

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1996, том 38, № 4, с. 549–563

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ НА МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ “НАНОСТРУКТУРЫ И ЯВЛЕНИЯ САМОСБОРКИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 541.64.539.2

ИЕРАРХИЯ СТРУКТУР В НАУКЕ О ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ¹

© 1996 г. Э. Баэр, А. Хилтнер

Department of Macromolecular Science Case Western Reserve University
Cleveland, Ohio 44106, USA

Поступила в редакцию 25.07.95 г.

Исследователи, работающие в столь динамично развивающейся области, как наука о природных и синтетических полимерах, из-за использования относительно примитивных приборов и методов исследования пока не смогли решить всех проблем и загадок природы. Они сумели лишь заложить научные основы современного материаловедения, которые сегодня используются для создания новейших композитных материалов из полимерных систем. Задумав определение построению макромолекулярных соединений в биологии, ученые в настоящее время активно занимаются получением синтетических полимеров, используя структурный дизайн по аналогии и подобию природных материалов [1].

Основная цель настоящей работы – обобщить исследования в области архитектуры новых полимеров со сложной иерархией строения с множеством структурных подуровней, обладающих уникальными свойствами.

ИЕРАРХИЧЕСКИЕ УРОВНИ СТРУКТУРЫ И ИХ КОРРЕЛЯЦИЯ СО СВОЙСТВАМИ, ИСХОДЯ ИЗ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ, РАЗВИТЫХ ДЛЯ СОЕДИНИТЕЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ

Почти тридцать лет назад мы впервые заглянули в мир мягких соединительных тканей с целью изучения их структуры и свойств [2]. На начальном этапе использовали теоретические концепции и экспериментальные методики, разработанные главным образом для полимерной

физики, что заметно облегчало возможность анализа природных систем. Первый подход к установлению корреляции между структурой и свойствами был сделан для сухожилий [3], а вскоре для кишечной ткани [4] и ткани межпозвонкового диска [5]. Общим для всех подобных исследований была попытка найти ответ на вопрос – как работают эти сложные биокомпозитные структуры? Наградой исследованиям в этой области послужил существенный вклад в эволюцию нашего понимания законов природы.

Сухожилие

Природа стремится к оптимизации свойств биологических материалов и использованию единого набора основных первоэлементов при построении различных, предельно специфических конфигураций. В биологии нечего не делается просто так. Биокомпозиты обладают архитектурой, в точности соответствующей требуемому комплексу свойств данной системы.

Сухожилие, которое соединяет мышечную и костную ткани, является классическим примером системы со сложной иерархией. Высокие продольные механические свойства сухожилия есть результат наличия в системе фибрillлярных пачек коллагена, волокон протеина, ориентированных вдоль оси сухожилия. Ввиду того, что сухожилие подвергается почти исключительно одноосным растягивающим нагрузкам по всей длине, его строение идеально приспособлено выдерживать подобный тип деформации. На каждом уровне структуры материал одноосно-ориентирован, причем фибриллы имеют гофрированную волнобразную форму, что повышает их нелинейную

¹ Доклад на конференции “Наноструктуры и явления самосборки в полимерных системах” (Санкт-Петербург–Москва, 18–26 мая 1995 г.)

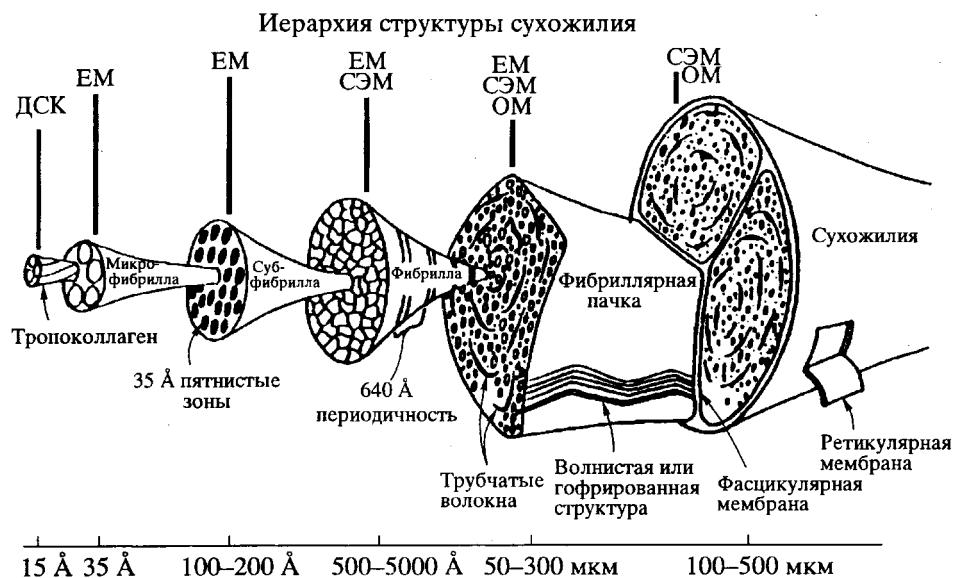


Рис. 1. Иерархия структуры сухожилия, демонстрирующая по крайней мере шесть уровней организации. В отсутствие приложенной нагрузки структура складывается.

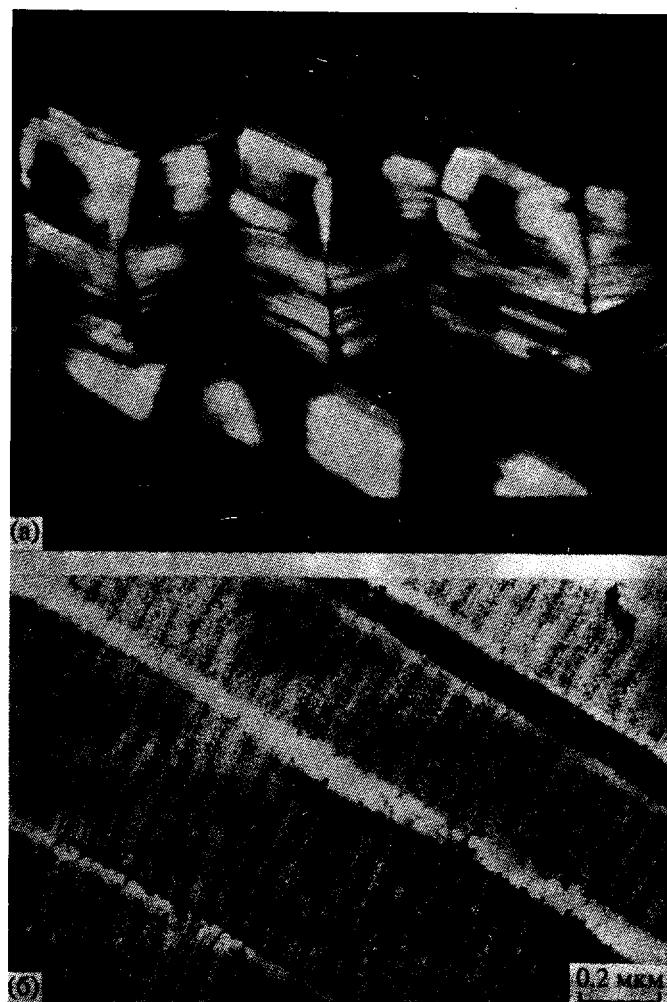


Рис. 2. а – Элемент сухожилия (снят в скрещенных поляроидах оптическим микроскопом), иллюстрирующий волнообразную, гофрированную структуру композита и ориентацию ее элементов. б – Электронная микрофотография сухожилия, демонстрирующая специфические связи между фибрillами и коллагеновым слоем в фибрillах.

