

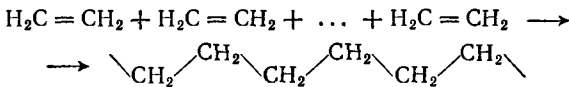
§ 3.1. ПОЛИМЕРНЫЕ ЦЕПИ

Специфические биологические и физические свойства белков и нуклеиновых кислот в значительной мере определяются их макромолекулярным строением. Длинные цепные молекулы во многом отличны от малых молекул. Тела, построенные из макромолекул, обладают особыми физическими свойствами.

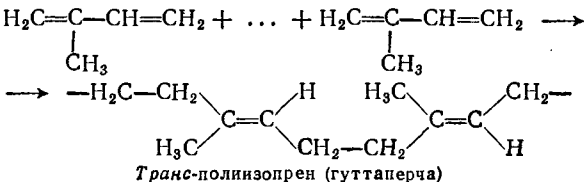
В последние десятилетия развита физика полимеров и физика макромолекул. Физика полимеров — область более широкая, так как она изучает не только изолированные макромолекулы, но и тела, построенные из них, — блочные полимеры. В настоящее время сформулированы теоретические основы физики полимеров. Направления ее дальнейшего развития — техника и биология. Техническая физика полимеров решает задачи, связанные с практическим применением физико-механических свойств полимерных материалов — каучуков, пластмасс, волокон. Макромолекулярная биофизика, также выросшая из физики полимеров, является основой молекулярной биофизики.

Общие закономерности, установленные для сравнительно простых макромолекул, получаемых синтетически, имеют фундаментальное значение и для гораздо более сложных биополимеров.

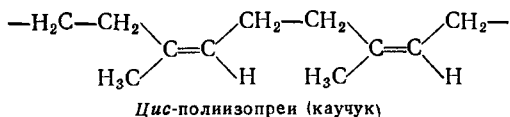
Синтетические макромолекулы получают в лабораторных и промышленных условиях путем *полимеризации* или *поликонденсации* мономеров. В первом случае объединение мономеров в полимерную цепь происходит в результате прямого их соединения друг с другом вследствие раскрытия двойных связей. Так, из этилена получается полиэтилен



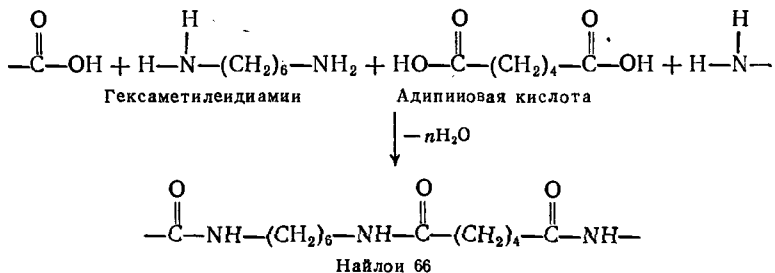
из изопрена — полиизопрен



ИЛИ



При поликонденсации (стр. 60, 86) соединение мономеров в цепь сопровождается освобождением молекулы некоторого вещества (часто воды), по одной молекуле на звено. Такова, например, поликонденсация диаминa с дикарбоновой кислотой



Линейные синтетические полимеры растворимы в различных растворителях и образуют истинные, а не коллоидные растворы. Это было впервые показано Штаудингером [1]. Изучение растворов полимеров дает сведения о структуре макромолекул.

Синтетические макромолекулы моделируют основную цепь белка или нуклеиновой кислоты. Макромолекула гомополимера не несет информации, не содержит «текста». Ее свойства моделируют лишь те свойства биологических макромолекул, которые не зависят от особенностей первичной структуры. Вместе с тем полимерная цепь имеет специфические возможности передачи информации об электронных и конформационных перестройках (см. § 3.5.).

Синтетические макромолекулы отличаются от белков и нуклеиновых кислот не только отсутствием первичной структуры. Синтетические полимеры гетерогенны, они состоят из неоднородных макромолекул. Приведенные формулы полимерных цепей идеализированы в том смысле, что реальные цепи зачастую содержат и другие группы, например, некоторые из атомов H в полиэтилене могут быть замещены на метильную группу CH₃ и т. п. Цепи могут быть разветвлены случайным образом. Любой образец синтетического полимера содержит смесь макромолекул различной длины. Соответственно молекулярный вес полимера является средним значением по всем полимер-гомологам. Напротив, все молекулы данного белка одинаковы, они имеют вполне определенный молекулярный вес, состав и первичную структуру.

Полимерная цепь характеризуется прежде всего своей конфигурацией — фиксированным расположением химических связей, которое может быть изменено только в результате разрыва связей. Так, *цис*- и *транс*-полиизопрен (см. выше) различаются именно конфигурациями. Полимерные цепи типа $-\text{CHR}-\text{CH}_2-$ (например, полистирол, в котором R — фенильная группа C_6H_5) могут существовать во множестве различных конфигураций. Каждая из групп может располагаться вправо или влево от основной цепи. Если число мономерных звеньев в цепи равно 1000, то число цепей с различными конфигурациями составит 2^{1000} и

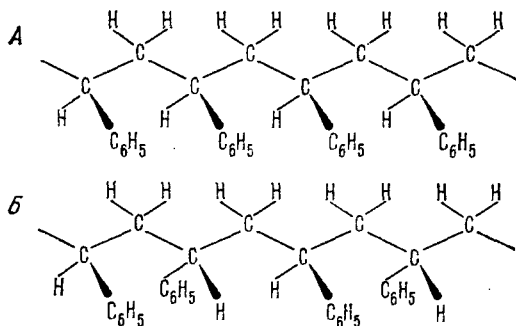


Рис. 3.1. Цепи изотактического (А) и синдиотактического (Б) полистирола.

