

УДК 678.01 : 53 + 678.675

**ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И ОПТИЧЕСКАЯ
АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА
В РАСТВОРАХ**

***В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Е. И. Рюмцев,
Г. И. Охрименко***

В работе [1] методами диффузии, седиментации и вискозиметрии исследовались гидродинамические свойства молекул ряда фракций поли- γ -бензил-L-глутамата (П- γ -БГ) в растворах. Полученные данные были использованы для характеристики спиральной структуры и оценки гибкости макромолекуларных цепей. В настоящей работе те же задачи решаются путем изучения двойного лучепреломления в потоке. Этот метод, в принципе, может дать более богатую информацию о геометрических и структурных характеристиках макромолекул, нежели чисто гидродинамические методы, поскольку двойное лучепреломление в потоке определяется не только гидродинамическими, но и оптическими свойствами растворенных молекул.

Методика

Для динамооптических измерений была использована аппаратура, применявшаяся в предыдущей работе [2]. Динамооптиметром служил прибор с внешним ротором высотой 10 см [3]; использованная оптическая схема описана ранее [4]. Исследовали те же фракции П- γ -БГ, которые были изучены в работе [1]. В качестве растворителя применяли дихлорэтан с добавкой 1% диметилформамида для устранения возможной ассоциации молекул в растворе [5]. При температуре 21°, при которой производили измерения, растворитель имел вязкость $\eta_0 = 0,825 \cdot 10^{-2}$, показатель преломления $n_s = 1,447$.

Экспериментальные данные

Для растворов всех изученных фракций двойное лучепреломление Δn положительно и в исследованном интервале напряжений сдвига $g(\eta - \eta_0)$ (где η — вязкость раствора) пропорционально градиенту скорости потока g . На рис. 1 представлена зависимость величины $\Delta n / [g(\eta - \eta_0)]$ от концентрации c для растворов фракций П- γ -БГ разного молекулярного веса. Так же как в случае гибких цепных молекул [6, 16], для растворов одного и того же образца П- γ -БГ, различающихся концентрациями, анизотропия Δn пропорциональна эффективному напряжению сдвига $g(\eta - \eta_0)$. Поэтому при изменении концентрации отношение $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ остается постоянным [2] и практически равным величине $\Delta n / [g(\eta - \eta_0)]_{g \rightarrow 0; c \rightarrow 0} \equiv [n] / [\eta]$ [7], где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, а $[n]$ — характеристическая величина двойного лучепреломления раствора, определяемая выражением $[n] = (\Delta n / g\eta_0)_{g \rightarrow 0; c \rightarrow 0}$. Однако, как показывает рис. 1, в отличие от клубковых цепных молекул, для П- γ -БГ отношение $[\eta] / [\eta]$ различно для различных фракций: оно увеличивается с ростом их молеку-

лярного веса. Соответствующие значения $[n] / [\eta]$ приведены в 3-й графе таблицы. Угол ориентации χ для низкомолекулярных фракций в исследованном интервале изменения g практически не отличается от 45° . Для

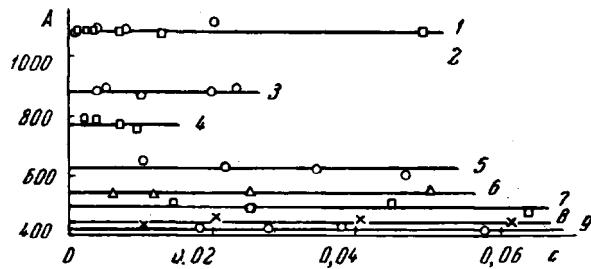


Рис. 1. Зависимость величины $(\Delta n / g(\eta - \eta_0)) \cdot 10^{10}$ (A) от концентрации раствора для фракций П- γ -БГ в дихлорэтане + 1% диметилформамида:

1 — $M = 3,34 \cdot 10^5$; 2 — $M = 3,17 \cdot 10^5$; 3 — $M = 1,37 \cdot 10^5$;
4 — $M = 1,17 \cdot 10^5$; 5 — $M = 0,912 \cdot 10^5$; 6 — $M = 0,87 \cdot 10^5$;
7 — $M = 0,6 \cdot 10^5$; 8 — $M = 0,6 \cdot 10^5$; 9 — $M = 0,58 \cdot 10^5$

