

ность энергий ротамеров оценена в 900 кал/моль. В дальнейшем был проведен аналогичный анализ условий внутреннего вращения в соединениях, содержащих атомы кислорода [15] и двойные связи [16], а также многих других [17, 18].

Изучение поворотной изомерии — конформационных превращений молекул — приобрело сейчас очень большое значение в органической и биоорганической химии. Химические и физико-химические свойства молекул существенным образом зависят от их конформаций [19, 20]. Главные особенности физического поведения макромолекул определяются поворотной изомерией.

§ 3.3. ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНАЯ ТЕОРИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

В макромолекулярной цепи полиэтилена (см. стр. 117), состоящей из единичных связей С—С, внутренние повороты происходят в каждом звене цепи. Именно внутренним вращением и определяется гибкость цепи, ответственная за высокоэластичность полимера.

Предположим, что цепь свободно сочленена, т. е. в ней нет фиксированных валентных углов и повороты происходят свободно. Тем самым набор конформаций, возникающих при поворотах вокруг данного атома цепи, непрерывен в интервале углов от 0 до 4π и энергия при поворотах не меняется. Цепь можно охарактеризовать вектором \mathbf{h} , проведенным от первого атома цепи к последнему (рис. 3.7). Очевидно, что среднее по всем конформациям значение вектора \mathbf{h} равно нулю, так как при тепловом движении его направления равновероятны. Как при этом распределены вероятности осуществления тех или иных значений $h \equiv |\mathbf{h}|$, которые могут меняться от нуля до максимальной длины цепи, равной Zb (Z — число звеньев, b — длина звена)? Решение этой задачи аналогично решению задач теории диффузии — нахождению вероятности перемещения броуновской частицы на путь h в результате Z шагов, каждый из которых имеет длину b [21]. Распределение оказывается гауссовым — вероятность того, что расстояние между концами цепи лежит в интервале от h до $h + dh$, равна

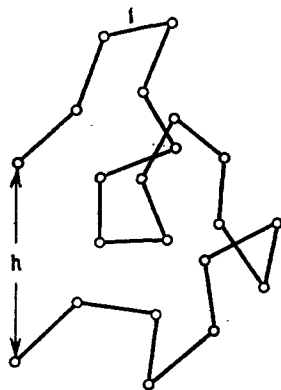


Рис. 3.7. Схема свободно сочлененной цепи.

$$W(h) dh = \left(\frac{3}{2\pi Z b^2} \right)^{1/2} 4\pi h^2 \exp\left(-\frac{3h^2}{2Zb^2} \right) dh. \quad (3,13)$$

Соответственно

$$\bar{h} \approx \int_0^{\infty} hW(h) dh = 0$$

и

$$\overline{h^2} \approx \int_0^{\infty} h^2W(h) dh = Zb^2, \quad (3.14)$$

т. е. цепь сильно скручена. Формулы (3.13) и (3.14) справедливы при $Z \gg 1$.

Таким образом, тепловое движение свертывает макромолекулу в клубок. Это состояние наиболее вероятно, ибо полностью вытянутая конформация цепи может осуществиться одним способом, а свернутая — множеством способов. Клубкообразная форма макромолекул в растворе доказана прямыми опытами (см. далее).

Энтропийная природа высокоэластичности каучука непосредственно следует из сказанного. В нерастянутом состоянии цепи свернуты в статистические клубки, чему соответствует максимальная энтропия. При растяжении клубка энтропия уменьшается. Энтропия цепи равна

$$S = k \ln W(h) = C - 3kh^2/2Zb^2, \quad (3.15)$$

где C — постоянная величина, не зависящая от h . Согласно (3.7) упругая сила при растяжении цепи равна

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T = \frac{3kT}{Zb^2} h. \quad (3.16)$$

Модуль упругости, подобно модулю упругости идеального газа, равному $p = RT/V$, линейно зависит от температуры. На этом основана кинетическая теория каучука, впервые предложенная Куном.