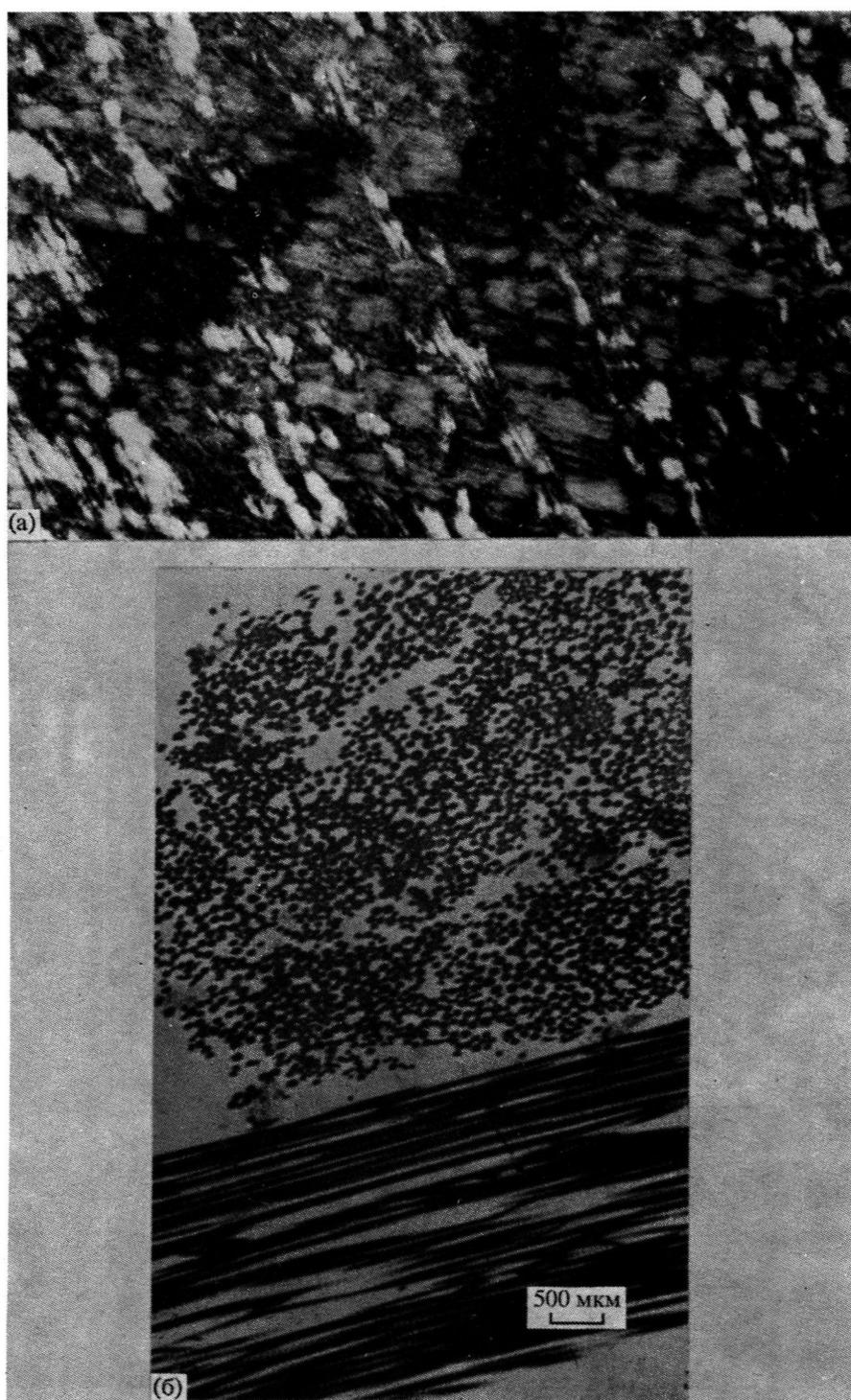


Рис. 3. а – Слизистый слой интенсина, демонстрирующий микрослоевую гофрированную структуру с двумерной ориентацией. б – Электронно-микроскопический снимок поперечного сечения слизистого слоя, показывающий однородно ориентированные фибрillы коллагена диаметром менее 0.1 мкм.

упругость. Сложная структура сухожилия обеспечивает также высокую ударную вязкость. При воздействии больших нагрузок индивидуальные элементы структуры действуют независимо от других. Таким образом, множество структурных элементов способно эффективно поглощать

энергию и защищать сухожилие в целом от катастрофических перегрузок и разрушений.

Рисунок 1 демонстрирует шесть дискретных уровней структурной организации сухожилия [6]. Подобное строение со сложной мультиуровневой иерархией структуры обеспечивает сухожилию

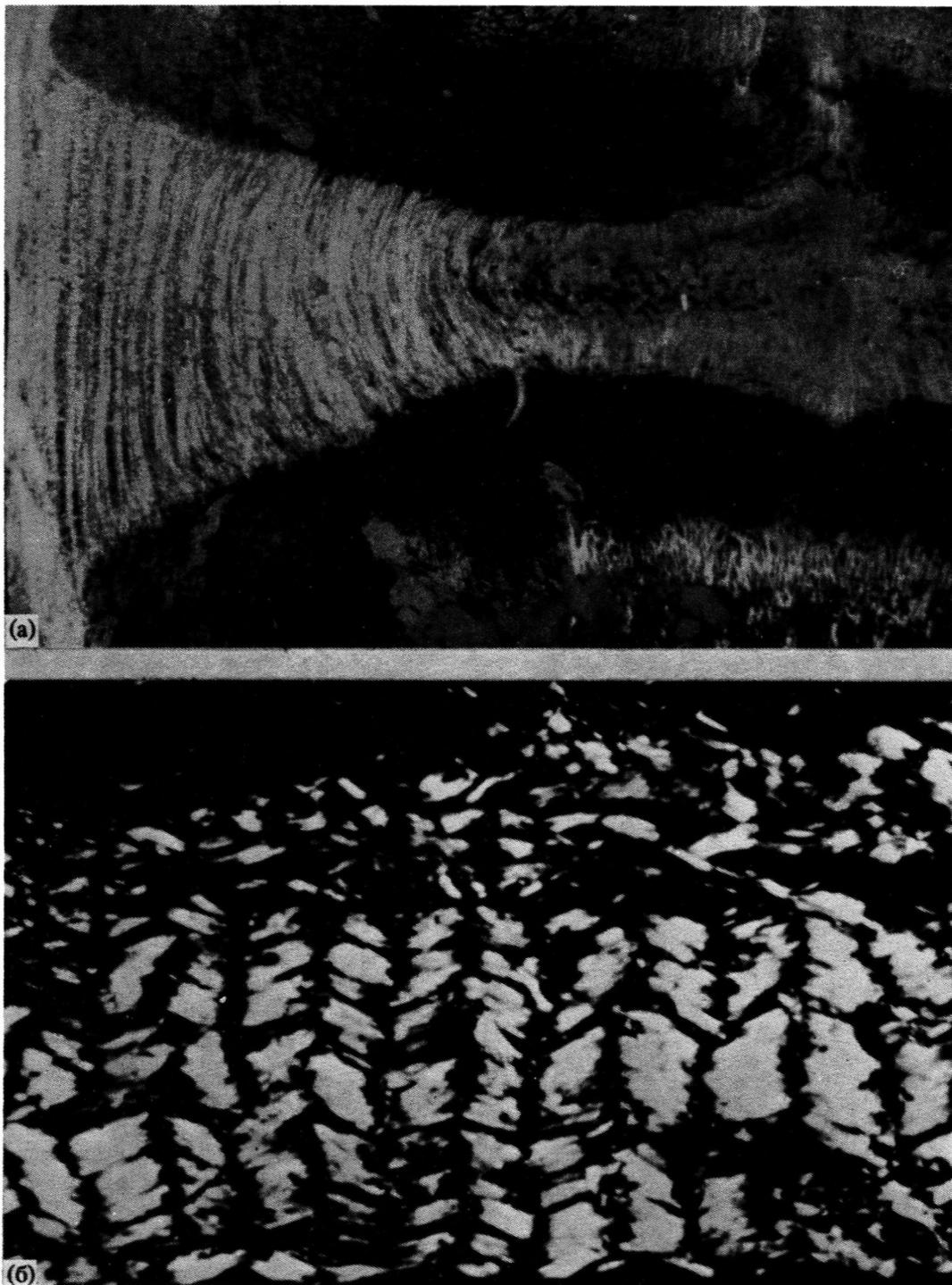


Рис. 4. а – Радиальный участок диска, на котором видны области зародышевой пульпы, хрящевые тарелки и кольччатые волокна (заметно изменение толщины ламелей от периферии к центру). б – Гофрообразные волокна коллагена в ламели с волнистой структурой, сходной со строением сухожилия и кишечной ткани.

высокую ударную вязкость, с одной стороны, и высокую эластичность, с другой. На рис. 2а показана волнообразная, почти гофрированная структура одного из подуровней строения сухожилия (фото получено методом оптической микроскопии в скрещенных поляризаторах). На рис. 2б можно видеть, что на данном структурном уровне коллагеновые фибриллы хорошо ориентированы и со-

единены между собой глико-протеин-муко-полисахаридными прослойками в специальных пятнистых зонах, ориентированных вдоль волокон.

Для лучшего понимания структуры биокомпозитов, авторы работы [1] сформулировали три правила для сложных макромолекулярных ансамблей.