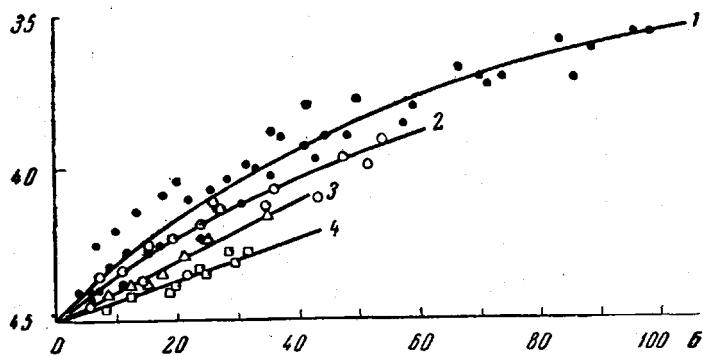


Рис. 2. Зависимость угла ориентации χ от параметра $[g(\eta - \eta_0) / c] \cdot 10^2$ (B) для фракций П- γ -БГ:

1 — $M = 3,17 \cdot 10^5$; 2 — $M = 2,18 \cdot 10^5$; 3 — $M = 1,37 \cdot 10^5$; 4 — $M = 0,87 \cdot 10^5$

фракций с молекулярным весом $M \geq 0,8 \cdot 10^5$ было обнаружено уменьшение χ с увеличением g и c . На рис. 2 представлена зависимость $\chi = 45^\circ$ — ϕ от параметра $g(\eta - \eta_0) / c$ для растворов некоторых фракций. Для каждой фракции точки, соответствующие различным концентрациям, группируются около одной кривой [7], начальный наклон которой дает

**Некоторые оптические и гидродинамические характеристики фракций П- γ -БГ
в дихлорэтане + 1% диметилформамида**

Фракция, №	$M \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$[\frac{n}{\eta}] \cdot 10^{10}$	$[\frac{\phi}{g}] \cdot 10^4$, рад·сек	D_r , сек $^{-1}$	$(\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{10^{26} \text{ см}^3}) \cdot$	$(g_1 - g_2) \cdot$ 10^3 см^3
2	3,34	6,7	1095	1,4	590	13700	3,3
3	3,17	6,0	1095	1,2	720	13700	3,2
4	2,18	3,5	1020	0,5	1580	12740	4,2
5	1,83	3,4	960	0,5	1660	12050	5,9
7	1,37	2,9	890	0,3	3200	11180	6,3
9	1,17	2,75	810	0,26	3180	10100	6,6
10	0,91	1,40	600	0,2	5900	7500	6,3
12	0,87	1,96	540	0,14	5950	6640	5,8
13	0,6	0,94	490			6200	7,6
13a	0,6	0,90	440			5510	7,0
14	0,58	0,75	420			5260	6,7

величину $[\phi/g]/[\eta]\eta_0$ для этой фракции. Найденные отсюда значения характеристического угла ориентации $[\phi/g]$ для исследованных образцов приведены в 5-й графе таблицы.

Обсуждение результатов

При обсуждении полученных данных следует отдельно рассмотреть результаты измерения гидродинамических (углы ориентации) и оптических (величина анизотропии) свойств растворов, поскольку эти свойства дают независимую информацию о структуре и гибкости исследуемых макромолекул.

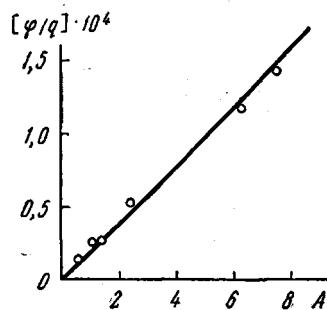


Рис. 3. Зависимость величины $[\phi/g]$ от параметра $(M[\eta]\eta_0 / RT) \cdot 10^5$ для фракций П- γ -БГ

$a = 1,9$, которая близка к значению, полученному для жестких цепных молекул производных целлюлозы [8]. Для частиц, моделируемых жесткими сплошными эллипсоидами вращения, теория приводит к выражению (1), в котором коэффициент a равен [9]

