

ГИДРОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

IV. ДИФФУЗИЯ И СЕДИМЕНТАЦИЯ ПОЛУЖЕСТКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ¹

О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер

1. Введение

За последние годы все большее внимание привлекает исследование растворов макромолекул с полужесткой структурой, в особенности молекул биополимеров. В то же время теории свойств макромолекул в растворе разработаны применительно к весьма гибким цепям, моделируемым гауссовыми клубками. Это означает, что распределение расстояний между всеми рассеивающими центрами в теории рассеяния света или между всеми трущимися о растворитель химическими группами в теориях гидродинамических свойств предполагается гауссовым. Очевидно, что это предположение, строго говоря, неверно для любых макромолекул, но приводит к особенно большим погрешностям для цепей, жесткий участок которых содержит большое число мономерных единиц.

В настоящей работе предлагается теория константы поступательного трения полужестких макромолекул, определяющей их диффузию и седиментацию в растворе.

2. Константа поступательного трения полужесткой макромолекулы

Общее уравнение для константы поступательного трения макромолекул в растворе [1], применимое к цепям произвольного вида, имеет вид:

$$F = \frac{\xi n}{1 + \frac{\xi}{6\pi\eta_0 n} \sum_{p,t=1}^n \frac{1}{(1/r_{pt})}} , \quad (1)$$

где n — число мономерных единиц в цепи; ξ — константа трения мономерной единицы; η_0 — вязкость растворителя; r_{pt} — расстояние между p -той и t -той мономерными единицами, а усреднение производится по всем конформациям цепи.

Для описания конформационных свойств жесткой цепи воспользуемся моделью «чертвеобразной цепи» [2], для которой $\overline{r_{pt}^2} = 2a^2(x - 1 + e^{-x})$, где $x = |t - p|/b/a$, b — расстояние между соседними мономерными звеньями, а длина корреляции a характеризует жесткость цепи. Так как величина $(1/r_{pt}) \cdot \sqrt{\overline{r_{pt}^2}}$ не очень чувствительна к точному виду функции распределения $W(r_{pt})$, будем искать последнюю в виде нормированной линейной комбинации гауссовой и δ -функций, дающей правильные значения

¹ Сообщение III см. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 1, 966, 1959.

$\overline{r_{pt}^2}$ и $\overline{r_{pt}^4}$ (ср. [3]). Имеем:

$$\begin{aligned} W(r_{pt}) = & \frac{3}{2} \left[\frac{\overline{r_{pt}^4}}{(\overline{r_{pt}^2})^2} - 1 \right] 4\pi \left(\frac{3}{2\pi \overline{r_{pt}^2}} \right)^{3/2} e - \frac{3\overline{r_{pt}^2}}{2\overline{r_{pt}^2}} \overline{r_{pt}^2} + \\ & + \left[\frac{5}{2} - \frac{3}{2} \frac{\overline{r_{pt}^4}}{(\overline{r_{pt}^2})^2} \right] \delta(r_{pt} - \sqrt{\overline{r_{pt}^2}}), \end{aligned} \quad (2)$$

откуда, пользуясь уравнениями для $\overline{r_{pt}^2}$ и $\overline{r_{pt}^4}$ [4], получаем:

$$\left(\frac{1}{\overline{r_{pt}^2}} \right) = \frac{\psi(x)}{\sqrt{\overline{r_{pt}^2}}}, \quad (3)$$

где

$$\psi(x) = 0,4270 + 0,5730 \cdot \frac{45x^2 - 156x + 214 - 54(4+x)e^{-x} + 2e^{-3x}}{27(x-1+e^{-x})^2}, \quad (4)$$

Подставляя уравнение (3) в уравнение (1), получаем для коэффициентов диффузии и седиментации макромолекулы:

$$D = kTA/6\pi\eta_0n \text{ и } S = M_0(1 - \bar{v}\rho)A/6\pi\eta_0N_A,$$

где

$$A = \frac{1}{r_0} + \frac{8f(\lambda, n)}{\sqrt{3\pi}} \cdot \frac{n^{1/2}}{b\sqrt{\lambda}}, \quad (5)$$