Первое правило гласит, что структура композита построена по принципу дискретных уровней или масштабов. По современным наблюдениям минимальное число таких подуровней в биообъектах не бывает меньше четырех. Как установлено, все биокомпозитные системы имеют структурные подуровни молекулярного, наноскопического, микро- и макроскопического масштаба.

Второе правило утверждает, что различные структурные уровни поддерживаются в компактном виде благодаря специфическим взаимодействиям между компонентами. Какова бы ни была природа связей между элементами структуры, требуется достаточный уровень адгезии, чтобы обеспечить целостность всей системы, без которой композит не будет работать.

Третье правило указывает на то обстоятельство, что эти сильновзаимодействующие друг с другом структурные подуровни организованы в композитной системе сложной иерархии так, чтобы обеспечить широкий спектр функциональных потребностей, которые в ряде случаев должны быть адаптивными.

Кишечная ткань

Кишечные ткани обогащены коллагеном. Коллаген первого типа, локализованный преимущественно в субмукозном слое, плотно упакован в ориентированные микрослои (рис. 3а). Эти микрослои обладают планарной гофрированной структурой, сходной с аналогичной структурой сухожилия, и хорошо ориентированы в чередующихся вдоль двух направлений слоях [6]. Каждый слой содержит коллагеновые фибриллы менее 0.1 мкм в диаметре. На рис. 3б показано, что они характеризуются относительно однородным расположением по размерам. Очевидно, что подобная биаксиальная морфология придает повышенные анизотропные механические свойства, необходимые кишечной ткани для нормального функционирования.

Ткань межпозвонкового диска

Радиальное сечение межпозвонкового диска изображено на рис. 4а. Фотография демонстрирует зародышевую пульпу, хрящевые тарелки и кольчатые волокна, которые построены из многочисленных слоев. На рис. 4б представлена оптическая фотография в скрещенных поляроидах, на которой опять хорошо наблюдается волнистая гофрированная структура.

Модель организации структуры диска показана на рис. 5 [5]. Эта модель включает иерархические уровни структуры коллагена на различных масштабах. На передней части диска в кольчатых волокнах можно выделить периферийную и переходную области с различной толщиной ламелей.

Иерархия структуры межпозвоночного диска

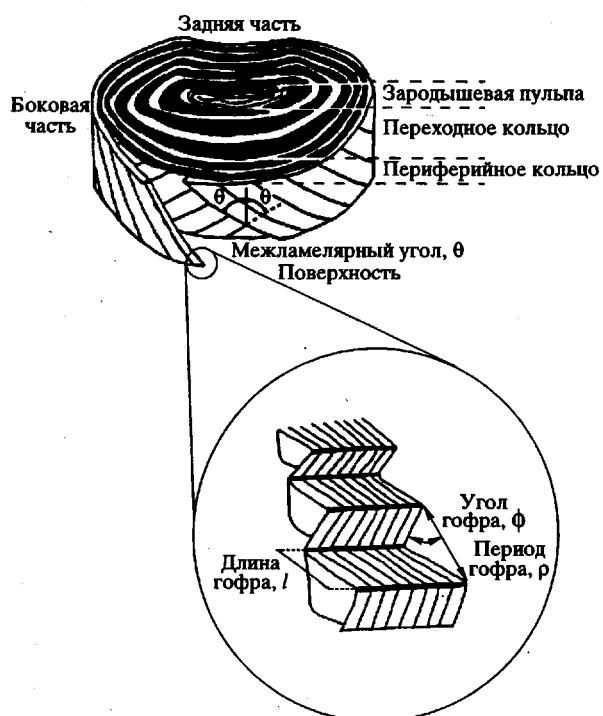


Рис. 5. Модель иерархии структуры межпозвонкового диска, демонстрирующая ламелярную структуру, ориентацию и гофроподобную морфологию в кольчатых волокнах.

Периферийная область состоит из ламелей размером 130 мкм, тогда как переходная область содержит аналогичные элементы структуры, но вдвое более тонкие. Обе области имеют отчетливые очертания. В боковой и задней частях диска толщина ламелей колеблется в широком интервале по глубине кольца, в результате чего периферийная и переходная зоны не могут быть различимы. Средняя толщина ламели больше в боковой и меньше в задней частях диска. Так как число ламелей одно и то же во всех местах, вариация толщины ламелей обусловлена тем обстоятельством, что кольца обладают наибольшей толщиной в переднем слое и наименьшей – в заднем.

Ламели, содержащие кольчатые волокна, являются непрерывными слоями, образующими цилиндрические стенки вокруг зародышевой пульпы. В каждом слое коллагеновые волокна уложены параллельно друг другу. В следующих один за другим слоях ориентация волокон чередуется по отношению к оси спинного хребта. В пределах каждой ламели коллагеновые волокна обладают волнообразной гофрированной формой, плоскость которой перпендикулярна плоскости ламели и наклонена по отношению к спинальной оси

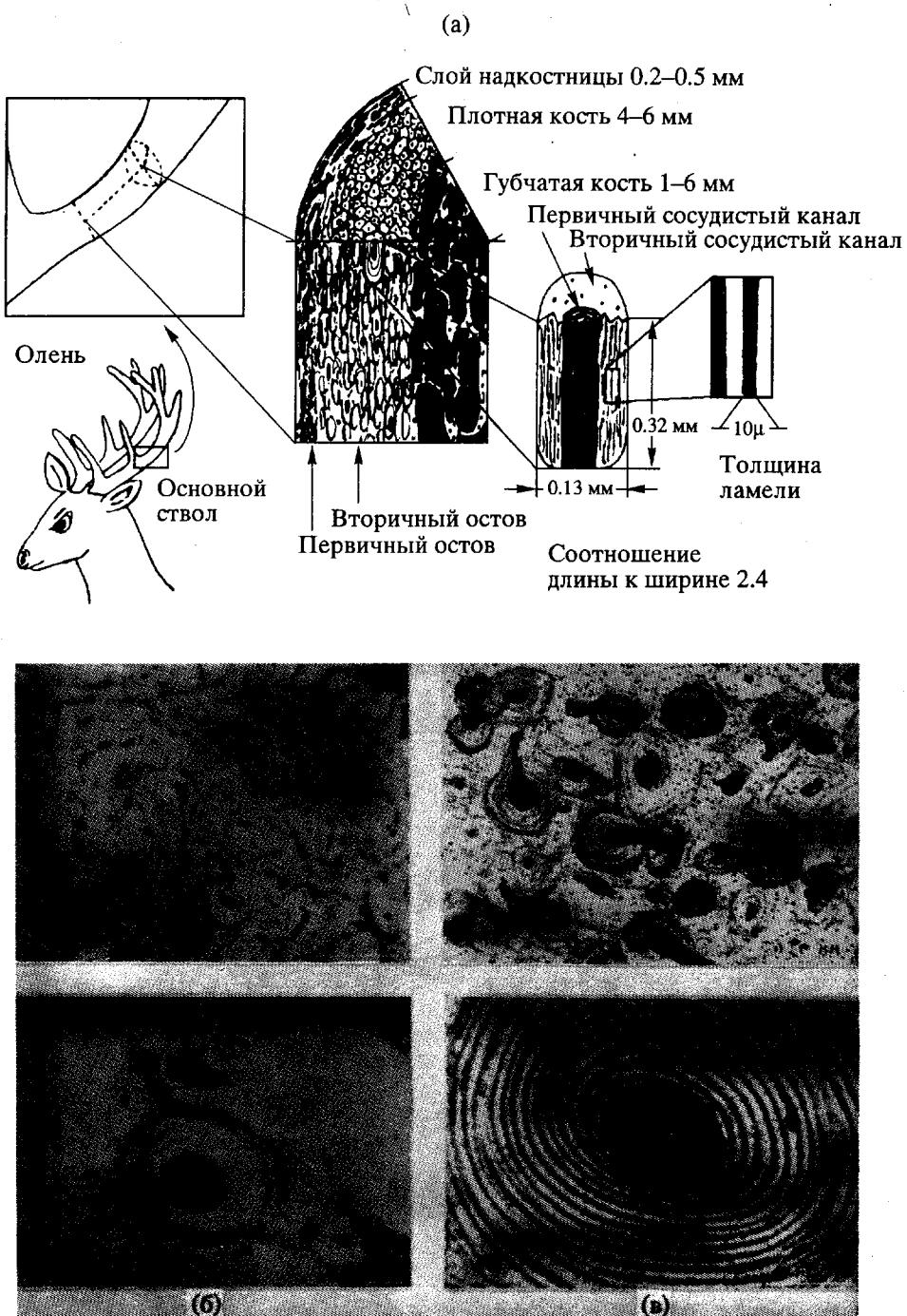


Рис. 6. а – Иерархия структуры оленевого рога, в которой особенно выражен градиент структуры. Остовы обладают кольчато-ламеллярной морфологией с чередующимися слоями коллагена и межколлагеновой прослойки. б, в – Сравнение структуры ламеллярных остовов человеческого бедра и рога северного оленя. В случае а, в котором рост ткани происходит медленнее, формируется более развитая слоевая морфология.