$$a = 1/2F(p), \quad (2)$$

где $F(p)$ — функция отношения p осей эллипсоида, которая для всех значений $p \geq 10$ практически равна единице. Для столь вытянутых частиц, как молекулы П- γ -БГ, из (2) следует $a = 0,5$, т. е. величина, значительно меньшая значений, найденного экспериментально. Таким образом, найденная зависимость угла ориентации от молекулярного веса соответствует общей закономерности (1), тогда как численные значения $[\phi/g]$ оказываются значительно большими величины, предсказываемой теорией для жестких палочкообразных частиц. Одной из вероятных причин этого расхождения может являться полидисперсность изучаемых фракций, которая обычно приводит к резкому увеличению начального наклона кривой $\phi = \phi(g)$ [6, 10]. Для количественной интерпретации полученных гидродинамических данных (углов ориентации) следует пользоваться теорией червеобразных (перsistентных) цепей [11], наиболее адекватно моделирующих конфигурацию полужестких спиральных молекул П- γ -БГ. При этом экспериментальной величиной, подлежащей обсуждению, является коэффициент вращательной диффузии D_r , молекулы, однозначно определяемый по характеристической величине угла ориентации [12]:

$$\frac{1}{D_r} = 12 \left[\frac{\phi}{g} \right]. \quad (3)$$

Значения D_r , полученные для исследованных фракций, приведены в 6-й графе таблицы. Теория вращательной диффузии перsistентных цепей предложена в работе Хирста [13], где гибкость цепной молекулы характеризуется перsistентной длиной a [11], а ее гидродинамические свойства моделируются цепочкой бус (d — диаметр бусинки, b — расстояние между

центрами соседних бус). Если конкретизировать модель, полагая $b = d$ (цепь соприкасающихся бус), и рассмотреть случай слабо изогнутого стержня (модель, наиболее подходящая для описания формы молекул П- γ -БГ), то формуле Хирста можно придать вид:

$$\frac{3kT}{D_r \pi \eta_0 L^3} \cdot (\ln 2p - 1,7) = \\ = 1 - \frac{3}{8} \cdot \frac{L}{a} \left(1 - \frac{1}{\ln 2p - 1,4} \right), \quad (4)$$

где L — контурная длина молекулы (длина изогнутой оси спирали), а $p = L/d$ — отношение длины молекулы к ее поперечнику. Формула

(4) представляет начальный участок зависимости величины $y = [(\ln 2p - 1,7) / D_r]^{1/2} \cdot (1/M)$ от M и справедлива в области значений $L/a < 1$. Если построить зависимость y от M , то, как следует из (4), отрезок, отсекаемый полученной кривой на оси ординат, равен

$$y_0 = \left(\frac{\pi \eta_0}{3kT} \right)^{1/2} \cdot \frac{L}{M}, \quad (5)$$

а начальный участок кривой выражается формулой

$$1 - \frac{y}{y_0} = \frac{1}{8} x M, \quad (6)$$

где

$$\bar{x} = \left(1 - \frac{1}{\ln 2p - 1,4} \right) \cdot \frac{1}{a M_L} \quad (7)$$

$M_L = M/L$ — молекулярный вес единицы длины (линейная плотность) молекулы. На рис. 4 указанное построение выполнено по экспериментальным значениям M и D_r для фракций П- γ -БГ. Величины p были приближенно (однако с точностью, вполне достаточной для использования их в (4)) определены по экспериментальным значениям $[\eta]$ и плотности ρ образцов П- γ -БГ методом, применявшимся в работе [1]. По отсекаемому отрезку y_0 может быть определена величина шага спирали $h = L/z = (L/M) \cdot M_0$, где M_0 — молекулярный вес мономерного звена, z — степень полимеризации. По кривой рис. 4 шаг спирали оказывается равным $3,7 \text{ \AA}$, что значительно больше реальной величины $\sim 2 \text{ \AA}$, полученной из вискозиметрических данных [1]. Столь большое различие вискозиметрических и динамооптических данных, по существу, эквивалентно расхождению между экспериментальным и теоретическим значением коэффициента a формулы (4) и может быть связано как с неточностью теории, так и с влиянием полидисперсности, на которое указывалось выше. Во всяком случае, опыт показывает [14], что вычисление коэффициентов диффузии D_r по кривой угла ориентации $\chi = \chi(g)$ в области больших g приводит к более разумным (и меньшим по величине) размерам частиц, нежели вычисление при использовании начального наклона кривой $\chi = \chi(g)$. К сожалению, малая вязкость растворителя, применяемого в настоящей работе, не дает возможности вести измерения χ при больших напряжениях сдвига. Использование начального хода кривой рис. 4 и формул (6) и (7) дает значение $a M_L = 6,6 \cdot 10^4$.

Используя далее формулу (5), для персистентной длины получаем $a = 1100 \text{ \AA}$ в удовлетворительном согласии с результатами диффузионных и седиментационных опытов [1].