Здесь \bar{v} — удельный объем полимера; ρ — плотность растворителя; M_0 — молекулярный вес мономерной единицы; N_A — число Авогадро; $\lambda = a/b$, $r_0 = \xi/6\pi\eta_0$ — гидродинамический радиус мономерного звена,

$$f(\lambda, n) = \frac{\sqrt{6\pi}}{8} \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda} n^{3/2}} \sum_{k=1}^{n-1} \frac{(n-k)\psi(k/\lambda)}{\sqrt{k/\lambda - 1 + e^{-k/\lambda}}}. \quad (6)$$

При $n \gg 1$ и любых (фиксированных) λ $f(\lambda, n) \rightarrow 1$, и формула (5) переходит в соответствующую формулу для гауссова клубка [5], т. е. величины Dn и S линейно зависят от \sqrt{n} , причем наклоны соответствующих прямых позволяют определить эффективную длину мономерной единицы $\sqrt{2\lambda} = (\bar{h}^2/n)^{1/2}$ (см. ниже), а отрезки, отсекаемые ими на оси ординат, — гидродинамический радиус мономерной единицы. Функция $f(\lambda, n)$ вычислена нами по формуле (6) путем численного суммирования при $k \leq 10$ и интегрирования при $k > 10$. Результаты вычислений представлены в таблице и иллюстрируются на рис. 1.

Значения функции $f(\lambda, n)$

λ	Значения n					λ	Значения n				
	5	10	100	1000	10000		5	10	100	1000	10000
0	0,52	0,66	0,89	0,97	0,99	20	2,00	2,14	1,58	1,17	1,05
1	0,58	0,69	0,93	0,98	1,00	50	3,13	3,34	2,39	1,46	1,14
5	1,04	1,13	1,05	1,01	1,00	100	4,12	4,70	3,35	1,84	1,25
10	1,43	1,54	1,27	1,07	1,02						

3. Обсуждение результатов

На рис. 1 видно, что для бесконечно гибкого клубка ($\lambda = 0$) $f(\lambda, n)$ заметно меньше единицы, если n не очень велико, т. е. конечность цепи понижает $f(\lambda, n)$. Полученный Кирквудом и Райзманом результат, со-

гласно которому $f(o, n) = 1$, объясняется тем, что эти авторы пренебрегли членами порядка $n^{-1/2}$ в выражении для $f(o, n)$.

При фиксированном n жесткость увеличивает $f(\lambda, n)$ по сравнению с единицей и при этом тем заметнее, чем короче (при данной жесткости) цепь, т. е. чем меньше величина $n/\lambda = L/a$, где $L = nb$ — полная контурная

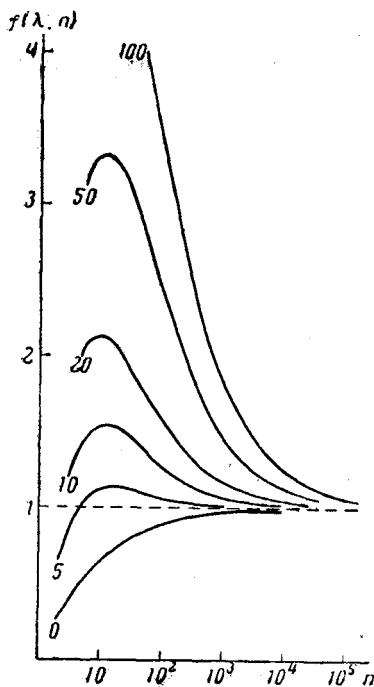


Рис. 1. Зависимость функции $f(\lambda, \tilde{n})$ от \tilde{n} .