на межламеллярный угол. В пределах кольца имеется некоторый градиент геометрии гофра.

Важность подобного строения со сложной градиентной структурой легко понять при испытании межпозвоночного диска на механическое сжатие. В процессе такого вида деформации, как

оказалось, аксиальные нагрузки трансформируются в радиальные и тангенциальные. При этом коллагеновые волокна ориентируются в радиальном направлении, гофрированные образования распрямляются аналогично тому, как это наблюдается для сухожилия и кишечной ткани.

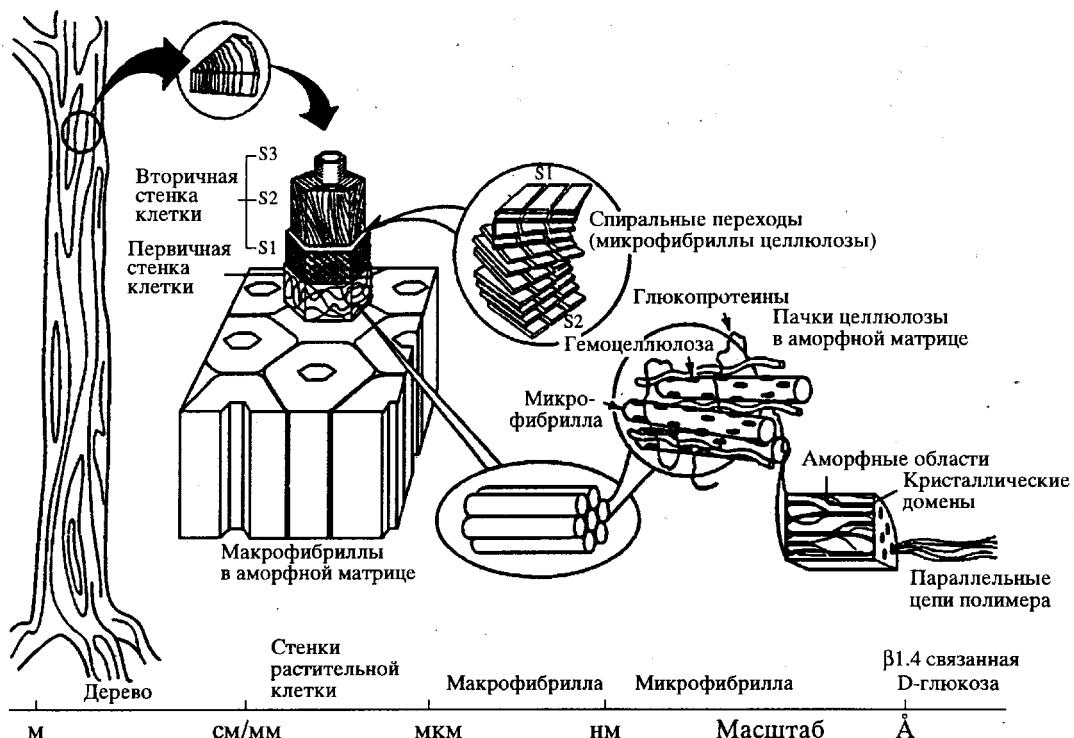


Рис. 7. Иерархия структуры целлюлозы в древесине (схема любезно предоставлена К. Капланом).

Иерархия структуры других биоматериалов

Структура биокомпозитов может быть понята только на основе “правил сложных макромолекулярных ансамблей”, перечисленных выше. Как показано на рис. 6а и 6б, скелетоподобные структуры содержат осты, имеющие ламелярную морфологию [7]. Эти слои состоят из чередующихся органических (коллаген) и неорганических ламелей. В настоящее время считается, что неорганические кристаллы растут по механизму эпигексиальной кристаллизации в определенных точках на тройной спирали коллагена, который в свою очередь обладает микрофибрillарной морфологией (рис. 1).

Иерархия структуры целлюлозы в древесине недавно была проанализирована Капланом с сотр. (рис. 7). Поражает сходство между структурой биокомпозитов растений и животных – масштаб, взаимосвязь, архитектура. Данная структура делает понятными высокоанизотропные свойства древесины, которая будучи гидратированной демонстрирует феноменальную изломостойкость [1]. Удельная прочность дерева в 4 раза больше соответствующей величины для малоуглеродистой стали. В частности, полезно заметить, что древесина большинства деревьев содержит концентрические слои роста клеток, чередующиеся по световым оттенкам в зависимости от возраста дерева.

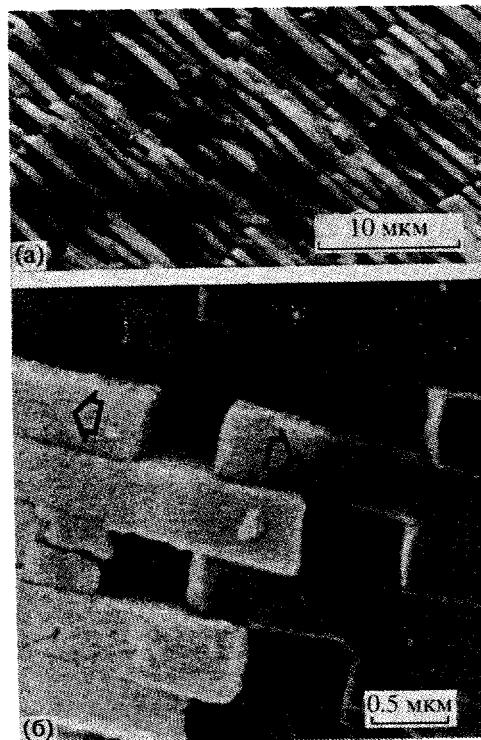


Рис. 8. Слоевая структура перламутра. Твердая фаза (карбонат кальция) плотно цементируется сложным органическим покрытием (снимки любезно предоставлены М. Сарикайя).



Рис. 9. Схематическое изображение течения двух различных полимеров через коэкструдирующую ячейку и пять фильтрных элементов, используемых для создания слоевого полимер-полимерного композита, содержащего до 64 чередующихся слоев.

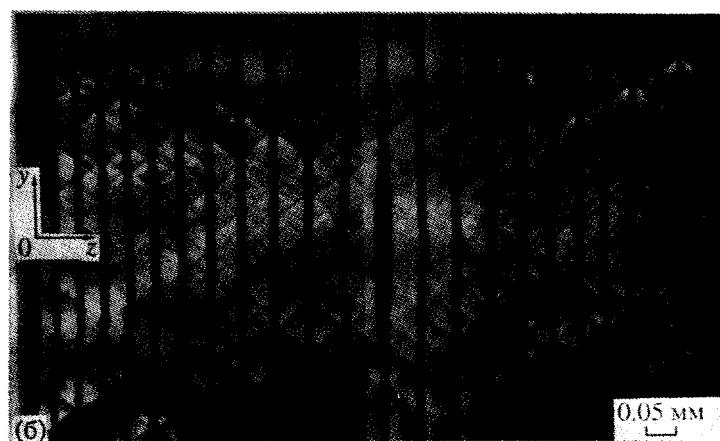
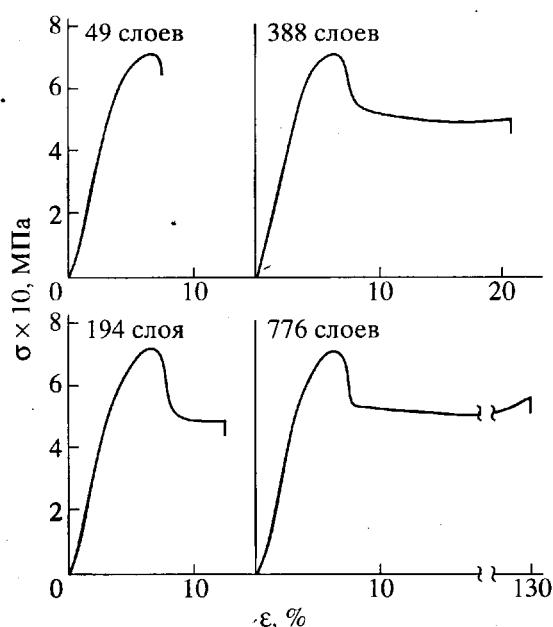


Рис. 10. а – Влияние толщины слоя на характер деформационной кривой в композитах ПК–ПСАН с микрослоевой структурой. б – Снимок напряженной зоны образца, полученного срезом на микротоме композита ПК–ПСАН с объемным соотношением компонентов 74/26. Расстояние между меткой и областью разрушения ~280 мкм.

