի վերլուծության միջոցով: Այս դեպքում, հաստատուն ծավալի պայմաններում, արտաքին ուժերի կատարած աշխատանքը կլինի՝

$$A = fdl,$$

որտեղ f -ը կիրառված առաձգական ուժն է, իսկ dl -ը մարմնի երկարացումը այդ ուժի ազդեցության տակ :

Ջերմադինամիկայի առաջին և երկրորդ օրենքների համաձայն՝

$$fdl = dU - TdS,$$

որտեղից՝

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T :$$

Ինչպես տեսնում ենք, առաձգական ուժը բաղկացած է երկու բաղադրիչներից: Դրանցից առաջինը՝ $\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T$ -ն համապատասխանում է՝ այն ուժին, որի ազդեցությամբ նվազում է դեֆորմացված մարմնի ներքին էներգիան, իսկ երկրորդը՝ $\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T$ -ն համապատասխանում է նրա էնտրոպիայի աճին:

Մտորն Պա-ով բերված են մի շարք նյութերի, այդ թվում՝ իդեալական գազի առաձգականության մոդուլի արժեքները:

Պողպատ	Պղինձ	Բյուրեղապակի	Գաուչուկ	Գազ
$2 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$

Ինչպես տեսնում ենք, ներկայացված նյութերը դասակարգվում են երկու տեսակների: Դրանցից մեկը գազերը և կաուչուկներն են, որոնց առաձգականության մոդուլը մի քանի կարգով փոքր է բյուրեղապակու և մետաղների մոդուլներից, հետևաբար կաուչուկի և գազերի դեֆորմացիան շատ ավելի դյուրին է իրականացնել, քան մետաղներինը: Տարբեր է նաև ջերմաստիճանի ազդեցությունը քննարկվող նյութերի վրա. տաքացման արդյունքում բյուրեղների առաձգականության մոդուլը նվազում է, իսկ կաուչուկինը և գազերինը աճում է:

Բնականաբար, ֆիզիկական մարմինների, այդ թվում նաև պոլիմերների մեխանիկական հատկությունները որոշվում են արտաքին ուժային ազդեցություններին նրանց արձագանքով: Կիրառված լարման ազդեցության տակ փոխվում են ֆիզիկական մարմնի չափերը (այն դեֆորմացվում է): Դեֆորմացման արժեքը գնահատվում է մարմնի չափերի հարաբերական փոփոխությամբ: Օրինակ՝ երկայնական ձգման դեպքում դեֆորմացիան սահմանվում է հետևյալ կերպ՝

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0},$$

որրտեղ l -ը դեֆորմացված մարմնի, իսկ l_0 -ն նրա ելակետային զծային չափերն են:

Ինչպես գիտենք, իդեալական առաձգական մարմինների դեպքում **ուժային լարման** և **դեֆորմացիայի** կապը արտահայտվում է **Հուկի** օրենքով՝

$$\sigma = E\varepsilon,$$

որտեղ E -ն առաձգականության կամ Յունգի մոդուլն է, σ -ն ուժային լարումն է, ε -ն մարմնի հարաբերական դեֆորմացիան է: Իդեալական հեղուկների դեպքում ուժային լարման և դեֆորմացիայի կապը արտահայտվում է **Նյուտնի** օրենքով՝

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt},$$

որտեղ η -ն հեղուկի մածուցիկությունն է, իսկ $\frac{d\varepsilon}{dt}$ -ն հեղուկի դեֆորմացման կամ մածուցիկ հոսելիության արագությունն է:

Մեծ մասամբ իրական կոնդենսացված մարմինների, օրինակ՝ պոլիմերների վարքը հանդիսանում է առաձգականության և մածուցիկ հոսելիության կոմբինացիա: Այդ հատկությունը կոչվում է ***մածուցիկ առաձգականություն***, իսկ նման մարմինները՝ ***մածուցիկ հոսելի***:

Պոլիմերների դեպքում «կառուցվածք» հասկացությունը շատ ավելի բովանդակալից է, քան ցածրամոլեկուլային նյութերի դեպքում: Պոլիմերի կառուցվածքը նախ և առաջ պայմանավորված է նրա մակրոմոլեկուլների շղթայական կառուցվածքով: Հենց այդ հանգամանքով է պայմանավորված այն, որ նրանք ունակ են գոյացնելու կոդմտորոշված կառուցվածքով, ռեկորդային ամրությամբ օժտված գոյակցություններ: Պոլիմերների մակրոմոլեկուլների կոնֆորմացիոն և կոնֆիգուրացիոն իզոմերիան նրանց համար ապահովում է բյուրեղային կառուցվածքների և մորֆոլոգիաների բազմազանություն:

8.3. Ամորֆ պոլիմերների ֆիզիկո-մեխանիկական վարքի մոլեկուլային-կինետիկական յուրահատկությունները

Ֆիզիկական մարմինների մակրոսկոպական դեֆորմացիան, այսինքն՝ նրանց ձևի և չափերի փոփոխությունը, պայմանավորված է տվյալ մակրոմարմինը գոյացնող մակրոսկոպական կառուցվածքային տարրերի փոխադարձ տեղաշարժերով:

Ներմուծենք ***կինետիկական միավոր*** հասկացությունը, որը մասնակցում է դեֆորմացման տարրական ակտին և օժտված է տատանողական և համընթաց ազատության աստիճաններով: Բնական է ընդունել, որ ցածրամոլեկուլային նյութերի դեպքում այդ դերում հանդես են գալիս նրանց մոլեկուլները:

Տվյալ T ջերմաստիճանում պինդ մարմնի մոլեկուլներն իրականացնում են տատանողական շարժումներ հավասարակշռության դիրքերի շուրջ: Այս տատանումների ամպլիտուդը որոշվում է kT ջերմային էներգիայով: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց՝ տատանման ամպլիտուդն աճում է և որոշակի ջերմաստիճանի դեպքում, հնարավոր է դառնում մոլեկուլի անցումը մի պոտենցիալային փոսից մյուսին, որոշակի E_a պոտենցիալային պատնեշի հաղթահարմամբ՝ $kT \geq E_a$: Նման ակտ է, օրինակ, հեղուկի հոսքը սեփական կշռի ազդեցության տակ:

Ջերմաստիճանը, որի դեպքում սկսվում է ամորֆ մարմնի հոսքը, մեկնաբանում են որպես T_T , **հոսքի ջերմաստիճան**, այսինքն՝ անցում պինդ ագրեգատային վիճակից հեղուկի կամ T_c **ապակեցման ջերմաստիճան**, այսինքն՝ անցում ապակենման վիճակից մածուցիկ հոսելիության վիճակի:

Ներկայացված մեկնաբանության համաձայն՝ նյութի ֆիզիկո-մեխանիկական վարքի հետազոտման համար առաջնայինը **կինետիկական միավորի** ընտրությունն է: Ինչպես նշեցինք վերը, ցածրամոլեկուլային նյութերում կինետիկական միավորը նրանց մոլեկուլներն են: Պոլիմերների դեպքում նրանց մակրոմոլեկուլների շղթայական բնույթի պատճառով դժվարանում է կինետիկական միավորի ընտրությունը:

Բնական է ենթադրել, որ այս դեպքում կինետիկական միավորներ կհանդիսանան պոլիմերի մակրոմոլեկուլները, որոնք շարժվում են մեկը մյուսի նկատմամբ: Սակայն բանն այն է, որ մեկուսացված մակրոկժիկում առկա են նաև շարժունակ **կինետիկական սեզմենտներ**, այսինքն՝ մակրոմոլեկուլի նվազագույն կտորներ, որոնք արտաքին լարման կամ ջերմաստիճանի ազդեցության տակ ունակ են համընթաց տեղաշարժերի:

Այսպիսով՝ ի տարբերություն ցածրամոլեկուլային նյութերի՝ պոլիմերներում առկա են երկու տեսակի կինետիկական միավորներ՝ **մակրոկծիկները** և նրանց **կինետիկական սեզմենտները**:

Եվ այսպես՝ արտաքին ազդեցությունների արդյունքում պոլիմերներում հնարավոր են՝

- **Հոսման երևույթներ որպես մակրոկծիկների միմյանց նկատմամբ շարժման հետևանք;**
- **Մակրոկծիկների պտույտներով պայմանավորված յուրահատուկ դեֆորմացիաներ, որոնք պայմանավորված են բացառապես սեզմենտների տեղաշարժով, առանց մակրոմոլեկուլների ծանրության կենտրոնների տեղաշաժի;**
- **Թվարկված երկու տեղաշարժերով պայմանավորված դեֆորմացիաներ:**

8.4. Ջերմամեխանիկա

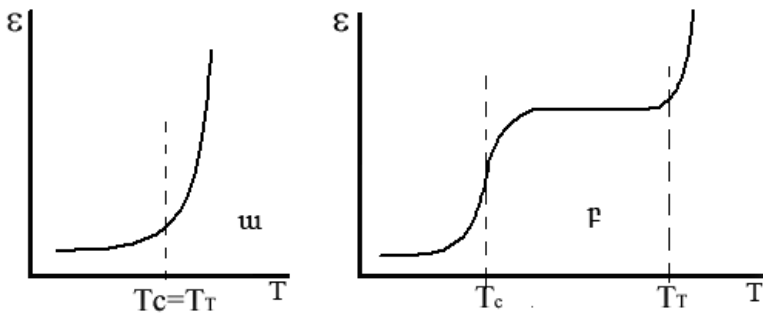
Այժմ անդրադառնում ենք ջերմաստիճանից պոլիմերների մեխանիկական հատկությունների կախման քննարկմանը: Դա իրականացվում է պոլիմերների մեխանիկական հատկությունների հետազոտման ամենատեղեկատու մեթոդներից մեկով, այսպես կոչված, **ջերմամեխանիկական** մեթոդով:

Այս մեթոդի էությունը հետևյալն է. T հաստատուն ջերմաստիճանի պայմաններում հետազոտվող պոլիմերային նմուշի վրա որոշակի t ժամանակամիջոցի ընթացքում ազդում են σ հաստատուն լարմամբ և ամրագրում են տվյալ պայմաններում առաջացած ε դեֆորմացիան: Դրանից հետո վերացնում են լարումը և կրկնում փորձարկումը այլ ջերմաստիճանի պայմաններում: Արդյունքում ստանում են

պոլիմերի ջերմամեխանիկական կորը՝ նրա դեֆորմացման չափի կախումը ջերմաստիճանից:

Պոլիմերի դեֆորմացիայի կախումը ջերմաստիճանից, արտահայտված գրաֆիկական տեսքով, կոչվում է ջերմամեխանիկական կոր:

Ցածրամոլեկուլային նյութի բնորոշ ջերմամեխանիկական կորը բերված է նկար 8.1ա-ում: Կորը բնորոշվում է որոշակի ձկման կետով: Կորի նման վարքը կարելի է մեկնաբանել երկու տեսանկյուններով: Նախ՝ ագրեգատային վիճակի տեսանկյունով դա բնորոշ անցում է պինդ ագրեգատային վիճակից հեղուկի, որը դիտվում է **հոսունության T_T** ջերմաստիճանում: Երկրորդ՝ ֆիզիկական վիճակների տեսանկյունով դա անցում է **ապակեման** վիճակից **մածուցիկ հոսելիության** վիճակի, որը իրականանում է **ապակեցման T_c** ջերմաստիճանում:



8.1. Բնորոշ ջերմամեխանիկական կորերը ցածրամոլեկուլային ամորֆ նյութի (ա) և ամորֆ պոլիմերի համար (բ).

Փորձը ցույց է տալիս, որ ցածրամոլեկուլային նյութերի ապակեցման ջերմաստիճանը համընկնում է հոսելիության ջերմաստիճանի

հետ: Ճկման կետին համապատասխանող պայմաններում մոլեկուլները ձեռք են բերում համընթաց շարժման ազատության աստիճան, այսինքն՝ մի պոտենցիալային փոսից մյուսին անցնելու ունակություն: Արդյունքում համակարգն անցնում է մաժուցիկ հոսելիության վիճակի:

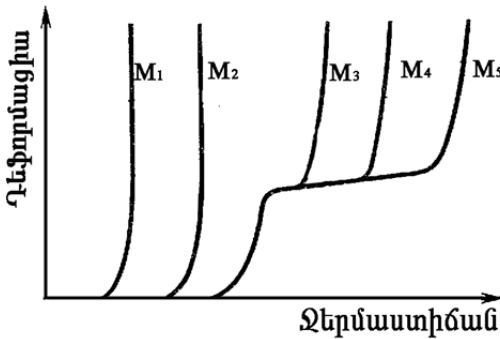
Ամորֆ պոլիմերի ջերմամեխանիկական կորը միանգամայն այլ տեսք ունի: Այս դեպքում T_c -ն և T_T -ն չեն համընկնում և նրանց միջև ընկած տիրույթում հանդես է գալիս պոլիմերի նոր ֆիզիկական վիճակ՝ ***բարձր էլաստիկության վիճակ***:

Նկար 8.1բ-ում պատկերված է ամորֆ պոլիմերի համար բնորոշ ջերմամեխանիկական կոր: Ինչպես տեսնում ենք, այն բաղկացած է երեք հատվածներից: Առաջի տիրույթը ***ապակենման վիճակին*** համապատասխանող տիրույթն է, որի համար բնորոշ են աննշան դարձելի դեֆորմացիաներ: Երկրորդ տիրույթը համապատասխանում է ***բարձր էլաստիկության*** վիճակին, որի համար բնորոշ են մեծ դարձելի դեֆորմացիաներ: Երրորդ տիրույթը համապատասխանում է ***մաժուցիկ հոսելիության*** վիճակին, որը բնորոշվում է ոչ դարձելի դեֆորմացիաներով կամ հեղուկներին բնորոշ հոսելիությամբ:

Այդ վիճակում ամորֆ պոլիմերները բնորոշվում են զգալի (մի քանի հարյուր տոկոս) դարձելի բարձր էլաստիկության դեֆորմացիայով: Բնական է ենթադրել, որ դա կապված է բարձրամոլեկուլային վիճակի անցման հետ: Այդ վարկածը ստուգելու նպատակով հետազոտում են պոլիմերիոմոլոգիական շարքի պոլիմերներին, որոնք ունեն նույն քիմիական կառուցվածքը, միմյանցից տարբերվում են միջին մոլեկուլային զանգվածներով միայն (Նկ.8.2) :

Փոքր մոլեկուլային զանգվածով (M_1 M_3) նմուշների համար դիտվում է միայն ապակենման և մաժուցիկ հոսելիության վիճակներ, որը բնորոշ է ցածրամոլեկուլային նյութերի համար: Մոլեկուլային զանգվածների աճը M_1 -ից մինչ M_3 , ուղեկցվում է ապակեցման և մաժուցիկ հոսելիության վիճակների ջերմաստիճանների աճով: Մոլեկուլային զանգվածի հետագա աճը հանգեցնում է մաժուցիկ հոսելիու-

թյան ջերմաստիճանի աճի, իսկ ապակեցման ջերմաստիճանը մնում է հաստատուն: Այդ ընթացքում բարձր էլաստիկության ջերմաստիճանային միջակայքը օրինաչափորեն աճում է: Այսպիսով՝ բարձր էլաստիկության վիճակ դիտվում է, երբ մակրոմոլեկուլների չափերը հասնում են որոշակի կրիտիկական արժեքի:



8.2. $M_1 < M_2 < \dots < M_5$ զանգվածներով պոլիմերհոմոլոգիական շարքի թերմոմեխանիկական կորերը:

Նկար-8.2-ից հետևում է, որ հոսելիության ջերմաստիճանն աճում է պոլիմերային նմուշի մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց: Նույնն է նկատվում նաև ապակեցման ջերմաստիճանի համար փոքր մոլեկուլային զանգվածների տիրույթում, իսկ բավականաչափ մեծ մոլեկուլային զանգվածների դեպքում այն այլևս կախ-

ված չէ մոլեկուլային զանգվածից:

Եվ այսպես պոլիմերների և ցածրամոլեկուլային նյութերի ջերմային հատկությունները էականորեն տարբերվում են միմյանցից: Ի տարբերություն ցածրամոլեկուլային նյութերի, որոնց ապակեցման և հոսունության ջերմաստիճանները համընկնում են, պոլիմերների մոտ այդ ջերմաստիճանների արժեքները զգալիորեն տարբերվում են միմյանցից: Հենց այդ հանգամանքով է պայմանավորված պոլիմերների ամենագնահատելի կիրառական հատկությունը՝ **բարձր էլաստիկությունը**, որի էությունը այն է, որ բավականին լայն ջերմաստիճանային տիրույթում նրանց դեֆորմացվելիությունը կախված չէ ջերմաստիճանից: Բարձր էլաստիկության վիճակը նույնիսկ տարբե-

րակում են որպես նյութի չորրորդ ագրեգատային վիճակ, որը հատուկ է միայն պոլիմերներին: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց՝ պոլիմերային նյութը նախ անցնում է ապակենման վիճակից բարձր էլաստիկության վիճակի, դրանից հետո միայն՝ հոսունության:

Ապակեցման և մածուցիկ հոսելիության ջերմաստիճանները ջերմամեխանիկական կորից որոշելու համար նրա համապատասխան տիրույթից շոշափող են տանում ջերմամեխանիկական կորին, որի հատումը արսցիսների առանցքի հետ տալիս է համապատասխանաբար ապակեցման կամ մածուցիկ հոսելիության ջերմաստիճանները:

8.2. նկարից հետևում է, որ բարձր էլաստիկությունը հանդես է գալիս պոլիմերի միջին մոլեկուլային զանգվածի որոշ արժեքից հետո միայն: Ուստի մոլեկուլային ֆիզիկայի ենթաբաժիններից մեկի՝ **պոլիմերների ֆիզիկայի** հիմնական խնդիրներից մեկը պոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերի կարգավորման միջոցով նրանց ֆիզիկամեխանիկական հատկությունների կարգավորումն է:

Ինչպես և ցածրամոլեկուլային նյութերը, պոլիմերները ևս ձգտում են կայուն հավասարակշռության վիճակի, որի դեպքում համակարգի ազատ էներգիան նվազագույնն է: Համակարգի ազատ էներգիան նվազագույն արժեք է ընդունում նրա ատոմների որոշակի դասավորության դեպքում, և արդյունքում գոյանում է նյութի բյուրեղային կառուցվածքը: Նույնը պետք է տեղի ունենա նաև մակրոմոլեկուլների դեպքում, այսինքն՝ նվազագույն ազատ էներգիա ձեռք բերելու համար պոլիմերները ևս ձգտում են անցնել բյուրեղային փուլի: Մակայն դրան խանգարում է մակրոմոլեկուլների ձևը: Բնականաբար, նախ պետք է ապահովվի մակրոմոլեկուլի նվազագույն էներգիայով կայուն կոնֆորմացիան, և նոր միայն էական է դառնում այդ մակրոմոլեկուլների փոխադարձ դասավորությունը: Բյուրեղային փուլի գոյացման նպատակով պոլիմերային նյութի մակրոմոլեկուլների առավելագույն խիտ դասավորությանը զգալիորեն խոչընդոտում է նրանց կոնֆորմացիաների բազմազանությունը: Այդ տեսանկյունից առավելագույնս նպաստավոր են մակրոմոլեկուլների ձողանման կամ ձգված պարույրի ձևերը:

Նման կոնֆորմացիաները նման են կլոր կտրվածքով ուղիղ գլանների: Այդ գլանների՝ առավելագույն խտությամբ դասավորությունը հանգեցնում է տարածական կառուցվածքի, որի լայնական կտրվածքը համընկնում է միանման շառավիղներով գնդերի առավելագույն խիտ դասավորությամբ գոյացության լայնական կտրվածքի հետ: Նշենք միայն, որ նման բյուրեղային կառուցվածքի տարրական բջիջը չի գոյանում մի մակրոմոլեկուլի հաշվին, այսինքն՝ տարրական բջջի չափերը չեն համընկնում մակրոմոլեկուլի չափերի հետ, մի մակրոմոլեկուլն անցնում է բավականին մեծաքանակ տարրական բջջիներով: Այդ ընթացքում այն հաճախ ծալծվում է, ընդ որում՝ մակրոշթայի ծալծման բնույթը կախված է և՛ ջերմաստիճանից, և՛ ճնշումից, և՛ բազմաթիվ այլ գործոններից:

Այսպիսով՝ բյուրեղային փուլ գոյացնել կարող են միայն երկարուկ կոնֆորմացիայով մակրոմոլեկուլները: Սակայն նույնիսկ գծային կառուցվածքով մակրոմոլեկուլները չեն գոյացնում կատարյալ բյուրեղներ, քանի որ դրան խանգարում են նրանց ձևի անկատարությունը և այլ բազմաթիվ գործոններ: Նշենք նաև, որ յուրահատուկ կառուցվածքով պոլիմերների լուծույթներն անգամ որոշակի պայմաններում ձեռք են բերում հեղուկ բյուրեղներին բնորոշ գնահատելի հատկություններ:

Ճյուղավորված մակրոմոլեկուլներով պոլիմերները սովորաբար գուրկ են բյուրեղային կառուցվածքից և ունենում են ամորֆ նյութերին բնորոշ ջերմային հատկություններ:

Մինթետիկ պոլիմերների հատկությունների կարգավորման նպատակով ներկայիս պոլիմերային գիտությունը մշակել է զարմանահրաշ հնարավորություններ: Սակայն մարդն անգոր է առայժմ ապահովել նրանց մակրոմոլեկուլների տարածական դասավորության օպտիմալ կարգ: Օրինակ՝ եթե հնարավոր լիներ սինթետիկ մանրաթելերի մակրոմոլեկուլները կողմնորոշել առավելագույն կարգավորվածությամբ՝ կողմնորոշել նրանց մակրոմոլեկուլները մանրաթելի երկայնքով, ապա նման նյութի ամրությունը բազմաթիվ անգամներ կգերազանցեր

նույնիսկ ամենապինդ մետաղներից պատրաստված համանման լարերի ամրությունը:

Այսպիսով՝ պոլիմերների ջերմադինամիկական վարքի հետազոտումը պոլիմերների կիրառական հատկությունների կարգավորման ամենակարևոր փուլերից մեկն է, քանի որ դրանց ամենագնահատելի կիրառական արժանիքը բարձր էլաստիկության վիճակում նրանց ցուցաբերած մեխանիկական հատկություններն են: Սովորաբար պոլիմերային նյութերը շահագործման են նախատեսվում նրանց ամենագնահատելի կիրառական հատկության՝ բարձր էլաստիկության վիճակին համապատասխանող ջերմաստիճանային տիրույթում:

ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

- 1. Պոլիմերների առաձգականությունը և էլաստիկությունը: Սահմանումներ:*
- 2. Անորֆ պոլիմերների ֆիզիկո-մեխանիկական վարքի մոլեկուլային-կինետիկական յուրահատկությունները:*
- 3. Ջերմամեխանիկական կոր: Սահմանումը: Ջերմամեխանիկական կորի վերծանումը: Ցածրամոլեկուլային և բարձրամոլեկուլային նյութերի ջերմամեխանիկական վարքի համեմատումը:*
- 4. Նյութերի ապակեցման և հալման ջերմաստիճանների որոշումը թերմոմեխանիկական կորի միջոցով:*
- 5. Բարձր էլաստիկության վիճակը որպես միայն պոլիմերների համար բնորոշ յուրահատկություն:*
- 6. Պոլիմերների ջերմամեխանիկական վարքի կախումը մոլեկուլային զանգվածից: Բարձր էլաստիկության վիճակ:*
- 7. Պոլիմերների բարձր էլաստիկության ջերմաստիճանային տիրույթի կարգավորման ուղիները:*

**ԳԼՈՒԽ 9. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԾԵՐԱՑՈՒՄՆ ԱՐՏԱՔԻՆ
ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ**

9.1. Ընդհանուր հասկացություններ

Պոլիմերների վերամշակման և շահագործման ընթացքում նրանք ենթարկվում են զանազան բնույթի արտաքին ազդակների, որոնք հիմնականում հետևյալներն են՝ **ջերմություն, լույս, ճառագայթում, թթվածին, խոնավություն, զանազան քիմիկատներ և մեխանիկական ազդեցություններ**: Վերջինս իրականանում է այն դեպքում, երբ պոլիմերը ենթարկվում է ինտենսիվ մեխանիկական ազդեցությունների՝ ձգման, ուղորման, ուղղորդման և այլն:

Այդ գործոնները, ազդելով առանձին կամ համատեղ, պատճառ են դառնում պոլիմերներում ընթացող կառուցվածքային զանազան անդառնալի փոփոխությունների: Այդ պրոցեսն ընդունված է անվանել **պոլիմերի ծերացում**: Այսինքն՝ պոլիմերների ծերացումը ֆիզիկական-քիմիական պրոցեսների ամբողջություն է, որի պատճառով նրանց պահպանման, վերամշակման և շահագործման ժամանակ տեղի են ունենում նրանց կառուցվածքի և հատկությունների զգալի փոփոխություններ: Պոլիմերների ծերացումը կարող է և ֆիզիկական պրոցեսների հետևանք լինել, օրինակ՝ ինքնաբերաբար բյուրեղացման կամ պլաստիֆիկատորների արտահոսքի և քիմիական պրոցեսների, որոնցից ամենաեականները պոլիմերների կցակարումը և դեստրուկցիան են: Պոլիմերների դեստրուկցիան կարող է ընթանալ հիմնական շղթայի դեպոլիմերման կամ զանազան տեղակալիչների քայքայման հետևանքով:

Ծերացման հետևանքով պոլիմերներում սովորաբար ընթանում են **դեպոլիմերման, դեստրուկցիայի և կցակարման** պրոցեսներ:

Դեպոլիմերումը, պոլիմերման հակադարձ պրոցեսն է՝ արտաքին էներգետիկ ազդակների հետևանքով մակրոմոլեկուլները մասնատվում են մոնոմերների:

Ղեստրուկցիան արտաքին էներգետիկ ազդակների հետևանքով մակրոմոլեկուլների հիմնական շղթայում տեղի ունեցող քիմիական կապերի քայքայումն է, որի արդյունքում սովորաբար նվազում է պոլիմերի միջին մոլեկուլային զանգվածը:

Կցակարումը մակրոմոլեկուլներում արտաքին էներգետիկ ազդակների հետևանքով գոյացած ազատ ռադիկալների ռեկոմբինացիայի արդյունք է, ընդ որում, այն կարող է ընթանալ ն՝ նույն մակրոմոլեկուլի զանազան հատվածներում, և՛ հարևան մակրոմոլեկուլների վրա գոյացած ազատ ռադիկալների ռեկոմբինացիայի արդյունքում: Վերջին դեպքում սովորաբար աճում է պոլիմերի միջին մոլեկուլային զանգվածը, ընդհուպ մինչև լուծելիության կորուստ:

Մակրոմոլեկուլների մոլեկուլային բնութագրերի փոփոխման արդյունքում փոխվում են պոլիմերի կիրառական հատկությունները՝ նվազում է *էլաստիկությունը, ամրությունը*, աճում է *կոշտությունը, փխրունությունը*, վատանում են *դիէլեկտրիկական հատկությունները* և այլն: Պոլիմերների ծերացման ռեակցիաներն ընթանում են *ռադիկալային, իոնական* կամ *մոլեկուլային* մեխանիզմներով:

Պոլիմերների ծերացման հիմնական պատճառը նրանց *օքսիդացումն* է մթնոլորտային թթվածնի առկայության պայմաններում, որն առանձնապես արագ է ընթանում բարձր ջերմաստիճանների դեպքում, օրինակ՝ պոլիմերի վերամշակման ժամանակ: Գրեթե բոլոր տեսակների ծերացումները ընթանում են թթվածնի առկայության պայմաններում, այսինքն՝ ընթանում է պոլիմերի օքսիդային ղեստրուկցիա:

Միմյանցից տարբերակում են զանազան տիպի ծերացումները՝ *ջերմային, ջերմաօքսիդային, լուսային, մթնոլորտային, ռադիացիոն և ծերացում՝ մեխանիկական ազդեցությունների հետևանքով*: Բոլոր դեպքերում մակրոմոլեկուլների ղեստրուկցիա տեղի է ունենում այն

դեպքում, երբ ազդակի էներգիան գերազանցում է $C-C$ կապի էներգիային՝ 305 ԿՋ/մոլ: Արդյունքում մակրոմոլեկուլը վեր է ածվում **մակրոռադիկալների**: Մակրոռադիկալների առաջացման պրոցեսը բաղկացած է երեք հիմնական փուլերից՝ **հարուցում (ակտիվ կենտրոնների ստեղծում)**, **շղթայի աճ** (որով հենց հիմնականում տեղի է ունենում պոլիմերային նյութի հատկությունների փոփոխությունը), և **ակտիվ կենտրոնների կորուստ**: Հաճախ ծերացման պրոցեսը ուղեկցվում է մակրոմոլեկուլների **կցակարումով** (տարածական կառուցվածքի գոյացմամբ), որը միջմոլեկուլային քիմիական կապերի առաջացման հետևանք է: Այդ ռեակցիաները կարող են ընթանալ ինչպես պոլիմերների ստացման, այնպես էլ նրանց վերամշակման և շահագործման ժամանակ: Այնպես, ինչպես պոլիմերման պրոցեսներն են բնութագրվում պոլիմերման աստիճանով, այնպես էլ դեստրուկցիան բնութագրվում է **դեստրուկցիայի աստիճանով**¹՝ p -ով, որն իրենից ներկայացնում է խզված վալենտային կապերի a թվի հարաբերությունը շղթայում եղած ընդհանուր վալենտային կապերի n թվին:

$$p=a/n:$$

Պոլիմերային նյութերը կարող են ենթարկվել միաժամանակ և՛ ջերմային, և՛ ռադիացիոն, և՛ մեխանիկական, և՛ այլ ազդեցությունների: Օրինակ՝ բաց տարածքում օքսիդային ծերացումը ուղեկցվում է լուսայինով, լուսայինին գումարվում է ջերմայինը, քանի որ լույսի ազդեցությունը ուղեկցվում է պոլիմերների տաքացմամբ և այլն:

Շահագործման ժամանակ պոլիմերների մեծ մասը օդի թթվածնի առկայության պայմաններում են գտնվում: Ծերացման պրոցեսում **օքսիդացման ռեակցիաները** հանդիսանում են ամենատարածվածները: Դրանց ընթացքում տեղի է ունենում պոլիմերների ջերմաօքսիդային և լուսաօքսիդային դեստրուկցիա: Օդի թթվածնի ազդեցության տակ տեղի է ունենում պոլիմերների օքսիդացում, որի հետևանքով փոխվում է նաև պոլիմերների գույնը: Պոլիմերների օքսիդացումը ուղեկցվում է **մակրոռադիկալների** առաջացմամբ՝

$$PH \rightarrow P^* + H^* \quad (1)$$

(PH-ով նշանակված է պոլիմերը, P^* -ով՝ ազատ ռադիկալը):

Ռեակցիան կարող է ընթանալ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների, ջերմության, մեխանիկական, քիմիական և այլ ազդեցությունների տակ: ***Ֆոտոօքսիդացման*** ժամանակ առաջանում են հիդրոպերօքսիդային խմբեր՝ P^* , որոնք հեշտությամբ փոխազդում են թթվածնի հետ

$$P + O_2 \rightarrow POO^* : \quad (2)$$

Թթվածնի միացումը ազատ ռադիկալի հետ կախված է նրանց կառուցվածքից: Պերօքսիդային ռադիկալները կարող են ջրածին պոկել մեկ ուրիշ պոլիմերի մոլեկուլից՝

$$POO^* + PH \rightarrow POOH + P^* :$$

Պոլիմերների ***կայունացում*** ասելով՝ հասկանում ենք այն քիմիական և ֆիզիկական մեթոդները, որոնք դանդաղեցնում են պոլիմերի ծերացման արագությունը: Կայունացման քիմիական մեթոդների տակ հասկանում ենք պոլիմերներում տարբեր քիմիական նյութերի ավելացումը, որոնք էլ ապասկտիվացնում են ակտիվ մասնիկները:

Տարբերակում են հետևյալ տիպի կայունացուցիչներ՝ ***հակաօքսիդանտներ*** (պահպանում են պոլիմերային նյութերը օքսիդացնող քայքայիչ ազդեցությունից), ***հակաօզոնանտներ***, ***լուսակայունացուցիչներ***, ***ջերմակայունացուցիչներ***: Շատ ավելի հաճախ պոլիմերների ծերացումը կանխելու նպատակով օգտագործվում են հակաօքսիդանտները, քանի որ հիմնականում տեղի է ունենում օքսիդային ծերացում:

9.1.1. Ջերմային դեստրուկցիա

Դա պոլիմերի քայքայումն է բարձր ջերմաստիճանների ազդեցության հետևանքով: Ջերմային դեստրուկցիայի դեպքում որոշ պոլի-

մերներ քայքայվում են զանազան երկարություններով կարճ շղթաների գոյացմամբ, որոշները վերածվում են մոնոմերների: Եթե այն քայքայվում է մինչև մոնոմերների, ապա պրոցեսը կոչվում է **դեպոլիմերում**: Պոլիմերների ծերացման այս եղանակը հաճախ օգտագործում են արդեն օգտագործված պոլիմերները մոնոմերի վերածելու և նոր սինթեզի համար: Դեպոլիմերման հիմնականում ենթակա են մակրոշղթայում երկրորդային կամ երրորդային ածխածնի ատոմ պարունակող պոլիմերները:

Ջերմային քայքայման ամենից շատ ենթակա են արդյունաբերական այնպիսի կարևոր պոլիմերներ, ինչպիսիք են՝ **պոլիվինիլքլորիդը** և **պոլիմեթիլմետակրիլատը**, որոնց քայքայումն սկսվում է համապատասխանաբար 150°C և 220°C -ում: Ամենակայուն պոլիմերներից են պոլիդիմեթիլսիլեքսանը, պոլիտետրաֆտորէթիլենը և պոլիամիդը, որոնց քայքայման ջերմաստիճաններն են համապատասխանաբար 300 , 400 և 450°C :

Պոլիմերների ջերմային քայքայումը մեծ մասամբ ընթանում է որպես շղթայական հարուցման, աճի և շղթայի խզման ստադիաներ պարունակող ռադիկալային պրոցես: Ջերմային քայքայման հարուցումը սովորաբար ընթանում է երկու տեսակի քիմիական կապերի խզումներով՝ հիմնական շղթայի կրկնվող միավորների և թույլերի, օրինակ՝ ալիլային և պերօքսիդային: Պոլիմերներից շատերի ջերմային քայքայումն իրականանում է երկու փուլով, տարբեր ջերմաստիճաններում և էականորեն միմյանցից տարբերվող ակտիվացման էներգիաներով:

Որոշ պոլիմերների՝ պոլիմեթիլստիրոլի, պոլիֆորմալդեհիդի և որոշ այլ պոլիմերների ջերմային քայքայման արդյունքում անջատվում են համապատասխան մոնոմերներ, այսինքն՝ նրանց ջերմային քայքայումն ընթանում է դեպոլիմերման հաշվին:

Կարբոնշղթայավոր պոլիմերների դեպոլիմերումն ընթանում է ռադիկալային մեխանիզմով, իսկ հետերոշղթայավորների դեպքում՝ իոնական մեխանիզմով:

Վակուումում կամ իներտ միջավայրում ջերմության ազդեցության տակ տեղի է ունենում մակրոմոլեկուլների մասնատում կամ կոդմնային խմբերի անջատում: Այդ անդարձելի փոփոխությունների արդյունքում նվազում են պոլիմերների ամրությունը և էլաստիկությունը: Ցույց է տրված, որ ջերմային դեստրուկցիան ընթանում է որպես ռադիակալային պրոցես, որում հարուցման փուլը մակրոշղթաների քայքայումն է ռադիկալների գոյացմամբ: Շղթայի շարունակություն են գոյացած մակրոռադիկալների քայքայումը, դրանց իզոմերացումը և շղթայի փոխանցումը:

Ջերմային դեստրուկցիան ակտիվանում է ջերմության հետ համատեղ այլ արտաքին ազդակների միաժամանակյա ազդեցության դեպքում: Պոլիմերների ջերմային ծերացմանը դիմադրելու ունակությունը գնահատվում է մակրոմոլեկուլների դիսոցման էներգիայի արժեքով:

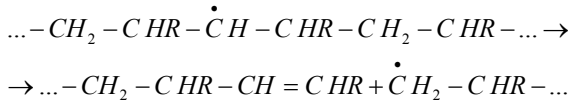
9.1.2. Ջերմաօքսիդային դեստրուկցիա

Սա պոլիմերների վրա *թթվածնի* առկայության պայմաններում *բարձր ջերմաստիճանների* ազդեցության արդյունք է և ամենակործանարարն է պոլիմերի քայքայման իմաստով: Դրա հետևանքով առաջանում են *հիդրոպերօքսիդներ*, որոնք քայքայվելիս գոյացնում են ազատ ռադիկալներ, ուստի այս պրոցեսները սովորաբար ընթանում են ազատ ռադիկալային մեխանիզմով: Սովորաբար ջերմաօքսիդային դեստրուկցիան ընթանում է նաև ցածրամոլեկուլայի նյութերի՝ ջրի, կետոնների, ալդեհիդների, սպիրտների և այլնի գոյացմամբ:

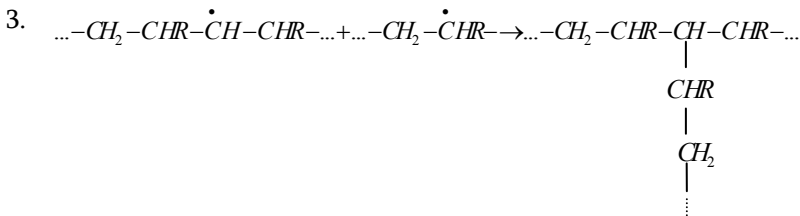
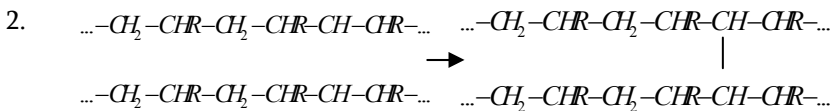
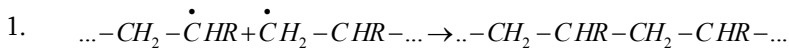
C=C կապեր չպարունակող պոլիմերներն ավելի կայուն են ջերմաօքսիդային դեստրուկցիայի նկատմամբ, քան չհագեցած կապեր պարունակող միացությունները: Դա բացատրվում է C=C կապին հեշտությամբ թթվածին միանալու հնարավորությամբ, որի արդյունքում գոյանում են չափազանց անկայուն ցիկլիկ պերօքսիդներ:

Ջերմասօքսիդային քայքայման ամենակործանարար ազդեցությունը պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի նշանակալից նվազումն է: Այն էական ազդեցություն է թողնում պոլիմերների կիրառական հատկությունների վրա: Կրկնակի կապ պարունակող պոլիմերները, օրինակ՝ դիենային կաուչուկները, օքսիդանում են շատ ավելի մեծ արագությամբ, քան հազեցած կառուցվածքով պոլիմերները:

Ակտիվացված մակրոմոլեկուլներում կարող է ընթանալ շղթայի խզում հետևյալ եղանակով՝



Շղթայի խզման ժամանակ ռեակցիան կարող է ուղեկցվել մակրոմոլեկուլների կառուցվածքի զգալի փոփոխությամբ: Ընդ որում, ռադիկալների ռեկոմբինացիան կարող է ընթանալ ստորև մեկնաբանված 1) գծային, 2) ճյուղավորված կամ 3) կցակարված մակրոմոլեկուլների գոյացմամբ՝



9.1.3. Ֆոտոքիմիական դեստրուկցիա

Այս պրոցեսն ընթանում է տեսանելի լույսի ($400 < \lambda < 800$ նմ) և ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման (ՈւՄ) ($180 < \lambda < 400$ նմ) ազդեցությամբ, նույնիսկ ոչ բարձր ջերմաստիճաններում: Սովորաբար այն ընթանում է պոլիմերի մակերևութային շերտերում, քանի որ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման թափանցելիությունը զգալիորեն սահմանափակ է: Ֆոտոնի կլանման արդյունքում, եթե նրա էներգիան մեծ է մակրոշղթայի բաղադրիչ կապերի դիսոցման էներգիայից, դրանք դիսոցվում են՝ գոյացնելով ազատ ռադիկալներ, որոնք դառնում են մակրոմոլեկուլների քայքայման պատճառ:

Ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման էներգիան գերազանցում է մակրոմոլեկուլներում առկա $C-C$ կապի էներգիան և կախված չէ ջերմաստիճանից: Ուստի լուսային դեստրուկցիան կարող է ընթանալ նույնիսկ համեմատաբար ցածր ջերմաստիճաններում: Առանձնապես ինտենսիվորեն դեստրուկցիայի ենթարկվում են այն պոլիմերները, որոնք պարունակում են լուսային ճառագայթների կլանման ունակ ֆունկցիոնոլ խմբեր:

Օրինակ՝ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ազդեցության տակ պոլիիզոպրենային կաուչուկի նոսր լուծույթներում դիտվում է լուծույթի մածուցիկության մոնոտոն նվազում, որը հետևանք է պոլիմերի դեստրուկցիայի՝ մոլեկուլային զանգվածի նվազման: Այսինքն՝ այս դեպքում գերակշռում են մակրոմոլեկուլների դեստրուկցիայի պրոցեսները կցակարման համեմատ: Պոլիմերի կոնցենտրիկ լուծույթներում, ինչպես նաև չոր պոլիմերում, գերակշռում են մակրոմոլեկուլների կցակարման պրոցեսները:

Հետազոտությունները ցույց են տալիս, որ ֆոտոքիմիական ձևափոխություններ ընթանում են բնական պայմաններում շահագործվող բոլոր պոլիմերներում:

Այսպիսով՝ տեսանելի, մանավանդ ուլտրամանուշակագույն լույսի ազդեցության տակ ընթանում են մակրոմոլեկուլների քայքայման և

կցակարման պրոցեսներ, ինչպես նաև ակտիվանում են օքսիդացման պրոցեսները: Պոլիմերների ծերացման այս տեսակը նման է ջերմային ծերացմանը, որից տարբերվում է նրանից միայն ելակետային ռադիկալների գոյացման եղանակներով:

Կլանված յուրաքանչյուր ֆոտոն ակտիվացնում է միայն մեկ մոլեկուլի: ՈՒՄ ճառագայթման քվանտի էներգիան գերազանցում է C-C կապի էներգիան և կախված չէ ջերմաստիճանից: Ուստի ֆոտոքայքայում կարող է ընթանալ նույնիսկ ցածր ջերմաստիճանում՝ այդ ընթացքում արագանալով թթվածնի առկայության պայմաններում: Առանձնապես ակտիվորեն քայքայվում են այն պոլիմերները, որոնք պարունակում են լույս կլանելու ունակ ատոմային խմբավորումներ: Այդ խմբերը կոչվում են քրոմոֆորային. դրանք են՝ $C=C$, $C=N$, $C=C-C-C=C$, $C=O$ և այլն: Քրոմոֆորային խմբեր պարունակող պոլիմերները լուսակլանիչներ են, իսկ չպարունակողները թափանցիկ են լույսի նկատմամբ:

9.1.4. Մեխանիկական դետորուկցիան

Ընթանում է այն դեպքում, երբ պոլիմերը ենթարկվում է ինտենսիվ մեխանիկական ազդեցությունների՝ ձգման, ոլորման, ուղղորդման և այլն:

Պոլիմերների *կայունացում* ասելով՝ հասկանում ենք քիմիական և ֆիզիկական այն մեթոդները, որոնք դանդաղեցնում են պոլիմերի ծերացման արագությունը: Կայունացման քիմիական մեթոդներ ասելով՝ նկատի են ունենում պոլիմերներին տարբեր քիմիական նյութերի ավելացումը, որոնք էլ ապասկտիվացնում են ակտիվ մասնիկները:

Տարբերակում են հետևյալ տիպի կայունացուցիչներ՝ *հակաօքսիդանտներ* (պահպանում են պոլիմերային նյութերը օքսիդային քայքայիչ ազդեցությունից), *հակաօզոնանտներ*, *լուսակայունացուցիչներ*,

ջերմակայունացուցիչներ: Շատ ավելի հաճախ պոլիմերների ծերացումը կանխելու նպատակով օգտագործվում են հակաօքսիդանտները, քանի որ նրանցում հիմնականում ընթանում է օքսիդային ծերացում:

Պոլիմերային նյութերը կարող են միաժամանակ ենթարկվել և՛ ջերմային, և՛ ռադիացիոն, և՛ մեխանիկական, և՛ այլ ազդեցությունների: Օրինակ՝ բաց տարածքում օքսիդային ծերացումը ուղեկցվում է լուսայինով, լուսայինին գումարվում է ջերմայինը, քանի որ լույսի ազդեցությունը ուղեկցվում է պոլիմերների տաքացմամբ և այլն:

Շահագործման ժամանակ պոլիմերների մեծ մասը գտնվում է մթնոլորտում առկա թթվածնի միջավայրում: Ծերացման պրոցեսում **օքսիդացման ռեակցիաները** ամենատարածվածներն են: Դրանց ընթացքում տեղի է ունենում պոլիմերների ջերմաօքսիդային և լուսաօքսիդային դեստրուկցիա: Բացի այդ, մթնոլորտային թթվածնի ազդեցության տակ տեղի է ունենում պոլիմերների օքսիդացում, որի հետևանքով փոխվում է նաև պոլիմերների գույնը: Պոլիմերների օքսիդացումը ուղեկցվում է **մակրոռադիկալների** առաջացմամբ՝

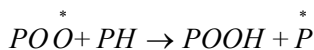


PH-ը պոլիմերն է, P^* -ն՝ ազատ ռադիկալը:

Ռեակցիան կարող է ընթանալ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների, ջերմության, մեխանիկական, քիմիական և այլ ազդեցությունների արդյունքում: **Ֆտոօքսիդացման** ժամանակ առաջանում են հիդրոպերօքսիդային խմբեր՝ P^* , որոնք հեշտությամբ փոխազդում են թթվածնի հետ՝



Թթվածնի միացումը ազատ ռադիկալի հետ կախված է վերջինիս կառուցվածքից: Պերօքսիդային ռադիկալները կարող են ջրածին պոկել պոլիմերի մեկ ուրիշ մոլեկուլից՝

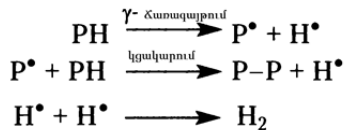


9.1.5. Ռադիացիոն ճառագայթում

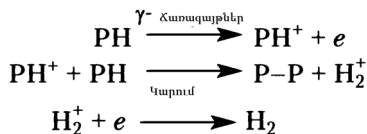
Բնականաբար, պոլիմերների ծերացում ընթանում է նաև իոնացնող ճառագայթման ազդեցության տակ՝ ռենտգենյան, α , β և γ մասնիկներ, նեյտրոնների հոսք: Ռադիացիոն ճառագայթների էներգիան զգալիորեն գերազանցում է քիմիական կապերի էներգիան, ուստի դրանց ազդեցության տակ պոլիմերների քայքայման և կցակարման պրոցեսները շատ ակտիվանում են:

Այսինքն՝ քննարկված ազդեցություններից պոլիմերների վրա ամենաավերիչ ազդեցություն ունենում է իոնացնող ճառագայթումը՝ մակրոմոլեկուլների կառուցվածքային փոփոխությունների ինտենսիվությունն առավելագույնն է իոնացնող ճառագայթների ազդեցության տակ, ընդ որում, ճառագայթման արդյունքում առավելապես գերակշռում են մակրոմոլեկուլների կցակարման պրոցեսները, չնայած դրանք բնականաբար ընթանում են նվազ ինտենսիվությամբ ընթացող քայքայման պրոցեսներում ևս:

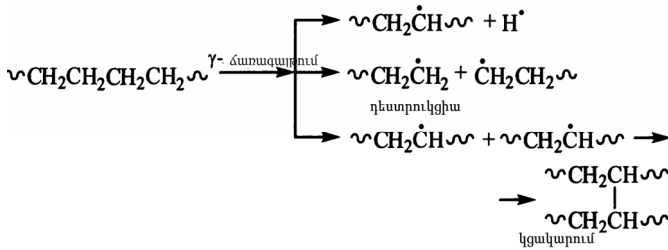
Ռադիոլիզի ընթացքում հնարավոր են նաև ռադիկալային պրոցեսներ հետևյալ սխեմայով՝



(P-ով նշված է պոլիմերի մակրոմոլեկուլը) և իոնացնող ձևափոխություններ՝



Օրինակ՝ պոլիէթիլենի ռադիոլիզը առավելապես ռադիկալային պրոցես է, որը ներառում է մակրոմոլեկուլների դեստրուկցիայի և կցակարման պրոցեսներ, վերջինիս առավելությամբ:



Բնականաբար, ծերացման արդյունքում վատթարանում են պոլիմերների կիրառական հատկությունները: Ուստի պոլիմերներին հավելում են ծերացման կանխարգելիչներ:

Ջերմության ազդեցության տակ պոլիմերների ծերացումը դանդաղեցնող կայունացուցիչները կոչվում են ջերմակայունացուցիչներ: Ազդեցության մեխանիզմից կախված՝ դրանք բաժանվում են քայքայման ցածրամուլեկուլային պրոդուկտների ակցեպտորների, ռադիկալների ակցեպտորների և հակաօքսիդիչների: Ռադիկալների ակցեպտորներ կիրառում են ջերմաօքսիդային քայքայման պրոցեսները խոչընդոտելու համար: Ջերմաօքսիդային ծերացումը կանխելու համար կիրառում են ջերմակայունացուցիչներ և հակաօքսիդիչներ: Մրանք ամենատարածված կայունացուցիչներն են, որովհետև թերմոպլաստների ծերացման հիմնական պատճառը ջերմաօքսիդացնող պրոցեսներն են:

Պոլիմերները լույսի ազդեցության հետևանքով ծերանալուց պաշտպանելու համար կիրառում են լուսակայունացուցիչներ: Դրանք խոչընդոտում են ՈՒՄ-լույսի ներթափանցումը պոլիմերի մեջ և շնորհիվ այն հանգամանքի, որ լույսը կլանում են նույն տիրույթում, ինչ որ պոլիմերը, պաշտպանում են այն քայքայումից:

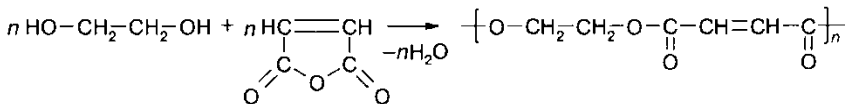
Իոնացնող ճառագայթումից պոլիմերները պաշտպանելու նպատակով օգտագործում են զանազան հակառադիացիոն կայունացուցիչներ:

9.2. Պոլիմերների կցակարումը

Մակրոմոլեկուլների կցակարումը թույլ է տալիս էականորեն բարելավել պոլիմերների կիրառական հատկությունները, ուստի այն ունի գործնական կարևոր նշանակություն:

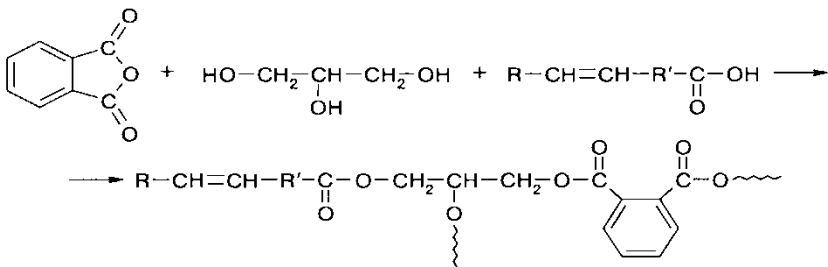
9.2.1. Չորացող ներկեր

Տարբեր տեսակի ծածկույթներ, ներկեր, թաղանթներ և մանրաթելեր ստանալու համար լայնորեն օգտագործվում են զանազան պոլիէթերներ: Դրանց կցակարումն իրականացվում է չհագեցած կապերի հաշվին, որոնք հենց այդ նպատակով ներառվում են մակրոմոլեկուլների հիմնական շղթա, ինչպես, օրինակ՝ չհագեցած պոլիէթերում, որն ստացվում է մալեինյան անհիդրիդից և գլիկոլից՝



Որպես կցակարող նյութեր՝ սովորաբար օգտագործվում են զանազան մոնոմերներ, իսկ կցակարման պրոցեսն իրականանում է չհագեցած պոլիէթերների հետ դրանց սուպոլիմերման արդյունքում:

Որոշ ալկիդներ և ալկիդային խեժեր չհագեցած կապեր պարունակում են միայն շղթաների ծայրամասում: Դրանք ներմուծվում են պոլիկոնդենսացման ռեակցիային չհագեցած կարբոնաթթուների մասնակցման արդյունքում՝



Այդ թթւոնները կոչվում են չորացվող յուղեր. դրանք ներկանյութերի հիմնական բաղադրիչներն են և կոչվում են չորացող ներկեր: Կցակարման պրոցեսը դրանցում իրականանում է մթնոլորտային թթվածնի միջոցով:

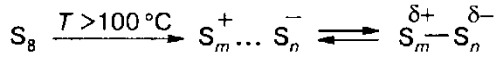
9.2.2. Կաուչուկների վուլկանացումը

Սա կցակարման արդյունքում պոլիմերների կիրառական հատկությունների բարելավման ամենաակնառու օրինակներից մեկն է: Եթե չլիներ մակրոմոլեկուլների կցակարման հնարավորությունը, ապա անհնարին կլիներ թե՛ բնական, թե՛ արհեստական կաուչուկներն օգտագործել մեքենաշինության, ավիոտեխնիկայի և այլ բնագավառներում անվադողերի պատրաստման, ինչպես նաև բազմաթիվ այլ տեխնիկական նպատակների համար:

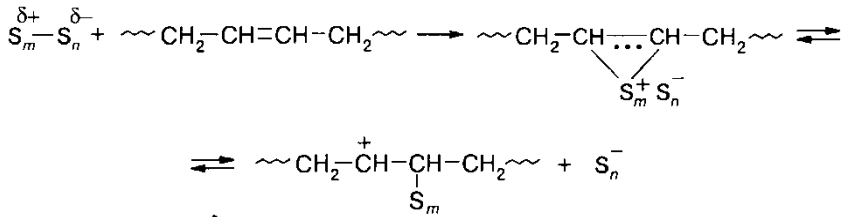
Դեռ այժմ էլ պոլիմերների կցակարումն իրականացվում է ծծումբով վուլկանացման միջոցով: Այդ մեթոդը հայտնաբերվել է դեռևս 1839 թվականին, չնայած պրոցեսի մեխանիզմը հաստատվել է շատ ավելի ուշ՝ 1 դար անց, պոլիմերների կառուցվածքային յուրահատկությունները հայտնաբերելուց հետո միայն:

Սկզբնական շրջանում ենթադրվել է, որ ծծումբի փոխազդեցությունը կաուչուկի հետ ընթանում է ռադիկալային մեխանիզմով: Այնուհետև, հիմնվելով բավականին երկար ժամանակաշրջանում կուտակված փորձարարական արդյունքների վրա, առաջադրվեց այլընտրանքային վարկած՝ վուլկանացման իոնական մեխանիզմը: Պարզվեց, որ բարձր ջերմաստիճանների առկայության պայմաններում ցիկլիկ կառուցվածքով ծծումբը կարող է ենթարկվել ինչպես հոմոլիտիկ, այնպես էլ հետերոլիտիկ քայքայման: Վերհիշենք, որ հոմոլիտիկ քայքայման արդյունքում խզվում է կովալենտ կապը, արդյունքում գոյանում են երկու ազատ ռադիկալներ: Հետերոլիտիկ քայքայման արդյունքում միմյանց կապված երկու ատոմներին պատ-

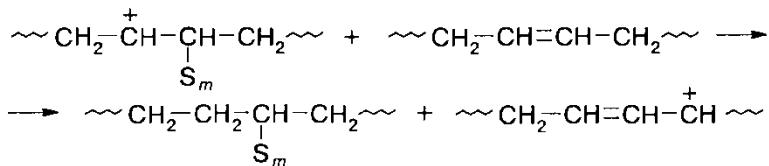
կանոդ էլեկտրոնային զույգն անցնում է նրանցից մեկին, այսինքն՝ արդյունքում գոյանում են երկու տարանուն լիցքավորված իոններ: Ծծումբի հետերոլիտիկ քայքայումը կարող ենք պատկերել այսպես՝



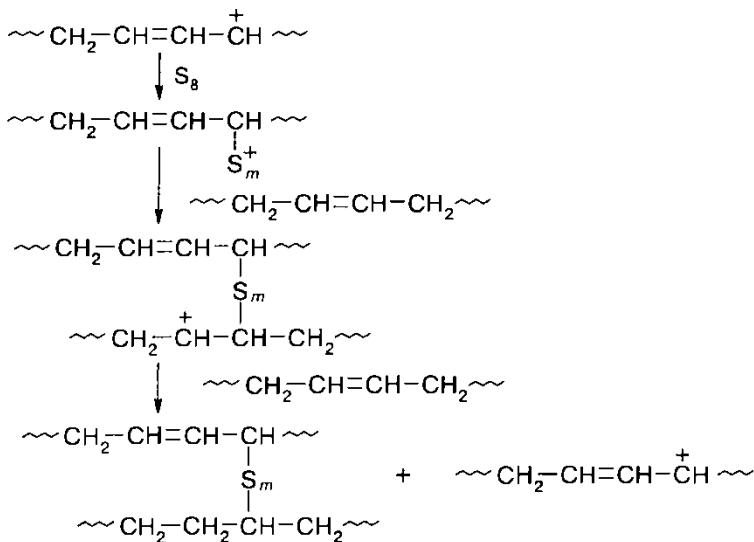
Վուլկանացման ռեակցիայի հարուցումը հանգում է մակրոմոլեկուլի չհագեցած կապին սուլֆոնային իոնի միացմանը՝



Գոյացած կարբոկատիոնն այլ մակրոմոլեկուլի հետ փոխազդելու արդյունքում փոխակերպվում է կայուն ալիլային կարբոկատիոնի՝



Ծծումբի մասնակցությամբ ռեակցիայի հետագա ընթացքում իրականանում է կցակարում և կարբոկատիոնի ռեգեներացում՝

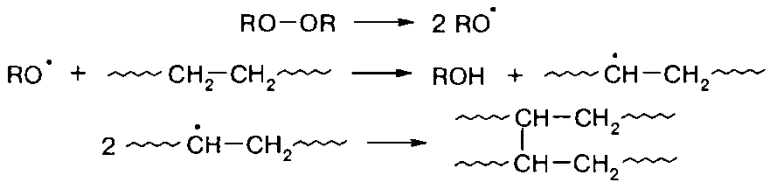


Ե՛վ ռադիկալային, և՛ իոնական մեխանիզմների համաձայն՝ կաուչուլերի ծծմբային վուլկանացումը շղթայական պրոցես է: Գործնականում վուլկանացման պրոցեսն արագացնելու նպատակով համակարգին ավելացնում են պրոցեսի զանազան արագացուցիչներ և ակտիվացուցիչներ:

Բնական կաուչուլի վուլկանացման դեպքում բավականաչափ բարձր էլաստիկության պայմաններում (85%) այն առավելագույն ամրություն (29ՄՊա) ձեռք է բերում 4-5 % ծծումբի ավելացման դեպքում: Մոտավորապես այդքան քանակի ծծումբ է ավելացվում կաուչուլին նաև մեքենաշինության մեջ օգտագործվող ռեզինների ստացման ժամանակ: 50% ծծումբ պարունակելու դեպքում կաուչուլը ձևափոխվում է էրոնիտի՝ գործնականում դեֆորացման ոչ ունակ հանրահայտ բավականին կոշտ և կարծր նյութի:

Եթե մակրոմոլեկուլները չհագեցած կապեր չեն պարունակում, ապա համապատասխան պոլիմերը կցակարելու նպատակով օգտագործվում են պերօքսիդներ, որոնք քայքայվում են բավականաչափ բարձր ջերմաստիճաններում: Գոյացած ռադիկալները մակրոմոլե-

կուլներից ջրածին են պոկում. հարևան ռադիկալները, կցակարում ապահովելով, միանում են իրար՝



9.2.3. Կցակարված ռետինների ֆիզիկո-մեխանիկական հատկությունները

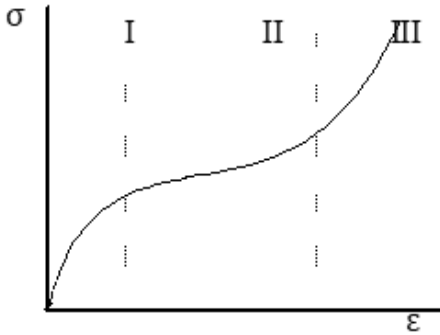
Շահագործման ընթացքում ռետիններից առաջին հերթին ակնկալվում է ավարտուն դարձելի դեֆորմացիա: Ռետինների մակրո-շղթաների հոսքի հետևանքով ստացված նյութում առաջացող դեֆորմացիայի ոչ դարձելի բաղադրիչի հայտածումը կիրառական չափանիշների տեսանկյունով նյութի որակի կորուստ է նշանակում: Այսինքն՝ այն դառնում է շահագործման համար ոչ պիտանի:

Այդ պրոբլեմի կարգավորման նպատակով որոշակի քիմիական նյութերի կիրառմամբ իրականացնում են ռետինի մակրոմոլեկուլների ոչ խիտ կցակարում (*վուլկանացում*): Արդյունքում պոլիմերի մակրոկծիկները զրկվում են մեկը մյուսի նկատմամբ տեղաշարժվելու ունակությունից, և պոլիմերի դեֆորմացիան հայտածվում է միայն կարման կետերի միջև եղած տիրույթներում մակրոմոլեկուլների սեգմենտների շարժունակության հաշվին:

Դրանով իսկ հաջողվում է միանգամայն բացառել մակրոկծիկների մածուցիկ հոսելիության հնարավորությունը՝ միաժամանակ **պահպանելով պոլիմերի բարձր էլաստիկության հատկությունը:**

Նման քիմիական ձևափոխումը հանգեցնում է պոլիմերի մածուցիկ հոսելիության հատկության այլասերման և բարձր էլաստիկության հատկությունը հայտածվում է ապակեցման ջերմաստիճանի և

պոլիմերի ջերմային քայքայման ջերմաստիճանի միջև ընկած միջակայքում:



9.1. Ռետինի լարման կախումը դեֆորմացիայից

նյութի կառուցվածքի քայքայում, նրա դիմադրությունը արտաքին ուժային ազդեցության նկատմամբ թուլանում է և դեֆորմացիա գոյանում է $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ ածանցյալի ավելի փոքր աճի պայմաններում: Երրորդ

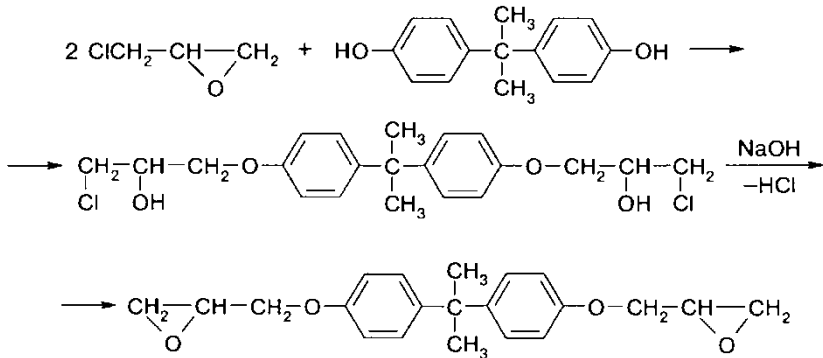
տիրույթին անցնելիս ռետինի մակրոմոլեկուլների զուգահեռ կողմնորոշում է տեղի ունենում դեֆորմացման առանցքի ուղղությամբ: Այդ կողմնորոշված տիրույթների դեֆորմացիան զգալի լարում է պահանջում, ուստի այդ տիրույթում $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ ածանցյալի արժեքը զգալիորեն աճում է:

9.1. նկարում պատկերված է կցակարված ռետինի լարման կախումը դեֆորմացիայից: Ինչպես տեսնում ենք, այն բաղկացած է 3 տիրույթներից: Դրանցից առաջինը նկարագրում է պոլիմերային ցանցի դեֆորմացիան: Նման դեֆորմացիան զգալի լարում է պահանջում, ուստի $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$

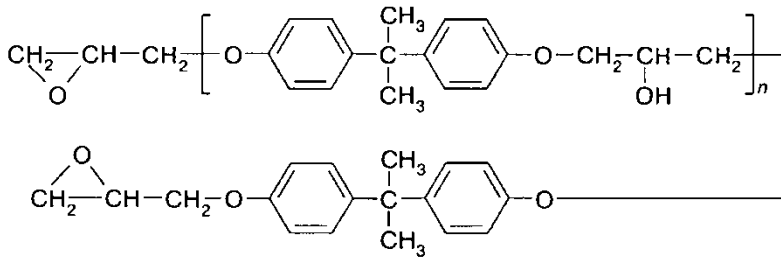
ածանցյալի արժեքը բավականին մեծ է: Երկրորդ տիրույթին անցնելիս նկատվում է

9.2.4. Էպօքսիդային խեժերի կարծրացումը

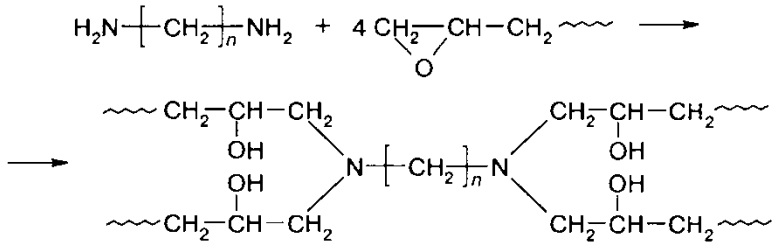
Էպօքսիդային խեժերը գոյանում են հիմնային միջավայրում, հիդրօքսիլ պարունակող միացությունների հետ Էպիքլորհիդրինի փոխազդեցության արդյունքում: Նախ գոյանում է դիէպօքսիդ՝



Պրոցեսի վերջում ստացվում է 450-4000 մոլեկուլային զանգվածով լուծելի ցածրամոլեկուլային խեժ:



Էպօքսիդային խեժերի կարծրացումն իրականանում է էպօքսիդային խմբին միանալու ունակ մեկ կամ ավելի ֆունկցիոնալ խումբ պարունակող միացությունների հետ նրանց փոխազդեցության արդյունքում:



Կարծրացած խեժում մեծաքանակ հիդրօքսիլ խմբերի առկայությունն է հենց ապահովում նրանց հիանալի ադեզիան այլ նյութերի հետ:

ՀԱՐՑԵՐ ԻՆՔՆԱՍՏՈՒԳՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

1. Ներկայացնել հիմնական արտաքին ազդակները, որոնք պոլիմերների ծերացման պատճառ են հանդիսանում:
2. Պոլիմերների դեպոլիմերումը, դեստրուկցիան և կցակարումը:
3. Պոլիմերների ծերացման հիմնական ձևերը՝ ջերմային, ջերմաօքսիդային, լուսային, մթնոլորտային, ռադիացիոն և ծերացում՝ մեխանիկական ազդեցությունների հետևանքով:
4. Ջերմային դեստրուկցիա:
5. Ջերմաօքսիդային դեստրուկցիա:
6. Ֆոտոքիմիական դեստրուկցիա:
7. Մեխանիկական դեստրուկցիան:
8. Ռադիացիոն ճառագայթում:
9. Պոլիմերների կցակարումը: Չորացող ներկեր:
10. Բնական և սինթետիկ կաուչուկների վուլկանացումը:
11. Նկարագրել էպօքսիդային խեժերի կարծրացումը:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. Бартенов Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров. - Л. Химия, 1976. - 288 с.
2. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. -М.: Наука, 1964. - 391 с.
3. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. - М. - Л.: Наука, 1965. - 509 с.
4. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. - М. - Л.: АН СССР, 1959. - 466 с.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. -М.: Мир, 1976. - Т.1. - 624 с.; 1979. -Т2. -576 с.
6. Гросберг А. Ю., Хохлов А.П. Статистическая физика макромолекул. М., Наука, 1983, 344с.
7. Гросберг А. Ю., Хохлов А.П. Физика в мире полимеров. М., Наука> 1989, 208 с.
8. Гуль В.Е., Кулезнёв В.Н. “Структура и механические свойства полимеров”, М., “Высшая школа”, 1979.
9. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. - М.: Высш. шк., 2013. - 596с.
10. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. - М.: Высш. шк., 1988. -312 с.
11. Моравец Г., Макромолекулы в растворе, М., “Мир”, 1967.
12. Рафиков Ц.П., Будтов Б.П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328.
13. Семчиков Ю.Д., Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков.- 2-е изд., стер. - М.: Издательский центр «Академия», 2005.- 368 с.
14. Тагер А.А., Физико-химия полимеров. - М.: Химия, 1978. - 544 с.
15. Тенфорд Ч., Физическая химия полимеров. - М.: Химия, 1965. - 772 с.
16. Тюдзе Р., Каваи Т., Физическая химия полимеров. - М.: Химия, 1999. - 356 с.
17. Флори П., Статистическая механика цепных молекул. - М.: Мир. - 440 с.
18. Фолсом К., Происхождение жизни. “Мир”, Москва, 1982.