Цифры при кривых означают λ

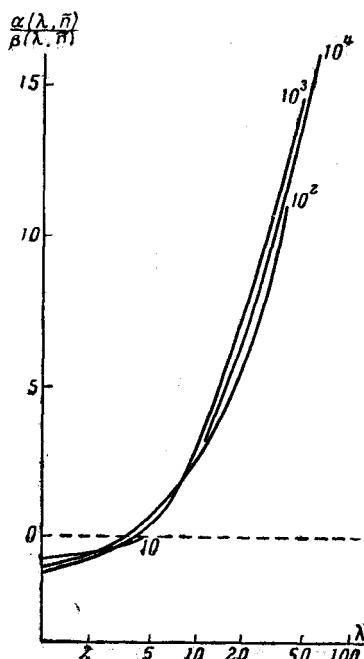


Рис. 2. Зависимость функции $\alpha(\lambda, \tilde{n})/\beta(\lambda, \tilde{n})$ от λ' .

Цифры при кривых означают \tilde{n}

длина цепи. Однако для очень коротких цепей это увеличение $f(\lambda, n)$ частично компенсируется или даже перекрывается уменьшением, связанным с конечностью цепи.

Из рис. 1 видно, что компенсация обоих факторов осуществляется при $\lambda \approx 4$, что соответствует жесткости большинства так называемых гибких полимеров¹, так что коэффициенты диффузии и седиментации в этом случае подчиняются уравнениям Кирквуда — Райзмана вплоть до очень низких n (~ 20). Этим объясняется, в частности, отмеченный в работе [7] факт, согласно которому при одинаковом числе статистических сегментов длинные молекулы целлюлозы подчиняются уравнению Кирквуда — Райзмана заметно хуже, чем короткие молекулы поливиниловых цепей.

В случае жестких полимеров, т. е. больших λ (и не очень больших n), зависимость величины A от $n^{1/2}$, строго говоря, не линейна, но в ограниченном интервале n $f(\lambda, n)n^{1/2} \approx \alpha(\lambda, \tilde{n}) + \beta(\lambda, \tilde{n})n^{1/2}$, где $\alpha(\lambda, \tilde{n}) = -2\tilde{n}^{3/2}(\partial f/\partial n)_{n=\tilde{n}}$ и $\beta(\lambda, \tilde{n}) = 2\tilde{n}(\partial f/\partial n)_{n=\tilde{n}} + f(\lambda, \tilde{n})$, откуда

$$A = \frac{1}{r_0^1} + \frac{8}{V3\pi} \cdot \frac{n^{1/2}}{b\sqrt{\lambda'}}. \quad (7)$$

¹ В самом деле, при $x \gg 1$ $\bar{h}^2 = 2b^2 \lambda n$, откуда для полимеров поливинилового ряда с тетраэдрическими валентными углами и $b = 2,52 \text{ \AA}$, $\lambda = 0,75 \bar{h}^2/h_{\text{св. враш.}}^2$. Экспериментальные значения $\bar{h}^2/h_{\text{св. враш.}}^2$ (см. их сводку, например, в [6]) показывают, что для этих полимеров $\lambda \approx 3-4$.

Величины r_0 и λ могут быть вычислены из r'_0 и λ' , определяемых экспериментально при помощи обычной процедуры [5], по уравнениям:

$$r_0 = \frac{1}{\frac{1}{r'_0} - \frac{8}{V8\pi} \cdot \frac{1}{b V \lambda'} \cdot \frac{\alpha(\lambda, \tilde{n})}{\beta(\lambda, \tilde{n})}} \quad (8)$$

$$\lambda = \lambda' \beta^2(\lambda, \tilde{n}).$$

Графики зависимости величин $\alpha(\lambda, \tilde{n})/\beta(\lambda, \tilde{n})$ и $\beta^2(\lambda, \tilde{n})$ от λ' при различных \tilde{n} приведены на рис. 2 и 3.

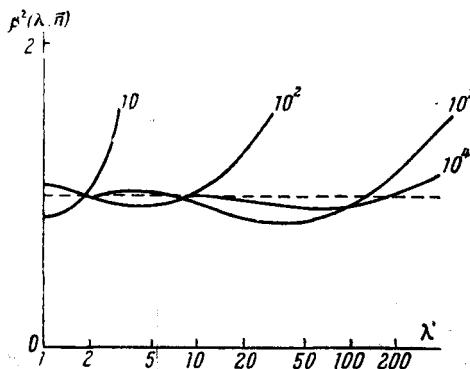


Рис. 3. Зависимость функции $\beta^2(\lambda, \tilde{n})$ от λ' .