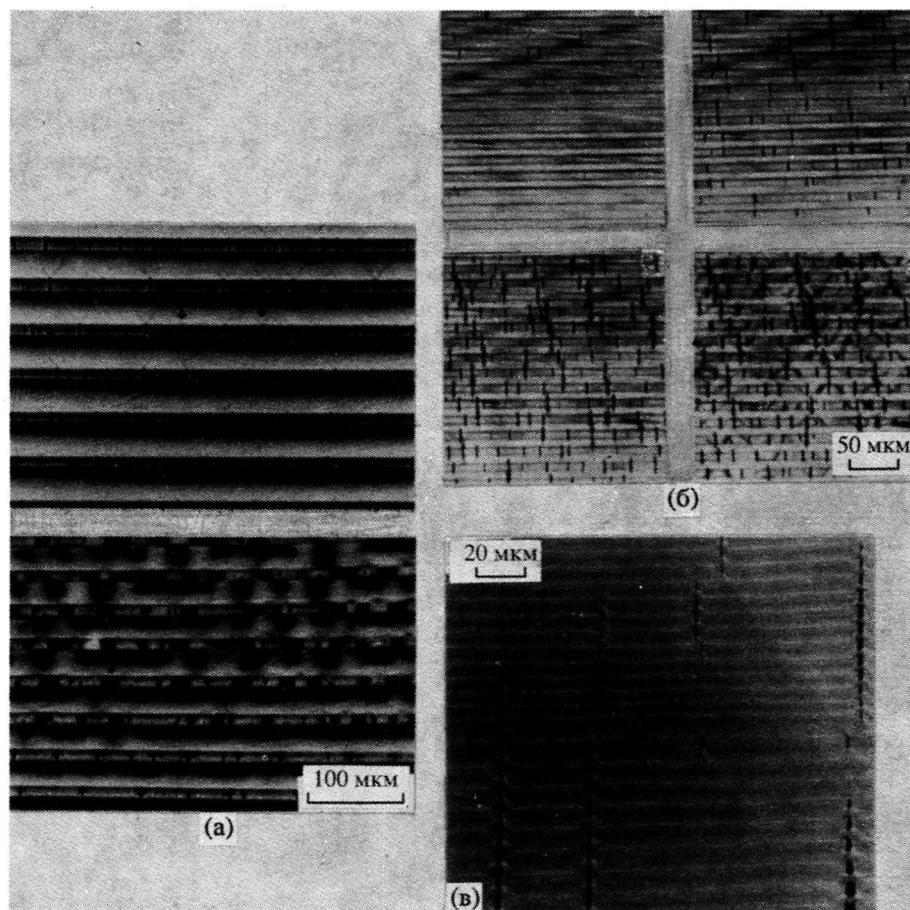


Рис. 11. а – Оптические микрофотоснимки, иллюстрирующие процесс деформации в ПК–ПСАН композите (29.0–16.0 мкм) со структурой до и после шейкообразования, демонстрирующие крейзы в ПСАН-слоях и полосы сброса в ПК. После шейкообразования развиваются большие пустоты в ПСАН-компоненте, приводящие в конечном счете к разрушению. б – Оптические снимки, иллюстрирующие процесс деформации в композите ПК–ПСАН (5.9–7.9 мкм) со слоевой структурой, демонстрирующие крейз-дублеты и формирование полос сброса в процессе образования в ПСАН-компоненте. в – Сканирующая электронная микрофотография структуры с длинными последовательностями крейзов в очень тонком образце ПК–ПСАН со слоевой структурой, демонстрирующая как протяженные длинные последовательности крейзов, так и протяженные полосы сброса.

Возможно, одной из наиболее сложных структур биокомпозитов обладает перламутровый слой раковины моллюска (жемчужносного). Этот слоистый композит, состоящий из слоев арагонита толщиной 150–500 нм, склеенных с прослойками из органического материала толщиной 20–200 нм (рис. 8), обладает феноменальной прочностью и твердостью, а также удивительно высокой изломостойкостью [1]. Наличие слоистых структур с микро- и наноразмерами – универсальное свойство построения живой материи. Этую важную особенность природных материалов необходимо непременно учитывать при создании композитов из синтетических полимеров.

СЛОЕВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ МИКРО- И НАНОУРОВНЕЙ

Известно довольно много синтетических систем с иерархической структурой, хотя большинство композитов, смесей или гетерофазных структур этого типа были получены случайно в процессе подходящих условий синтеза или переработки. Сегодня мы стремимся синтезировать макромолекулы сложного или, точнее, более изящного строения, способные распознавать друг друга, в надежде получить так называемые самонансамбли для создания новых и практически полезных материалов. Кроме того, появились методы синтеза новых макромолекул, а также способы переработки этих полимеров на микро- и

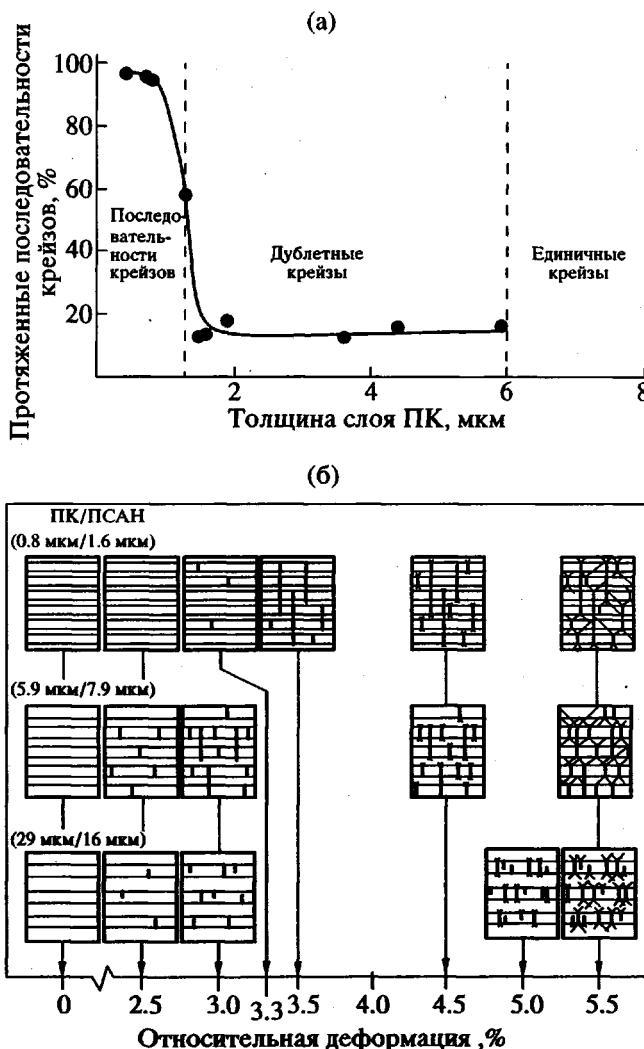


Рис. 12. а – Зависимость содержания длинных последовательностей крейзов от толщины слоя ПК. б – Сравнительная иллюстрация процессов крейзинга и развития полос сброса в композите ПК–ПСАН со слоевой структурой, демонстрирующая влияние толщины слоя и степени деформации.

наномасштабных уровнях, благодаря развитию ряда новых научных подходов.

В наших лабораториях мы разрабатываем методику коэкструзии с целью получения композитов со множественными слоями [8]. Эта технология очень перспективна, поскольку позволяет получать чередующиеся конфигурации весьма различающихся по свойствам материалов. Толщину слоя можно контролировать вплоть до науровня. Поскольку природа учит, что слои специфической архитектуры являются фундаментальными элементами структуры большинства соединительных тканей, данный принцип в настоящее время используют для получения биоподобных материалов.