19. Франк-Каменецкий М.Д., Самая главная молекула. “Наука”, Москва, 1988.
20. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я., Структура макромолекул в растворах, М., “Наука”, 1964.
21. Шур А.М., “Высокомолекулярные соединения”, М., “Высшая школа”, 1981.
22. Энциклопедия полимеров, М., БСЭ, тт. 1 - 3, 1977.

ՀԱՎԵԼՎԱԾ

Կարևորագույն պոլիմերների ցանկը և նրանց կառուցվածքային բանաձևերը

Օրգանական պոլիմերներ

Հումոշղթայավոր պոլիմերներ

Սահմանային ածխաջրածիններ

1	Պոլիէթիլեն (պոլիմեթիլեն)	$(-CH_2-CH_2-)_n$
2	Պոլիպրոպիլեն	$(-CH_2-CH(CH_3)-)_n$
3	Պոլիբութադիեն	$(-CH_2-CH(C_2H_5)-)_n$
4	Պոլիիզոբութիլեն	$(-CH_2-C(CH_3)_2-)_n$
5	Պոլիստիրոլ (պոլիվինիլբենզոլ)	$(-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n$
6	Պոլի- α -մեթիլստիրոլ	$(-CH_2-C(CH_3)(C_6H_5)-)_n$

Սահմանային ածխաջրածինների հալոգենային ածանցյալներ

7	Պոլիվինիլքլորիդ	$(-CH_2-CHCl-)_n$
8	Պոլիվինիլիդենֆտորիդ	$(-CH_2-CF_2-)_n$
9	Պոլիվինիլենֆտորիդ (պոլիմեթիլենֆտորիդ)	$(-CHF-CHF-)_n$
10	Պոլիտետրաֆտորէթիլեն(տեֆլոն)	$(-CF_2-CF_2-)_n$

Սպիրտներ և նրանց էթերները

11	Պոլիվինիլալիբոտ	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}-)_n$
12	Պոլիվինիլացետատ	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ OCOCH_3

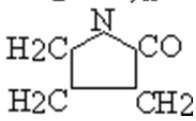
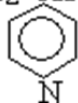
Ացետալներ

14	Պոլիվինիլֆորմալ	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$
15	Պոլիվինիլբութիրալ	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$

Ալդեհիդներ

16	Պոլիակրոլեին	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ CHO
----	--------------	---

Ամիններ

17	Պոլիվինիլամին	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-)_n$
18	Պոլի-N-վինիլպիրրոլիդոն	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ 
19	Պոլի-4-վինիլպիրիդին	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ 

Թթուներ և նրանց ածանցյալներ

20	Պոլիակրիլաթթու	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
21	Պոլիմետակրիլաթթու	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-)_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
22	Պոլիմեթիլմետակրիլատ	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-)_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
23	Պոլիմեթիլակրիլատ	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
24	Պոլիբութիլմետակրիլատ	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-)_n \\ \\ \text{COOC}_4\text{H}_9 \end{array}$
25	Պոլիակրիլամիդ	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$
26	Պոլիակրիլոնիտրիլ	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n \\ \\ \text{CN} \end{array}$

**Ոչ սահմանային ածխաջրածիններ և նրանց
ածանցյալները**


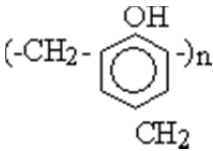
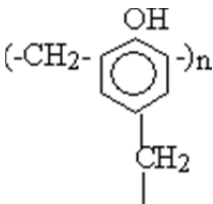
27	1,4-պոլիբութադիեն	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
28	1,4-ցիս-պոլիիզոպրեն (բնական կաուչուկ) 1,4-տրանսպոլի	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

	իզոպրեն (գուտապերչ իզոպրեն (գուտապերչ)	
--	---	--


**Ոչ սահմանային ածխաջրածիններ հալոգենային
ածանցյալներ**

29	Պոլիքլորոպրեն	$(-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$
----	---------------	--

Արոմատիկ ածխաջրածիններ

30	Պոլիակլիլֆենիլեն	
31	Պոլիմեթիլենօքսիֆենիլեններ (ֆենոլֆորմալդեհիդային պոլիմերներ)	
32	Տարածական ֆորպոլիմեր ռեզոլ	

Համալուծ կապերով պոլիմերներ

33	Պոլիացետիլեն (պոլիվինիլեն)	$(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$
34	Պոլիֆենիլեն	

Հետերոշղթայավոր պոլիմերներ

Թթվածին պարունակող պոլիմերներ

1	Պոլիէթիլենօքսիդ ($R=R'=H$) և նրա ածանցյալները	$(-CH_2-CRR'-O-)_n$
2	Պոլիֆորմալդեհիդ (պոլիացետալ)	$(-CH_2-O-)_n$
3	Պոլիէթիլենտերաֆտալատ	$(-O-(CH_2)_2-OOC-C_6H_4-CO-)_n$

Ազոտ պարունակող պոլիմերներ

4	Պոլիհեքսամեթիլեն- ադիպինամիդ (պոլիամիդ-6,6)	$(-NH-(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_4-CO-)_n$
5	Պոլիակրիլամիդ (պոլիամիդ-6)	$(-NH-(CH_2)_5-CO-)_n$
6	Պոլիպարաբենզամիդ	$(-NH-(C_6H_4)-CO-)_n$
7	Պոլիֆտալիմիդ (պոլիիմիդ)	$(-CO-C_6H_4-CO-NR'-R-NR-)_n$
8	Պոլիուրետաններ	$(-CO-NH-R-NH-COO-R'-O-)_n$
9	Պոլիիտրիլներ	$(-CR=N-)_n$

Օծումբ պարունակող պոլիմերներ

10	Պոլիալկիլենսուլֆիդ	$(-(CH_2)_x-S-)_n$
----	--------------------	--------------------

11	Պոլիակիլինսուլֆոններ	$(-(\text{CH}_2)_x-\text{S}-)_n$
----	----------------------	----------------------------------

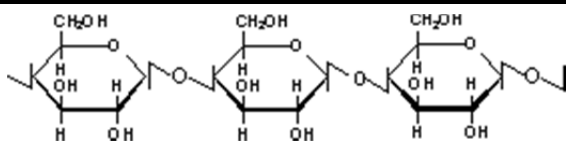
Էլեմենտօրգանական պոլիմերներ

12	Պոլիմերթիլսիլօքսան	$(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$
13	Պոլիալյումօքսան	$(-\text{AlR}-\text{O}-)_n$
14	Պոլիֆոսֆազեն	$(-\text{PRR}'=\text{N}-)_n$

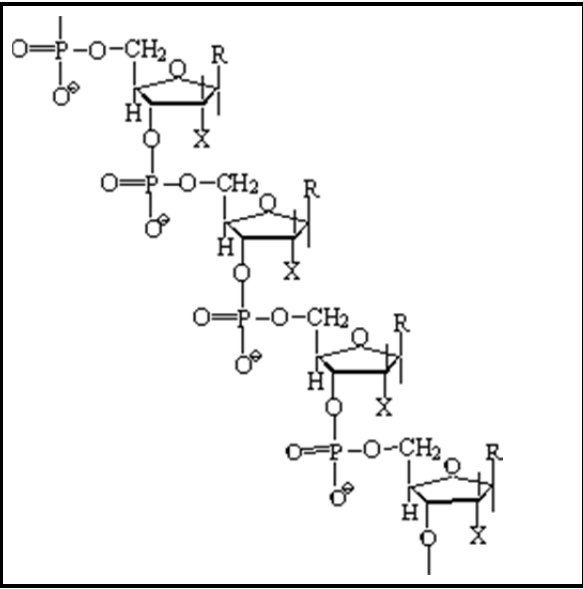
Անօրգանական պոլիմերներ

15	Պոլիֆոսֆոնիտրիլֆտորիդ	$(-\text{PCl}_2=\text{N}-)_n$
16	Պլաստիկ ձծումբ	$(-\text{S}-)_n$

Կենսապոլիմերներ

1	Սպիտակուցներ	$\sim\text{NH}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$
2	Պոլիածխաջրածիններ	

3 Նուկլեինաթթուներ
 ՌՆԹ- R-
 աղենին, գուանին,
 թիմին,
 ցիտոզին և X - OH.
 ՂՆՓ - R-
 աղենին, գուանին
 ցիտոզին,
 ուրացիլ և X - H.



ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՎԻՉԵՆ ԳՐԻԳՈՐԻ ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ

ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՖԻԶԻԿԱ

Բուհական դասագիրք

Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալարյանի
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. սրբագրումը՝ Ս. Դավթյանի

Տպագրված է «ՎԱՌՄ» ՍՊԸ-ում:
Ք. Երևան, Տիգրան Մեծի 48, բն. 43

Ստորագրված է տպագրության՝ 12.08.2020:
Չափսը՝ 60x84^{1/16}: Տպ. մամուլը՝ 17.375:
Տպաքանակը՝ 100:

ԵՊՀ հրատարակչություն
Ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1
www.publishing.am



ԿՐԱՏԱՐԱԿՅՈՒԹՅՈՒՆ
ԵՐԵՎԱՆ 2020
publishing.y-su.am