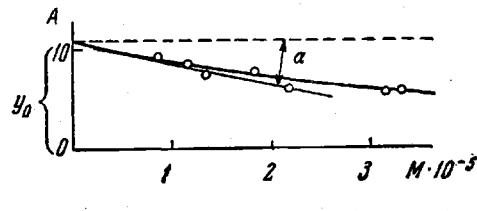


Рис. 4. $\{(\ln 2p - 1,7) / D_r\}^{1/2} \cdot (1/M) \cdot 10^7$ (A) как функция молекулярного веса для фракций П- γ -БГ в дихлорэтане + 1% диметилформамида

2. Оптические свойства. Величины $[n]/[\eta]$, приведенные в 4-й графе таблицы, являются мерой разности главных поляризуемостей $\gamma_1 - \gamma_2$ молекулы. Для жестких частиц с большой асимметрией формы ($p \gg 1$) теория дает [9]

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \cdot (\gamma_1 - \gamma_2) \quad (8)$$

Величины $\gamma_1 - \gamma_2$ для фракций П- γ -БГ, вычисленные по (8) с использованием экспериментальных значений $[n]/[\eta]$, приведены в таблице и как функция молекулярного веса представлены на рис. 5. В отличие от клубкообразных цепных молекул без вторичной структуры (для которых

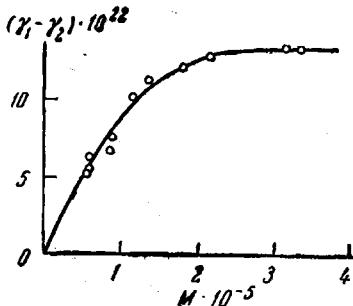


Рис. 5

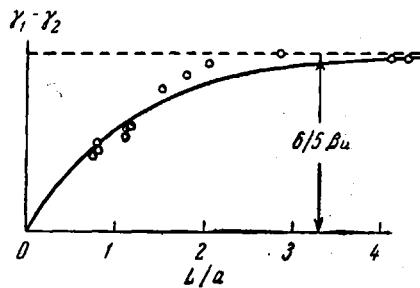


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость оптической анизотропии молекул П- γ -БГ от молекулярного веса фракций в дихлорэтане + 1% диметилформамида

Рис. 6. Зависимость $\gamma_1 - \gamma_2 = 6/5 \beta a (1 - e^{-5L/\beta a})$.

Точки — экспериментальные данные для исследованных фракций П- γ -БГ при $a = 1200 \text{ \AA}$

$\gamma_1 - \gamma_2$ постоянна в ряду полимеромологов [6]), анизотропия молекул П- γ -БГ увеличивается с ростом молекулярного веса, что указывает на значительно более регулярное строение цепи П- γ -БГ, нежели цепей, образующих гауссовые клубки. В то же время при полной упорядоченности спиральной структуры полипентидной цепи анизотропия молекулы должна возрастать пропорционально молекулярному весу, тогда как экспериментальная кривая зависимости $\gamma_1 - \gamma_2 = f(M)$ (рис. 5) имеет резкое искривление в сторону оси абсцисс. Полученная зависимость означает, что средняя степень упорядоченности структуры молекул П- γ -БГ убывает с увеличением молекулярного веса, что, очевидно, связано с некоторой гибкостью цепи. Уменьшение степени внутримолекулярной упорядоченности с возрастанием M иллюстрируют данные 8-й графы таблицы, где приведены значения удельной анизотропии макромолекул $g_1 - g_2 = [(\gamma_1 - \gamma_2) \cdot N_A] / Mv$ (v — парциальный удельный объем растворенного полимера); средняя анизотропия «вещества» молекулы, характеризуемая значениями $g_1 - g_2$, монотонно убывает с возрастанием молекулярного веса. Для количественной оценки гибкости молекул П- γ -БГ по их оптическим свойствам может быть использована теория анизотропии персистентных цепей, предложенная в работе [15]. Для разности главных поляризуемостей персистентной цепи теория дает:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{6}{5} \beta a (1 - e^{-5L/\beta a}), \quad (9)$$

где β — анизотропия (разность главных поляризуемостей) единицы длины выпрямленной молекулы. На рис. 6 представлена зависимость $\gamma_1 - \gamma_2 = f(L/a)$ по формуле (9). Начальный наклон этой кривой равен βa , предельное значение ординаты — $6/5 \beta a$. Сравнение теоретической кривой рис. 6 с экспериментальными данными рис. 5 позволяет непосредственно определить число мономерных звеньев $S/2$ в персистентной длине цепи.