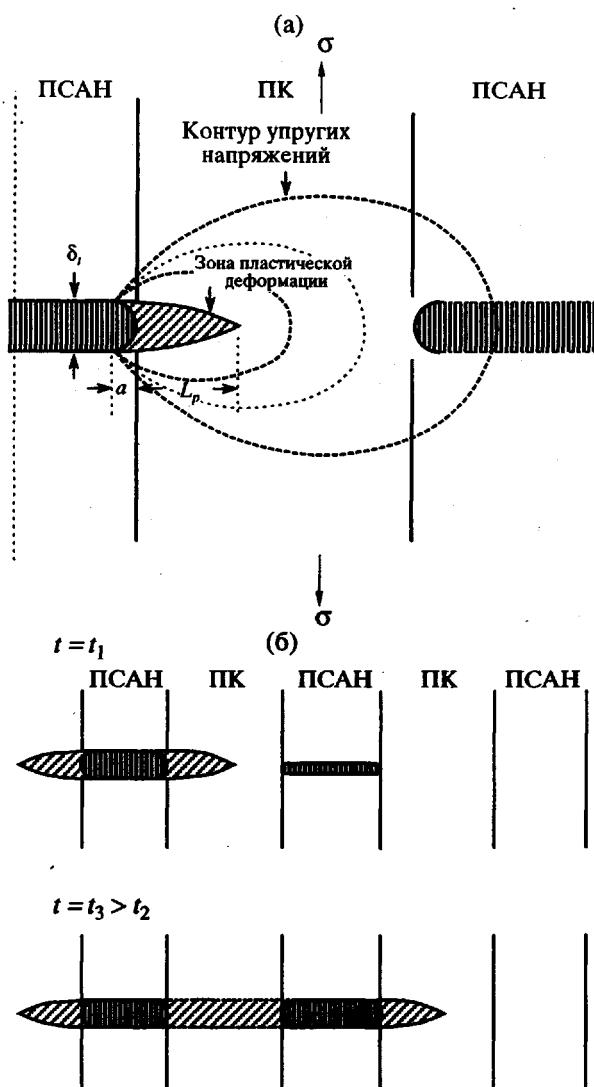


Рис. 13. а – Распределение концентрации напряжений в ПК в кончике крейза. б – Механизм формирования крейзовых дублетов.

Микрослои определенного масштаба

Как показано на рис. 9, микрослоевые пластины приготавливают посредством чередования восходящего и нисходящего потоков материала, предварительно нарезанного на куски и перемешанного в расплавленном состоянии. Мы провели обширное исследование системы поликарбонат/полистирол-акрилонитрил (ПСАН), в которой компонентами являются существенно различающиеся полимеры с хорошими адгезионными характеристиками. Влияние толщины слоя на механические свойства иллюстрирует рис. 10а. Когда слои обладают относительно большой толщиной (49 слоев), материал разрушается сразу после перехода через предел текучести, свидетельствуя о

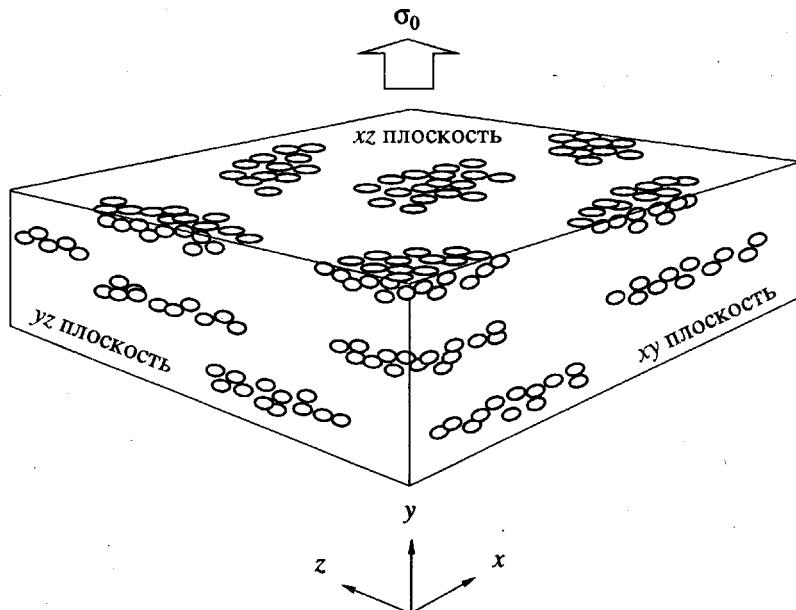
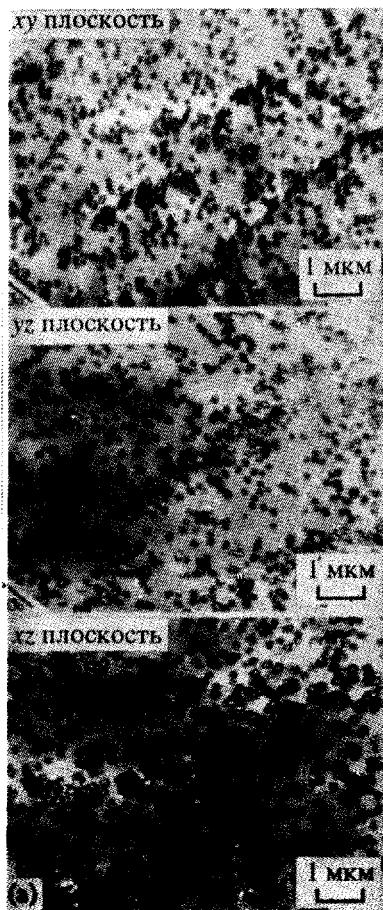


Рис. 14. Электронная микроскопия (а) и трехмерное изображение (б) последовательностей пустот в ПК, содержащем 10% эластомера.

том, что доминирующую роль в процессе играет более хрупкий ПСАН-компонент. Однако, когда слои становятся достаточно тонкими (776 слоев) система оказывается способной к значительному растяжению после образования шейки, указывая на то, что более пластичный ПК играет решающую роль в процессе. Причина такой трансформации процесса, определяемой только толщиной слоя, может быть найдена из анализа процессов микродеформации, контролирующих способность к растяжению. На рис. 10б, на котором представлен снимок поперечного сечения образца, срезанного на микротоме на самом кончике зоны разрушения, можно видеть двойственный характер морфологии, проявляющийся в наличии крейзинга и полос сброса в деформируемом материале.

Масштабный эффект или влияние толщины слоя на этот процесс показан на рис. 11. Суммарная толщина пластины остается постоянной, тогда как толщины слоев ПК и ПСАН варьируются посредством одновременного изменения числа слоев от 49 до 1857, а также объемного соотношения ПК : ПСАН. Фотографии получены в процессе деформации микрообразцов на предметном

столике оптического микроскопа. Были идентифицированы три различных типа крейзинга: единичные крейзы, расположенные случайным образом в слоях ПСАН; дублетные крейзы, состоящие из двух крейзов в соседних слоях ПСАН; ряды последовательных крейзов, состоящие из множества выстроенных крейзов в соседних слоях ПСАН.

Переход от монокрейзов к дублетам наблюдался, когда толщина микрослоев ПК уменьшалась до 6 мкм (рис. 12). Третий тип – протяженные крейзы – наблюдается, когда толщина становится менее 1.3 мкм. Было сделано заключение о том, что толщина слоев ПСАН не играет существенной роли при формировании крейзовых дублетов или протяженных последовательностей крейзов, возникновение которых зависит только от размеров ПК-слоев [8, 9].

Для различных типов крейзинга, возникающего в ПК-ПСАН-композитах со слоевой структурой при толщине слоя на уровне микронного масштаба, предложены соответствующие механизмы интерпретации наблюдаемых явлений. Установлено, что при достаточно малой толщине слоев ПК зона деформации, формирующаяся на

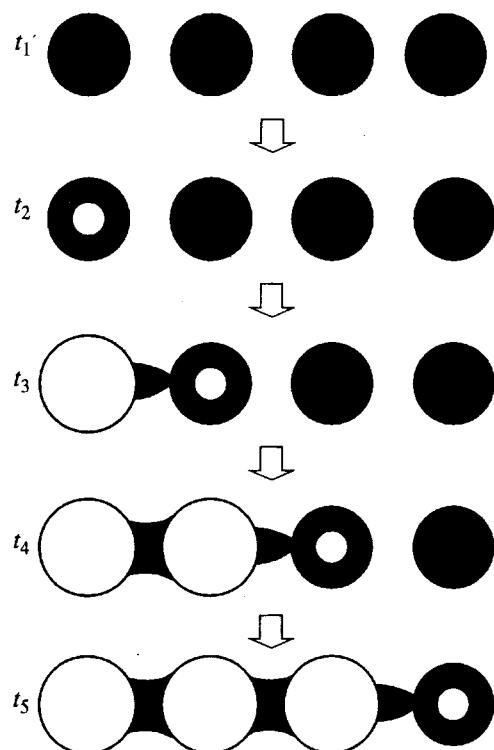


Рис. 15. Иллюстрация механизма роста последовательностей пустот.