В реальных макромолекулах валентные углы между связями фиксированы и повороты не свободны. Зададим положение двух первых звеньев полиэтиленовой цепи (рис. 3.8). Третье звено может занимать различные положения на поверхности конуса с раствором 2θ ($\pi - \theta$ — валентный угол между связями C—C, близкий к тетраэдрическому $109^\circ 28'$). Этим различным положениям, характеризуемым углом поворота φ вокруг второй связи C—C, отвечают разные энергии $U(\varphi)$. Положение четвертой связи по отношению к первым двум менее определено, так как она ориентирована на конусе, описанном вокруг каждого из положений третьей связи и т. д. Достаточно удаленная связь распола-

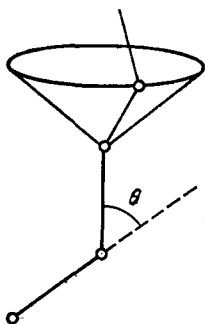


Рис. 3.8. Цепь с фиксированным и валентными углами.

гается по отношению к первой связи практически произвольным образом. Поэтому длинная цепь свертывается в клубок. Макромолекулу можно мысленно разбить на сегменты, положения которых уже не коррелированы друг с другом. Тогда формулы (3,13) — (3,16) сохраняются, но Z и b означают уже число и длину свободно сочлененных сегментов, а не реальных звеньев.

Можно, однако, выразить средний квадрат длины клубка $\overline{h^2}$ не через величины Z и b , а через реальные величины N — число звеньев, l — длину звена, θ — угол, дополнительный к валентному. Вектор \mathbf{h} есть сумма векторов звеньев

$$\mathbf{h} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i. \quad (3,17)$$

Следовательно,

$$\overline{h^2} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\mathbf{l}_i \mathbf{l}_j} = \sum_{i=1}^N \overline{l_i^2} + 2 \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} \overline{\mathbf{l}_i \mathbf{l}_j}. \quad (3,18)$$

Формула (3,14) следует отсюда автоматически: при свободном сочленении $(\mathbf{l}_i \mathbf{l}_j) = 0$ при $i \neq j$ и

$$\overline{h^2} = Nl^2. \quad (3,19)$$

В реальной цепи средние значения скалярных произведений $(\mathbf{l}_i \mathbf{l}_j)$ зависят от θ и φ . Для цепи с симметричными привесками типа полиэтилена (но не полистирола, см. рис. 3.1) строгий расчет (см. [2, 3, 5]) приводит к формуле, впервые полученной Ока [22],

$$\overline{h^2} = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \quad (3,20)$$

где η — средний косинус угла внутреннего вращения

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{U(\varphi)}{kT}\right) \cos \varphi d\varphi / \int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{U(\varphi)}{kT}\right) d\varphi. \quad (3,21)$$

Формула (3,19) справедлива для длинных цепей с $N \gg 1$. Величина $\overline{h^2}$, вычисленная по (3,20), больше, чем у свободно сочлененной цепи (см. (3,19)), так как корреляция, определяемая отсутствием свободы вращения и валентными углами, удлиняет цепь. Очевидно, что величину $\overline{h^2}$ можно рассматривать как меру термодинамической гибкости цепи — чем меньше $\overline{h^2}$ при заданных N и l , тем больше гибкость. Для очень жесткой цепи, характеризуемой преимущественно *транс*-конфигурацией, угол φ близок к 0° и η близко к 1. Соответственно из формулы (3,20) следует

$$\overline{h^2} = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \frac{2}{1 - \eta}. \quad (3,22)$$

Для гибких цепей вычисление η по формуле (3,21) требует знания потенциальной энергии $U(\varphi)$.

Теория размеров, формы, а также дипольных моментов, анизотропных поляризуемостей и т. д. полимерных цепей должна исходить из физического механизма их гибкости. Так или иначе гибкость определяется поворотами вокруг единичных связей. Впервые учет несвободы движения звеньев проводился на основе

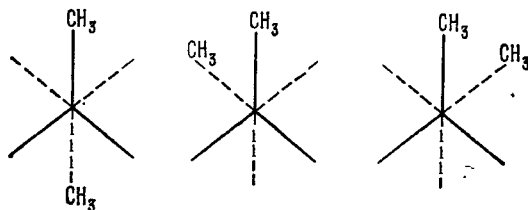


Рис. 3.9. Ротамеры *n*-бутана.