Цифры при кривых означают \tilde{n}

Если же кривизна зависимости $f(\lambda, n)$ от n велика ($n \approx 10$), величины r_0 и λ следует определять, согласно уравнению (5), из зависимости A от $f(\lambda, n) n^{1/2} \approx f(\lambda', n) n^{1/2}$.

Отметим, что за отклонение величины

$$P = \frac{F}{(6\bar{R}^2)^{1/2} r_0} = \\ = \frac{P_0}{\left[f(\lambda, n) + \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \frac{b}{r_0} \sqrt{\frac{\lambda}{n}} \right] \left\{ 1 - \frac{3\lambda^2}{n^3} \left[\frac{n^2}{\lambda^2} - 2 \left(\frac{n}{\lambda} - 1 + e^{-n/\lambda} \right) \right] \right\}^{1/2}}, \quad (9)$$

где \bar{R}^2 средний квадрат радиуса инерции цепи, от ее предельного значения $P_0 = (3\pi)^{1/2} \cdot 2^{-1/2} = 5,11$ жесткость молекулы ответственна в большей степени; нежели ее гидродинамическая проницаемость для растворителя, см. рис. 4, где приведены значения P , вычисленные по формуле (9) и уравнению Кирквуда — Райзмана (т. е. по уравнению (9) при $f(\lambda, n) = 1$ и $\{\dots\} = 1$) при $r_0 = b/2$ ¹.

Сравнение с опытом

Рассмотрим литературные экспериментальные данные, относящиеся к заведомо жестким макромолекулам.

Данные работы [7] по седиментации и светорассеянию тринитроцеллюлозы с $M_0 = 286$ в этилацетате описываются уравнением $A = 1,28 \cdot 10^8 + 0,0623 \cdot 10^8 n^{1/2}$, из которого, положив $b = 5,15 \text{ \AA}$ [9], получаем $r'_0 = 0,78 \text{ \AA}$, $\lambda' = 64$ и (так как $\tilde{n} \approx 10^3$) $r_0 = 3,5 \text{ \AA}$, $\lambda = 55$, т. е. $a = 285 \text{ \AA}$.

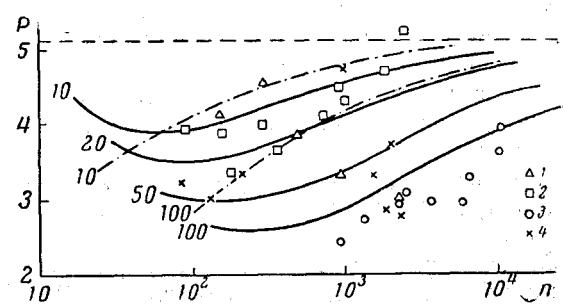
Данные работы [10] по диффузии и седиментации тринитроцеллюлозы с

¹ Уменьшение P с ростом n при малых n/λ отражает известную [8] зависимость $P \sim (\ln n)^{-1}$ для палкообразных молекул.

$M_0 = 294$ в ацетоне описываются уравнением $A = 1,28 \cdot 10^8 + 0,082 \cdot n^{1/2}$, из которого следует $r_0 = 0,78 \text{ \AA}$, $\lambda' = 37,6$ и ($\tilde{n} \approx 10^3$) $r_0 = 2,7 \text{ \AA}$, $\lambda = 31,6$, т. е. $a = 163 \text{ \AA}$. Таким образом, в обоих случаях учет жесткости молекулы позволяет получить разумные значения гидродинамического радиуса мономера. Однако обсуждавшееся в литературе (см.,

Рис. 4. Зависимость коэффициента P от n при $r_0 = b/2$:

— по теории авторов, — · · · — по теории Киркуда — Райзмана [5] (цифры при кривых означают λ); — · · · · — асимптотическое значение $P = P_0$. Экспериментальные точки: 1 — три-нитроцеллюлоза в этилацетате [7, 11]; 2 — три-нитроцеллюлоза в ацетоне [9, 11]; 3 — поли- β -винилнафталин в бензоле [21]; 4 — ДНК в водном $0,2M$ растворе NaCl [12—15] (в работах [7, 9] определялись только коэффициенты диффузии или седиментации, размеры молекул, определенные методом светорассеяния, взяты из работ [11] и [21])



например, [10]) расхождение между размерами молекул нитроцеллюлозы, определяемыми из поступательного трения и из светорассеяния, остается неустранимым: из светорассеяния следует для нитроцеллюлозы в ацетоне [11] и этилацетате [7] $a = 116$.

В работах [12—19] изучалась седиментация дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) различного происхождения в водном $0,2 M$ растворе NaCl (где полиэлектролитные эффекты малы), причем молекулярные веса образцов определялись одним из абсолютных методов. Приняв, что двойная спираль ДНК представляет собой плотно упакованную линейную последовательность бусинок, т. е. $b = 22 \text{ \AA}$ (толщина спирали), а $n = L/b$, получаем $r_0' = 5,5 \text{ \AA}$, $\lambda' = 13$ и ($\tilde{n} \approx 0,5 \cdot 10^3$) $r_0 = 15 \text{ \AA}$, $\lambda \approx \lambda'$. Значения гидродинамического радиуса бусинки (r_0 и r_0') согласуются в этом случае по порядку величины с ее геометрическими размерами. Отметим, что если принять в качестве мономерной единицы одну пару оснований, то получится бессмыленный результат ($r_0 < 0$). Это естественно, так как в двойной спирали ДНК число внутренних степеней свободы не совпадает с числом мономерных единиц (как это предполагалось при выводе уравнения (1)). Следует подчеркнуть, что если обработка экспериментальных данных по теории Киркуда — Райзмана сама по себе приводит к разумным значениям r_0' , т. е. к малым отрезкам, отсекаемым прямыми на оси ординат (см., например, [20]), использование предлагаемого в настоящей работе уточнения теории лишено смысла, так как величины отсекаемых отрезков в этих случаях порядка погрешности экстраполяции. Как мы видели выше, для нитроцеллюлозы и ДНК величины отрезков, отсекаемых прямыми Киркуда — Райзмана, значительно превышают погрешность экстраполяции.

Экспериментальные значения P для нитроцеллюлозы, ДНК и поли- β -винилнафталина ¹, нанесенные на рис. 4, лежат заметно ниже P_0 в качественном согласии с предлагаемой теорией (при разумных значениях r_0). Точного согласия ожидать нельзя, так как истинные значения r_0 , конечно, могут отличаться от $b/2$.

Изложенные выше результаты качественно должны быть применимы и в теории характеристической вязкости полужестких макромолекул. Отсюда следует, в частности, что низкие значения коэффициента Флори, наблюдавшиеся для производных целлюлозы (см., например, [7, 23]).

¹ Мы не определяли величин r_0 и λ для поли- β -винилнафталина, так как соответствующие экспериментальные данные относятся к хорошим растворителям и требуют специальной обработки [22].

и поли- β -винилнафталина [21], объясняются не только большой проницаемостью молекул для растворителя, но и их повышенной жесткостью.

Авторы благодарят С. И. Кленина, Ю. Я. Готлиба и А. М. Ельяшевича за дискуссию.

Выводы

1. Обычная теория константы поступательного трения макромолекул, предложенная Кирквудом и Райзманом, относится к абсолютно гибким молекулам, содержащим очень большое число мономерных единиц. В настоящей работе предложена теория, учитывающая жесткость и конечность реальных полимерных цепей. Теория основана на общей теории Кирквуда поступательного трения макромолекул и на модели червеобразной цепи.

2. Показано, что коэффициент Флори P у полужестких макромолекул, непроницаемых для растворителя, значительно меньше, чем $P_0 \approx 5,11$.