конце крейза, может взаимодействовать с близлежащим слоем ПСАН (рис. 13а) [9]. При определении размеров вершины крейза в сканирующем электронном микроскопе было обнаружено, что раскрытие вершины крейза не зависит от толщины слоев ПСАН, т.е. от длины крейза в этих слоях. Следовательно, размер и форма образующейся области пластической деформации в слоях ПК также не зависят от толщины слоя. Подобные области, формирующиеся в ПК-слое, состоят из колинеарной зоны пластической деформации и пары микрополос сброса, которые растут под углом 45°. Если толщина ПК-слоя менее 6 мкм, концентрация упругих напряжений увеличивается, в результате чего повышается вероятность образования крейзинга в соседних слоях ПСАН, что в свою очередь приводит к рождению дублетов. Если толщина слоя ПК менее 1.3 мкм, длина колинеарной зоны пластической деформации оказывается сравнимой с толщиной этих слоев. Образование крейза в точке соприкосновения зоны пластической деформации с соседним слоем ПСАН ведет к формированию протяженных последовательностей крейзов в слоях ПСАН (рис. 13б). При более высоких деформациях микрополосы сброса "прорастают" через слой ПК и распространяются на несколько ближайших слоев ПК и ПСАН. Это приводит к изменению механизма деформации в слоях ПСАН от крейзинга к сдвиговому течению.

Микрослоевые структуры – принципиально одномерные системы. Однако специфика строения этих композитов учитывается и при создании трехмерных смесевых систем [10]. На рис. 14 приведены электронные микрофотографии, демонстрирующие каплеобразные полости в напряженной зоне образца, приготовленного смешением двух полимеров – ПК и каучука. Обнаружено, что в начале деформации в зонах шейки возникает лишь незначительная доля случайно расположенных в образце каплеобразных полостей, которые затем агрегируют в своеобразные домены. Процесс продолжается вплоть до момента, когда начинает превалировать механизм сдвигового течения матрицы, при котором происходит релаксация накопленных напряжений. Вдали от зоны шейки, где напряженное состояние реализуется в виде простого одноосного нагружения, домены выстраиваются в протяженные последовательности каплеобразных полостей.

Как показано на рис. 15, механизм кооперативного крейзинга, работающий в микрослоевом композите ПК–ПСАН, может трансформироваться в механизм кооперативной кавитации в случае композита на основе ПК, содержащего каучуковые включения в качестве второго компонента. Предполагается, что кооперативная кавитация осуществляется посредством соприкосновения пластической зоны деформации, формирующейся на экваторе каждой из взаимодействующих соседних частиц.

Приведенные примеры однозначно свидетельствуют о том, что варьируя толщину микрослоя или целенаправленно меняя микроструктуру системы, можно сделать относительно хрупкий полимерный композит пластичным и предотвратить разрушение материала за счет "включения" кооперативных микромеханических механизмов.

Эффекты границ раздела в микрослоях

Межграничные или межфазные явления постоянно изучаются в нашей лаборатории на нескольких системах. В частности, недавно исследована кинетика взаимодиффузии в полностью совместимой смеси KODAR–ПК. Методом коэкструзии два полимера были приготовлены по технологии получения микрослоистого композита, в котором чередовались 3713 слоев. Как и ожидалось, микроструктура такого материала после коэкструзии обладала большой поверхностью контакта при минимальном смешении компонентов. Сначала методом ДСК наблюдали две температуры стеклования, значения которых были промежуточными по сравнению с величинами для чистых компонентов [11]. При отжиге обе температуры сближались, что указывало на взаимопроникновение одного компонента в другой.

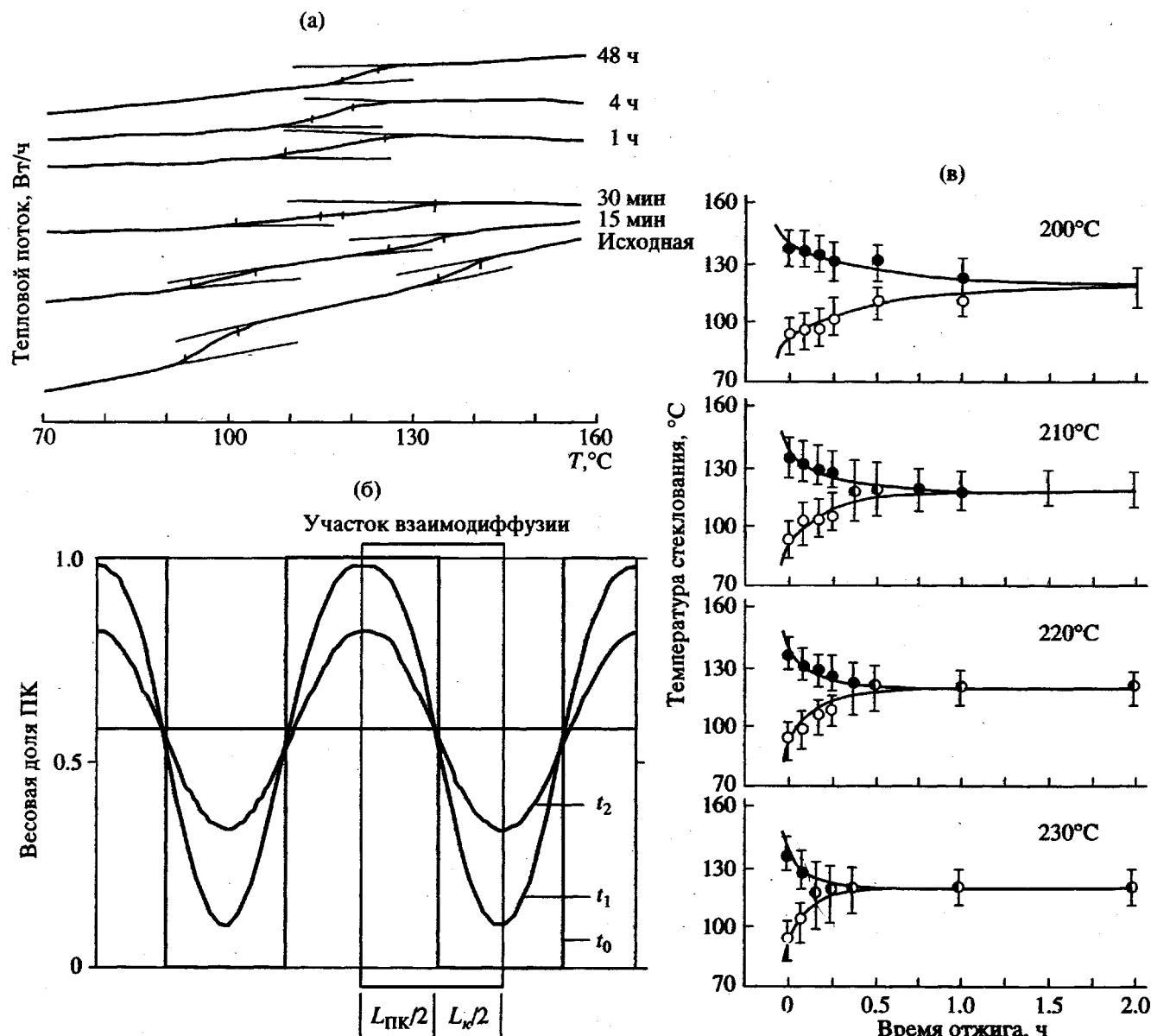


Рис. 16. а – ДСК-термограммы композита ПК–KODAR с мультислоевой структурой (657 слоев), отожженного при 200°C в течение различных промежутков времени. б – Профиль теоретически рассчитанных концентраций для различных интервалов времени. в – Корреляция между рассчитанными и наблюдаемыми величинами температур стеклования в зависимости от времени отжига.

После 2 ч отжига уже наблюдалась единая температура стеклования (рис. 16а).

Была развита соответствующая модель, основанная на законе Фика, связывающая коэффициент взаимодиффузии D с изменением температур стеклования компонентов (рис. 16б). Эта модель учитывала и такой параметр, как “эквивалентное” время пребывания с целью оценки диффузии во время коэкструзии. Не было необходимости рассматривать концентрационную зависимость D для удовлетворительного описания экспериментальных данных (рис. 16в). Для температурного интервала 200–230°C величина D варьировалась от 4×10^{-16} до $1.6 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$. Энер-

гия активации взаимодиффузии оказалась равной 95 кДж/моль.