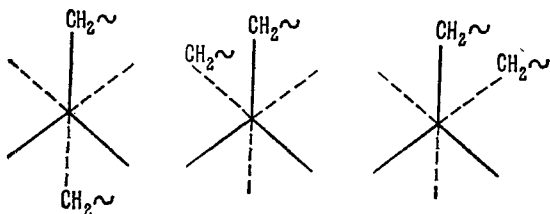


Рис. 3.10. Ротамеры полиэтилена.

представления о крутильных колебаниях около *транс*-конформаций звеньев цепи [23, 24]. В этом случае функция $U(\varphi)$ имеет вид

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos \varphi) \approx \frac{1}{4} U_0 \varphi^2 \quad (3,23)$$

и расчет \bar{h}^2 приводит к формуле (3,22), так как $\cos \varphi$ близок к единице. Однако сравнение с опытом не подтвердило правильности этой формулы для реальных макромолекул.

Как мы видим, лишенные аксиальной симметрии малые молекулы образуют вследствие внутренних поворотов смеси поворотных изомеров. То же относится и к макромолекулам. На рис. 3.9 и 3.10 показаны ротамеры *n*-бутана и полиэтилена, получающиеся в результате поворота вокруг любой связи С—С в цепи. Различие сводится к тому, что во втором случае вместо CH_3 -групп фигурируют группы CH_2 , присоединенные к продолжающейся цепи, что изображено на рис. 3.10 знаком \sim .

Предложенная в 1951 г. поворотной-изомерной теория [25] рассматривает макромолекулу как равновесную смесь поворотных

изомеров, а внутреннее вращение в цепи — как поворотную изомеризацию, перескок из одной конформации в другую. Иными словами, непрерывная кривая $U(\varphi)$ заменится разрывной функцией, содержащей ряд бесконечно узких щелей при фиксированных значениях φ .

Конечно, в действительности происходят флуктуации — крутильные колебания около значений φ , отвечающих поворотным изомерам. Однако их можно не учитывать, так как эти флуктуации, будучи случайными, в среднем компенсируют друг друга и не влияют на усредненные свойства макромолекулы.

В поворотной-изомерной теории интегрирование в (3,21) заменяется суммированием по ротамерам. Так, для полиэтилена

$$\eta = \frac{\cos \varphi_1 \exp(-E_1/kT) + \cos \varphi_2 \exp(-E_2/kT) + \cos \varphi_3 \exp(-E_3/kT)}{\exp(-E_1/kT) + \exp(-E_2/kT) + \exp(-E_3/kT)}. \quad (3,24)$$

Согласно (3,12) $E_2 - E_1 = E_3 - E_1 = \Delta E$, $\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 120^\circ$, $\varphi_3 = -120^\circ$. Тогда

$$\eta = \frac{1 - \exp(-\Delta E/kT)}{1 + 2\exp(-\Delta E/kT)}. \quad (3,24a)$$

При $\Delta E = 600$ кал/моль, $T = 0^\circ\text{C}$ получим $\eta = 0,37$. Находим по формуле Ока (3,20) при $\cos \theta = -1/3$

$$\bar{h}^2 = 1,1Nl^2. \quad (3,25)$$

Термодинамическая гибкость макромолекул, иными словами, степень скрученности статистического клубка, тем больше, чем меньше η , т. е. чем меньше ΔE . Если минимумы энергии расположены симметрично ($\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 120^\circ$, $\varphi_3 = -120^\circ$), то при $\Delta E = 0$ имеем $\eta = 0$, и макромолекула ведет себя как цепь со свободным внутренним вращением.

Очевидно, что поворотной-изомерная теория хорошо обоснована для тех случаев, когда минимумы энергии разделены энергетическими барьерами, существенно превышающими kT . Если это условие не соблюдается, поворотной-изомерная теория сохраняет значение приближенного математического метода, позволяющего заменять интегрирование суммированием.

Поворотная изомерия полимеров установлена рядом методов, прежде всего методом инфракрасной спектроскопии. Для важнейших полимеров энергетические барьеры значительно превышают kT . Поворотной-изомерная теория получила прямые экспериментальные подтверждения при изучении термомеханических свойств и растяжения полимеров (см. стр. 136). Эта теория легла в основу современной статистической физики макромолекул, последовательно изложенной в монографиях [2, 3, 5].