будет, следовательно, значительно больше числа макромолекул в данном образце полимера. Иными словами, все макромолекулы в таком образце могут оказаться различными. Тем самым синтетические макромолекулярные вещества не подчиняются основному закону химии — закону постоянства состава и строения. Натта открыл способы получения стереорегулярных полимеров с более определенными конфигурациями мономерных звеньев. На рис. 3.1 показано строение цепей *изотактического* и *синдиотактического* полистирола. В первом случае все фенильные группы расположены по одну сторону основной цепи, во втором — поочередно справа и слева. Цепь с беспорядочным расположением групп R называется *атактической*.

Различие между оптическими антиподами для низко- и высокомолекулярных соединений является конфигурационным различием (см. стр. 79).

Специфика физических свойств макромолекул, отличие последних от малых молекул, определяется прежде всего большим числом однотипных звеньев, связанных в линейную цепь. Как правило, макромолекулы содержат единичные σ -связи $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$. В результате поворотов вокруг единичных связей

возникают различные конформации цепи (см. далее §§ 3.2—3.4). Важнейшее специфическое свойство полимерной цепи — ее конформационная лабильность, т. е. способность цепи фигурировать во множестве различных конформаций. Это свойство находит свое отражение в особенностях макроскопического поведения полимеров, например в высокоэластичности, присущей только полимерам (скажем, натуральному и синтетическому каучукам). Высокоэластичность — способность блочного полимера испытывать большие упругие деформации, достигающие сотен процентов, при малом модуле упругости. Каучук, подобно другим упругим телам, подчиняется при малых деформациях закону Гука

$$\sigma = \varepsilon \frac{L - L_0}{L_0}. \quad (3.1)$$

Здесь σ — напряжение, L и L_0 — длины растянутого и нерастянутого образцов соответственно, ε — модуль упругости. Для стали $\varepsilon \approx 20\,000$ кг/мм², для резин $\varepsilon \approx 0,02$ — $0,8$ кг/мм² (в зависимости от степени вулканизации каучука). Столь малым модулем упругости характеризуется идеальный газ. В самом деле, идеальный газ описывается уравнением состояния

$$pV = RT. \quad (3.2)$$

Сожмем газ при постоянной температуре, увеличив давление на dp . Объем уменьшится на dV . Из (3,2) следует

$$dp = -p \frac{dV}{V} = p \frac{L_0 - L}{L_0}, \quad (3.3)$$

где L_0 — начальное, L — конечное положение поршня. Это уравнение аналогично (3.1), роль модуля упругости ε играет давление p . Атмосферному давлению отвечает $\varepsilon = 1$ кг/см² = $0,01$ кг/мм² — величина того же порядка, что и у каучука. Идеальный газ нагревается при адиабатическом сжатии. Аналогичным образом резина нагревается при адиабатическом растяжении. Это означает, что в обоих случаях при деформации происходит уменьшение энтропии. Работа при растяжении каучука силой f на dL равна

$$f dL = dF = dE - T dS, \quad (3.4)$$

где F — свободная энергия, E — внутренняя энергия. Каучук практически несжимаем. Упругая сила при изотермическом растяжении каучука равна

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T. \quad (3.5)$$

Опыт показывает, что для каучука сила f пропорциональна T ,

причем прямая $f(T)$ проходит вблизи начала координат. Иными словами,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T \approx 0. \quad (3.6)$$

Подобно тому как внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема, внутренняя энергия каучука не зависит от длины. Возникновение упругой силы и в том, и в другом случае определяется изменением не внутренней энергии, а энтропии

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T. \quad (3.7)$$

В этом и состоит принципиальное отличие высокоэластичности полимера от упругости твердого тела (скажем, стальной пружины), определяемой изменением внутренней энергии.

Энтропийный характер упругости идеального газа означает, что при уменьшении объема газа возрастает число ударов молекул о стенки — упругая сила связана с тепловым движением молекул. Сжатие газа уменьшает его энтропию, так как газ переходит из более вероятного разреженного состояния в менее вероятное — сжатое. Очевидно, что сходный процесс происходит и в каучуке, т. е. каучук состоит из большого числа независимо перемещающихся элементов, и растяжение каучука означает переход от более вероятного их расположения к менее вероятному, т. е. уменьшение энтропии. Только в этом и заключается смысл аналогии между каучуком и идеальным газом.

Поведение полимера — каучука — в блоке объясняется свойствами макромолекулярных цепей, из которых он построен. Независимые движения элементов полимерной цепи определяются ее конформационной лабильностью. Иными словами, полимерная цепь обладает гибкостью. Гибкость полимерной цепи — ее важнейшее свойство в аспекте рассматриваемых здесь вопросов. При этом необходимо различать *термодинамическую* гибкость и *кинетическую* гибкость. Первая ответственна за равновесные свойства полимера, в частности за высокоэластичность каучука; она определяется числом конформаций цепи, обладающих одинаковыми или близкими энергиями. Кинетическая гибкость характеризует скорость конформационной перестройки цепи. Она определяется высотами энергетических барьеров, которые при этом необходимо преодолеть.

§ 3.2. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ

Классическая органическая химия предполагала, что вращение атомных групп вокруг единичных связей происходит совершенно свободно. Тем самым любые конформации, например этана, возникающие в результате внутренних поворотов, имеют