Сейчас изучаются другие примеры смесей с относительно несовместимыми полимерными компонентами с целью выявления влияния толщины микрослоя на ухудшение или улучшение адгезии и когезии.

Регулирование кристаллической структуры в нанослоях

При коэкструзии ПЭВП, в процессе которой формируются ультратонкие пленки (nanoуровень), наблюдается уникальная морфология, ха-

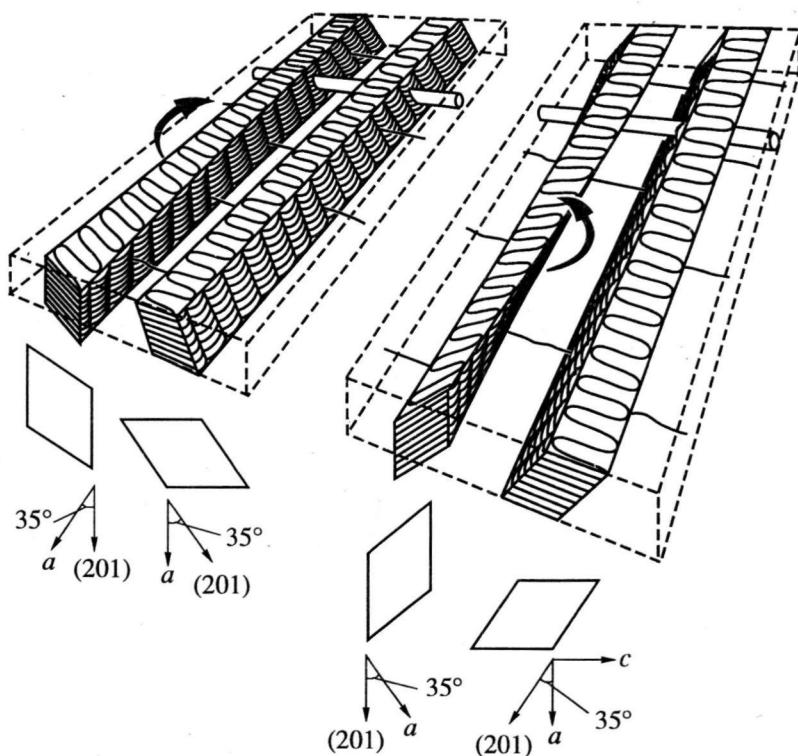


Рис. 17. Модель структуры ультратонких слоев ПЭ в композите ПЭ–ПС с нанометрическими слоями.

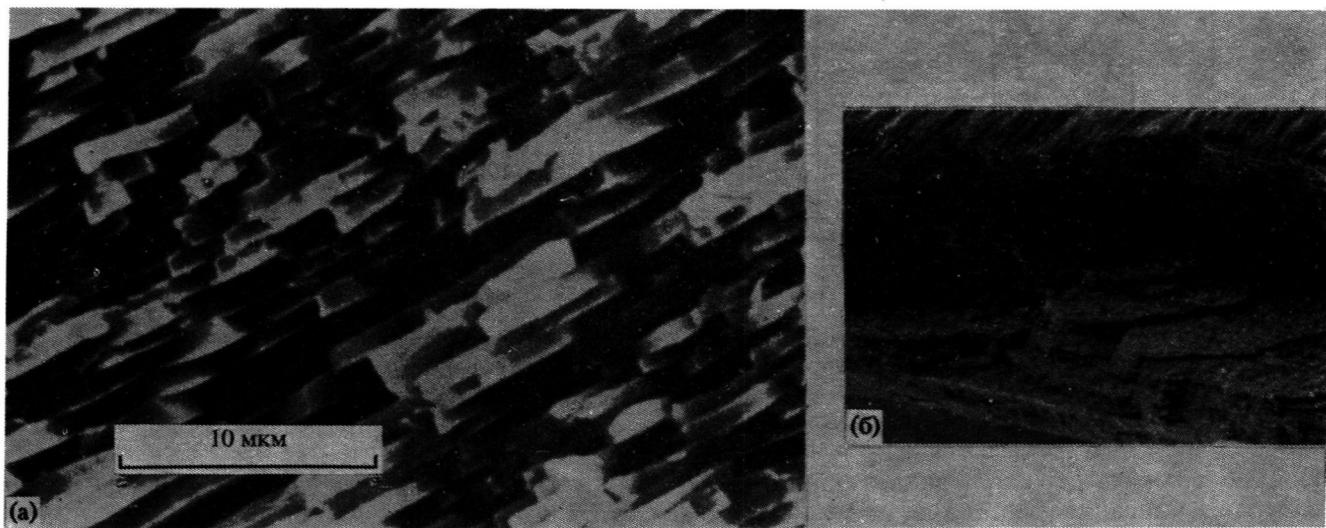


Рис. 18. а – Сканирующие электронно-микроскопические снимки поверхности разрушения перламутрового слоя раковины моллюска (снимки любезно предоставлены М. Сарикайя). б – Поверхность разрушения композита ПП–тальк (40%) с микрослоевой структурой.

рактер которой определяется тем обстоятельством, что толщина микрослоя в этом случае оказывается меньше, чем радиус инерции макромолекул из дальней области MMP [12]. Кристаллическую структуру “микрослоевого” и “нанослоевого” ПЭ изучали в пленках, полученных методом коэкструзии по принципу чередую-

щихся слоев из ПЭВП и ПС. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, малоуглового и большеуглового рентгеновского рассеяния ПЭ, в котором толщина слоя порядка нескольких микрометров, кристаллизуется обычным образом и обладает изотропной ламеллярной морфологией. В пленках наноуровня, в которых

толщина микрослоев (несколько десятков нанометров) оказывается одного порядка с размерами макромолекул, ламели при кристаллизации ориентируются, причем большая их ось направлена перпендикулярно оси экструзии, как это описано в литературе для так называемой роу-текстуры. Ламели частично повернуты относительно большой оси с преимущественным углом поворота поверхности ламели порядка $\pm 40^\circ$ по отношению к нормали (к поверхности слоя). Материал с такой морфологией обладает высокоанизотропными механическими свойствами. На рис. 17 показана иерархия структуры такой уникальной морфологии.

Свойства материалов со сложной иерархической структурой в значительной мере зависят от формирования границ раздела между элементами различного масштаба и содержания [1]. На рис. 18а показано, что перламутр раковины моллюска является слоевым композитом. Между толстыми слоями арагонита (карбонат кальция) наблюдаются прослойки ультратонких слоев сложного аминополисахарида, покрытых протеином. Аналогично выглядит слоевая структура талька в композиции полипропилен–наполнитель (рис. 18б).

Используя опыт структурирования биоматериалов в живой природе (масштаб, характер взаимодействия, архитектуру), можно создавать ма-

териалы нового поколения с уникальным спектром практически полезных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. "Hierarchical Structures in Biology as a Guide for New Materials Technology". NMAB-464. Washington D.C.: National Acad. Press, 1994.
2. Baer E., Hiltner A., Morgan R.J. Physics Today. 1992. P. 60.
3. Diamant J., Keller A., Baer E., Litt M., Arridge R.G.C. // Proc. Roy. Soc. London. B. 1979. V. 180. P. 293.
4. Orberg J., Baer E., Hiltner A. // Connective Tissue Res. 1983. V. 11. P. 297.
5. Cassidy J., Hiltner A., Baer E. // Connective Tissue Res. 1989. V. 23. P. 75.
6. Kastelic J., Baer E. 34th Symp. "The Mechanical Properties of Biological Materials" / Ed. by Vincent J.F.V., Currey J.D. 1980. P. 387.
7. Lizy F., Hiltner A., Baer E., Katz J., Meunier A. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. P. 329.
8. Haderski D., Sung K., Im J., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. P. 121.
9. Sung K., Haderski D., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. P. 147.
10. Cheng C., Hiltner A., Baer E., Soskey P., Mylonakis S. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 587.
11. Pollock G., Nazarenko S., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 53. P. 163.
12. Pan S., Im J., Hill M., Keller A., Hiltner A., Baer E. // J. Polym. Sci. 1990. V. 28. P. 1105.

Hierarchical Structures in Natural and Synthetic Polymer Science

Eric Baer and Anne Hiltner

*Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University
Cleveland, Ohio 44106, USA*