Расчет гибкости конкретных полимерных цепей должен основываться на их химическом строении. Так, конформации мономерных звеньев в полимерах типа $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ (например, полистирол, см. рис. 3.1) и $(-\text{CH}_2-\text{CR}_2-)_n$ определяются преимущественно взаимодействиями массивных боковых привесков R. Сведения об этих конформациях удается получить путем исследования кристаллических полимеров методом рентгеноструктурного анализа. Вследствие конфигурационной гетерогенности и дисперсии длин цепей обычные полимеры не кристаллизуются или кристаллизуются лишь частично. Однако стереорегулярные полимеры кристаллизуются хорошо, их можно получить даже в виде монокристаллов. Но в блоке и стереорегулярные полимеры кристаллизуются не полностью. Наряду с гетерогенностью, кристаллизации препятствуют кинетические факторы. Для того чтобы образовать кристалл, макромолекулы должны переориентироваться. Статистические флуктуирующие клубки закристаллизоваться не могут — цепи должны вытянуться. Даже если термодинамические условия благоприятствуют разворачиванию клубков и ориентации цепей, эти процессы могут потребовать слишком длительного времени по сравнению с временем опыта. Необходимо преодолеть барьеры внутреннего вращения. Равновесные термодинамические свойства поворотной-изомерной макромолекулы определяются разностями энергий поворотных изомеров; напротив, кинетические свойства определяются высотами энергетических барьеров. Для кристаллизации существенна не только термодинамическая, но и кинетическая гибкость цепей. Прогрев полимера или его набухание в низкомолекулярном растворителе облегчают кристаллизацию.

Термодинамические условия кристаллизации и плавления полимеров непосредственно связаны с поворотной изомеризацией. Температура плавления выражается как отношение разности энтропий к разности энтропий в твердом и жидком состояниях (см. стр. 38). Увеличение энтропии при плавлении полимера связано, в частности, с переходом от упорядоченной конформации цепи к смеси поворотных изомеров, к статистическому клубку. Энтропия смещения является существенным вкладом в ΔS [2, 3].

Кристаллическое строение характерно для волоконных полимеров. Макромолекулы в волокне уложены регулярно, их цепи параллельны оси волокна. Волоконные полимерные поликристаллы играют важную роль в быту и технике. Так построены синтетические волокна — полиамиды, полиэферы и т. д. и природные — целлюлозное волокно, шерсть и шелк. В последних двух случаях мы встречаемся с фибриллярными белками (см. ниже гл. 4).

Рентгеноструктурные исследования стереорегулярных полимеров, проведенные Натта и Коррадини [26, 27], показали, что в

кристалле повторяющиеся структурные единицы цепи занимают геометрически эквивалентные положения относительно ее оси. Эти наблюдения легли в основу постулата эквивалентности геометрических положений структурных единиц (см. [3]). Постулат эквивалентности дает возможность установить симметрию цепи в кристалле и конформации мономерных звеньев, исходя из стереохимического строения цепи, из ее конфигурации. Вследствие

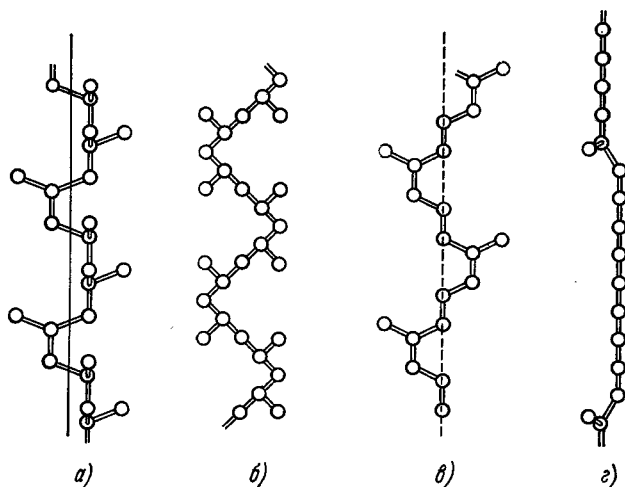


Рис. 3.11. Конформации кристаллических цепей.

а) Изотактический полипропилен; б) синдиотактический полипропилен; в) *цис*-1,4-полиизопрен; г) *наилон* 77.