3. Для макромолекул, жесткий участок которых содержит около четырех мономерных единиц, зависимость константы седиментации и коэффициента диффузии, умноженного на молекулярный вес, от корня из молекулярного веса сохраняется линейной вплоть до очень низких степеней полимеризации (порядка двадцати), причем из наклона и начальной ординаты этой зависимости можно определить обычным методом Кирквуда — Райзмана правильные размеры макромолекулы и гидродинамический радиус мономера.

4. Для более жестких макромолекул эта процедура приводит к почти правильным значениям размеров макромолекулы, но сильно заниженным значениям гидродинамического радиуса мономера.

5. Предлагаемая в настоящей работе теория диффузии и седиментации жестких макромолекул, будучи применена к обработке литературных экспериментальных данных, относящихся к тринитротриацетилцеллюзое и к дезоксирибонуклеиновой кислоте, приводит к разумным значениям гидродинамического радиуса мономера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

- J. G. Kirkwood, J. Polymer Sci., 12, 1, 1954.
- O. Kratky, G. Porod, Recueil trav. chim., Pay-Bas, 68, 1106, 1949.
- G. Porod, J. Polymer Sci., 10, 157, 1953.
- J. Hermans, R. Ullman, Physica, 18, 951, 1952.
- J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
- O. B. Ptiцын, Успехи физ. наук, 69, 371, 1959.
- M. L. Hunt, S. Newman, H. A. Scheraga, P. J. Flory, J. Phys. Chem., 60, 1278, 1956.
- J. Riseman, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 18, 512, 1950.
- K. Meyer, L. Misch, Helv. chim. acta, 20, 232, 1940.
- G. Meyerhoff, J. Polymer Sci., 29, 399, 1958.
- A. Münter, H. Dieder, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Kurzmitteilungen, Sektion II, Vortrag IIA2, Verlag Chemie, 1959.
- P. Doty, B. Bunge-McGill, S. A. Rice, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 44, 432, 1958.
- K. V. Shooter, J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc., 52, 734, 1956.
- S. A. Rice, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3937, 1957.
- E. P. Geiduschek, A. Holtzer, Advances in Biological and Medical Physics, 6, 431, 1958.
- Y. Kawade, J. Watanabe, Biochim. et biophys. acta, 19, 513, 1956.
- K. Iso, J. Watanabe, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 78, 1268, 1957.
- L. F. Cavalieri, B. H. Rosenberg, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5136, 1959.
- J. Eigner, Thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 1960.
- G. Meyerhoff, Z. phys. Chem., 4, 335, 1955.
- B. K. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., 1, 1580, 1959.
- C. Н. Кленин, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 912, 1961.
- J. M. G. Cowie, Makromolek. Chem., 42, 230, 1961.

**HYDRODYNAMICS OF POLYMER SOLUTIONS. IV. DIFFUSION
AND SEDIMENTATION OF SEMIRIGID MACROMOLECULES****O. B. Ptitsyn, Yu. Ye. Eizner****S u m m a r y**

The translational friction constant of partially coiled macromolecules has been calculated with the aid of the worm-like chain model. It has been shown that for macromolecules the correlation length of which contains about four monomer units the linear dependence of the reciprocal friction coefficient upon the square root of the molecular weight holds up to a degree of polymerization of the order of 20, the slope and initial ordinate of this relation yielding correct values for the sizes of the macromolecules and for the hydrodynamic radius of the monomers in conformity with the Kirkwood — Raisman theory. The application of the Kirkwood—Raisman treatment to data on the diffusion and sedimentation of more rigid macromolecules yields values for the sizes of the macromolecules that do not deviate much from the correct ones, but leads to anomalously low values for the hydrodynamic radii of the monomers. On the basis of the theory developed in the present work a method has been proposed for determining the correct values of the sizes of rigid macromolecules and of the hydrodynamic radius of their monomers from diffusion and sedimentation data. The procedure led to reasonable hydrodynamic radius of the monomer when applied to reported experimental data on trinitrocellulose and deoxyribonucleic acid. It has been shown that the Flory coefficient for rigid macromolecules impermeable to the solvent is much less than $P_0 \approx 5.11$.