регулярности цепи и эквивалентности звеньев молекулы полиамидов и полипептидов могут кристаллизоваться лишь в виде спиралей, так как строение их мономерных звеньев не симметрично. 1,4-полиизопрен должен кристаллизоваться либо в виде спирали, либо в виде структуры, имеющей плоскость зеркального скольжения. На рис. 3.11 показаны конформации кристаллических цепей некоторых полимеров. Спираль как целое может быть право- или левовинтовой независимо от того, обладают ли мономерные звенья хиральностью (см. стр. 79), и, значит, она оптически активна. Однако образец синтетического полимера, полученного из симметричных мономеров, оптически неактивен. Он содержит равное количество правых и левых спиралей — их рацемическую смесь.

Конформация стереорегулярной макромолекулы $(-\text{CH}_2-\text{CRR}'-)_n$ характеризуется двумя углами внутреннего вращения φ_1 и φ_2 , соответствующими поворотам вокруг связей

—CH₂—CRR'— и —CRR'—CH₂—. Спираль может быть представлена в виде $(\varphi_1, \varphi_2)_n$, причем $\varphi_1 \neq \varphi_2$; равенство $\varphi_1 = \varphi_2$ возможно лишь при нулевых значениях этих углов, т. е. для плоской *транс*-цепи. Если $(\varphi_1, \varphi_2)_n$ представляет собой правую спираль, то левая спираль (оптический антипод) выражается как $(-\varphi_2, \varphi_1)_n$. Подробный анализ этих соотношений приведен в [3]. Изотактические (см. стр. 119) полимеры (—CH₂—CHR—)_n в большинстве случаев кристаллизуются в виде спирали Z_1 , что соответствует $\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 120^\circ$, т. е. чередованию *транс*- и свернутых конфигураций ротамеров. Напротив, синдиотактические (см. стр. 119) полимеры кристаллизуются либо в виде плоских *транс*-цепей, либо в виде спирали с углами $\varphi_1 = \varphi'_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = \varphi'_2 = -120^\circ$ (полипропилен; в этих случаях конформация цепи характеризуется уже не двумя, а четырьмя углами поворота).

Плавление кристаллического спирального полимера есть поворотная изомеризация, переход спираль — клубок. Сходные процессы играют важную роль в молекулярной биофизике — в физике белков и нуклеиновых кислот (см. ниже гл. 4 и 8).

В работах [15, 16, 28, 29] были проведены расчеты энергии внутреннего вращения как функции углов φ_1 и φ_2 для ряда полимеров (ср. стр. 126). В настоящее время такого рода расчеты выполнены для множества важнейших синтетических полимеров (см. [3, 5]) и для биополимеров. Результаты, относящиеся к белковым цепям, рассмотрены в гл. 4.

Таким образом, представление о поворотной изомерии макромолекул обосновано результатами изучения кристаллических полимеров. В свою очередь эти результаты оказываются весьма важными для теоретического рассмотрения макромолекул в растворе.

Фиксация определенных поворотных изомеров для всех звеньев цепи в кристалле обеспечивает его *дальний порядок*: зная положения атомов в данном мономерном звене, мы знаем их для сколь угодно удаленных звеньев, так как расположения атомов строго периодически. Вместе с тем в кристалле имеется, конечно, и *ближний порядок* — определенное расположение соседних звеньев. При плавлении или растворении полимера дальний порядок исчезает, но есть весьма веские основания считать, что ближний порядок сохраняется. Это установлено для низкомолекулярных жидкостей, современная теория которых исходит из представлений об их квазикристаллическом строении, введенных Френкелем [24]. Сохранение ближнего порядка в макромолекулах следует из того, что кристаллические структуры полимеров соответствуют минимуму потенциальной энергии. Исходя из этих соображений, Птицын и Шаронов [30] предположили, что ближний одномерный порядок в свободной макромолекуле, образующей статистический клубок, аналогичен дальнему одномерному

порядку в кристалле. Высказанная ими идея получила полное подтверждение в расчетах конформаций — поверхностей $U(\varphi_1, \varphi_2)$ и т. п., а также в результатах спектроскопических и оптических исследований (см. [3]). Она легла в основу более точных расчетов физических свойств свободных макромолекул, исходящих из поворотной-изомерной теории.

Для цепей с симметричными привесками $(-\text{CH}_2-\text{CR}_2-)_n$ потенциальная энергия внутреннего вращения не зависит от того, происходят ли повороты вокруг единичных связей по часовой стрелке или против нее, т. е. $U(\varphi_1, \varphi_2) = U(-\varphi_1, -\varphi_2)$, где φ_1 — угол поворота вокруг связи $-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$ и φ_2 — вокруг связи $-\text{CR}_2-\text{CH}_2-$. Так как эти две связи одинаковы, то $U(\varphi_1, \varphi_2) = U(\varphi_2, \varphi_1) = U(-\varphi_2, -\varphi_1)$. Если в кристалле реализуется единственный ротамер (φ_1, φ_2) , то в растворе, наряду с ним, должны фигурировать ротамеры (φ_2, φ_1) , $(-\varphi_1, -\varphi_2)$, $(-\varphi_2, -\varphi_1)$ с той же энергией. Значения φ_1, φ_2 известны из рентгеноструктурных исследований. Следовательно, известен весь набор ротамеров и можно произвести расчет $\eta = \cos \varphi$. Для несимметричных изотактических полимеров кристаллическая конформация (φ_1, φ_2) дает для свободной макромолекулы (φ_1, φ_2) и $(-\varphi_2, -\varphi_1)$, для синдиотактических кристаллическая конформация $(\varphi_1, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_2)$ дает (φ_1, φ_1) и (φ_2, φ_2) . Таким образом, повороты в соседних звеньях цепи коррелированы друг с другом (имеется кооперативность, см. выше § 2.4) и средний квадрат длины цепи выражается формулой

$$\overline{h^2} = \exp(-\Delta U/kT) (\overline{h^2})_{\Delta U=0}, \quad (3,26)$$

где (в простейшем случае двух эквивалентных ротамеров)

$$\Delta U = U[(\varphi, \varphi), (\varphi, \varphi)] - U[(\varphi, \varphi), (-\varphi, -\varphi)].$$

Круглые скобки относятся к двум соседним мономерам цепи. Для цепей, кристаллизующихся в спиральной конформации, последовательность одинаковых ротамеров энергетически более выгодна, чем последовательность разных ротамеров. Иными словами, $\Delta U < 0$. Корреляция удлиняет цепь, делает ее более жесткой.

Величины ΔU можно найти теоретически. Для полиэтилена устойчивы конформации $(0^\circ, 0^\circ)$, т. е. *транс, транс* (*tt*); $(0^\circ, 120^\circ)$ и $(0^\circ, -120^\circ)$ (*ts*); $(120^\circ, 0^\circ)$, $(-120^\circ, 0^\circ)$ (*st*) и $(120^\circ, 120^\circ)$, $(-120^\circ, -120^\circ)$, т. е. (*ss*).

Конформации $(120^\circ, -120^\circ)$ и $(-120^\circ, 120^\circ)$, т. е. (*s⁺s⁻*) и (*s⁻s⁺*) энергетически невыгодны. В этом случае в конформациях (*ts*) и (*st*) фигурируют неэквивалентные ротамеры и расчет $\overline{h^2}$ с учетом корреляции несколько сложнее, чем по формуле (3,26). Значения ΔU для (*tt*) и (*st*) равны нулю,

для (ts) и (ss) 0,5 ккал/моль, для (s^+s^-) 2,3—2,7 ккал/моль. Получаем

$$\bar{h}^2 = 3,2\bar{h}_0^2 = 1,6Nl^2, \quad (3,27)$$

где \bar{h}_0^2 — величина \bar{h}^2 , вычисленная при $\Delta U = 0$. В отличие от (3,25), эта величина согласуется с опытом.

Для несимметричных цепей формула Ока (3,20) уже недействительна. Теория приводит к более сложным выражениям, содержащим наряду с $\cos \varphi$ еще и $\sin \varphi$. Если привески симметричны, то $\sin \varphi = 0$.

Поворотной-изомерная теория дает количественное истолкование физических характеристик макромолекул в растворе — размеров и формы клубков, дипольных моментов и оптических свойств. Теория хорошо согласуется с опытом [2, 3, 5]. Она раскрывает физический механизм растяжения полимеров — высокоэластичность каучука. При растяжении цепи происходит изменение набора ее конформаций. Механизм такого изменения — поворотная изомеризация. Поясним сказанное с помощью одномерной модели макромолекулы. Представим каждое звено стрелкой длиной l , которая может смотреть или вправо, или влево. Одному поворотному изомеру (обозначим его t) отвечают две соседние стрелки, смотрящие в одну сторону, другому (обозначим его s) — две соседние стрелки, смотрящие в разные стороны. Общая длина цепи выражается алгебраической суммой длин всех стрелок. На рис. 3.12, а изображена цепь, состоящая из

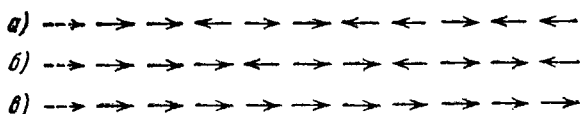


Рис. 3.12. Одномерная модель, иллюстрирующая растяжение цепи.

10 звеньев. Из них 5 смотрят вправо, 5 — влево; следовательно, общая длина цепи $h = 0$. В цепи пять t - и пять s -ротамеров (чтобы общее число ротамеров равнялось числу звеньев, т. е. 10, мы добавим еще «нулевое» звено, смотрящее вправо — оно показано пунктиром). Будем растягивать цепь силой, ориентирующей стрелки вправо. На рис. 3.12, б показано одно из вытянутых состояний цепи. Здесь длина цепи $h = (7-3)l = 4l$, а числа ротамеров остались прежними — их по пяти. Цепь удлинилась в результате перераспределения ротамеров без изменения их относительного содержания. Перераспределение описывается переходом $ttststsst \rightarrow tftsststs$. Оно не сопровождается изменением энергии, но энтропия меняется, убывая с увеличением упо-

рядоченности ротамеров. Однако путем простого перераспределения t - и s -ротамеров нельзя достичь полного растяжения цепи. Полностью растянутая цепь (рис. 3.12, σ) состоит из десяти t -ротамеров. В этом случае превращение сопровождается не только изменением энтропии, но и изменением внутренней энергии, так как $10E_t \neq 5E_t + 5E_s$.

Таким образом, теория дает молекулярное истолкование растяжению полимера и предсказывает, что выражение для высокоэластической деформации (3,16) не может быть вполне строгим. Наряду с «энтропийной» упругостью должна быть и «энергетическая», поскольку разность энергий ротамеров ΔE отлична от нуля. Иными словами, должна быть отличной от нуля и величина

$$f' = \left(\frac{\partial E}{\partial h} \right)_T,$$

причем f' зависит от ΔE [2, 3, 31]. Это предсказание теории подтверждено опытом. Исследования термомеханических свойств каучукоподобных полимеров, проведенные Флори и его сотрудниками на основе поворотной-изомерной теории, не только показали наличие энергетической упругости, но и позволили найти значения ΔE из опыта, оказавшиеся в хорошем согласии с теоретическими [3, 32]. Вместе с тем прямое исследование растяжения полимеров методом инфракрасной спектроскопии показало, что при растяжении действительно изменяется относительное содержание ротамеров [2, 3, 33—35].

§ 3.4. МАКРОМОЛЕКУЛА — КООПЕРАТИВНАЯ СИСТЕМА

Звенья в цепи взаимосвязаны, и поэтому макромолекула представляет собой кооперативную систему. Состояние данного звена зависит от состояний соседних звеньев. Учет взаимосвязи приводит к тому, что в выражении для потенциальной энергии содержатся члены, зависящие от конформаций, по крайней мере двух соседних звеньев

$$U(\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N) = \sum_{k=1}^N U(\Omega_{k-1}, \Omega_k), \quad (3,28)$$

где Ω_k — конформация k -го звена, представленная соответствующими углами поворотов.

Макромолекула — одномерная кооперативная система, в которой каждое звено имеет два соседних. Статистическое рассмотрение такой системы, вычисление для нее статистической суммы, несравненно проще, чем в случае двумерной и, тем более, трехмерной системы. Расчеты можно провести на основе одномерной модели Изинга (см. стр. 40). Статистическая сумма для