На рис. 6 точками изображены экспериментальные данные рис. 5, совмещенные с теоретической кривой подбором масштаба по оси абсцисс. Совмещение осуществляется при условии $M / M_0 = 600 L / a$, что соответствует значению $S = 1200$. Если, как и в предыдущих случаях, для шага спирали h принять значение 2 \AA , то получаем $a = 1200 \text{ \AA}$ в согласии с гидродинамическими данными и результатами работы [1]. По начальному наклону кривой рис. 5 можно определить анизотропию единицы длины молекулы β или разность поляризумостей $a_1 - a_2$ сегмента Кунга [9], используя очевидное соотношение:

$$\left(\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{M} \right)_{M \rightarrow 0} = \frac{2\beta a}{SM_0} = \frac{a_1 - a_2}{SM_0}. \quad (10)$$

Вычисленное таким образом значение $a_1 - a_2 = 200 \cdot 10^{-23}$ на два порядка выше величин, получаемых обычно для гибких цепных молекул без вторичной структуры [6, 16]. В то же время анизотропия мономерного звена П- γ -БГ в осях спирали $a_{||} - a_{\perp} = (a_1 - a_2) / S = 20 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что по порядку величин соответствует анизотропии многих карбоцепных полимеров [6]. Этот факт иллюстрирует высокую степень упорядоченности структурных элементов полипептидной цепи П- γ -БГ. Если учесть, что найденная величина $a_{||} - a_{\perp}$ включает также и анизотропию микроформы [6] (разность показателей преломления полимера и растворителя $n_k - n_s \sim 0,1$), то собственная анизотропия мономера П- γ -БГ должна быть еще меньше. Для абсолютно жестко построенного мономера П- γ -БГ, содержащего фенильный цикл в боковой эфирной группе, можно было бы ожидать отрицательной анизотропии. То обстоятельство, что фактически она имеет небольшое положительное значение, указывает на значительно большую гибкость боковой группы по сравнению с основной спиральной цепью, скрепленной водородными связями.

Выводы

1. В работе исследовано двойное лучепреломление в потоке растворов ряда фракций (M от $0,6 \cdot 10^5$ до $3,4 \cdot 10^5$) П- γ -БГ в дихлорэтане с 1%-ной примесью диметилформамида. Из измеренных углов ориентации определены коэффициенты вращательной диффузии D_r , а из величины двойного лучепреломления — анизотропия $\gamma_1 - \gamma_2$ молекул исследованных фракций.

2. Показано, что между углом ориентации $[\phi/g]$, вязкостью раствора $[\eta]$ и молекулярным весом M фракций выполняется общее соотношение $[\phi/g] = a(M[\eta]\eta_0) / RT$. Однако постоянный коэффициент a значительно превышает величину, предсказываемую теорией жестких эллипсоидов, что может быть связано с влиянием полидисперсности образцов.

3. Экспериментально найденная зависимость D_r от M используется для вычисления шага спирали и персистентной длины a молекул П- γ -БГ с применением теории вращательного трения персистентной модели. Полученное значение $a = (1100 \pm 100) \text{ \AA}$ согласуется с результатами опытов по седиментации и диффузии тех же образцов.

4. Экспериментально найденная зависимость анизотропии молекул $\gamma_1 - \gamma_2$ от M показывает, что конформация молекул П- γ -БГ является промежуточной между прямолинейным стержнем и статистическим (гауссовым) клубком. Эта зависимость используется для вычисления персистентной длины a и сегментной анизотропии $a_1 - a_2$ молекул П- γ -БГ с применением теории оптической анизотропии персистентной модели. Полученное значение $a = (1200 \pm 100) \text{ \AA}$ согласуется с результатами гидродинамических данных. Найденное весьма большое значение $a_1 - a_2 = 200 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ указывает на высокую степень упорядоченности структурных элементов полипептидной цепи П- γ -БГ.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штеникова, В. Р. Глушенкова, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965.
2. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, В. Р. Глушенкова, А. Е. Грищенко, Н. Н. Бойцова, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 5, 453, 1963.
3. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 25, 448, 1955.
4. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 23, 690, 1952.
5. P. Doty, J. Bradbury, A. Holtzer, J. Amer. Chem. Soc., 78, 947, 1956.
6. В. Н. Цветков, Успехи физ. наук, 80, 51, 1963.
7. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
8. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., 6, 304, 1964.
9. W. Kuhn, H. Kuhn, R. Buchner, Ergebni. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
10. M. Goldstein, J. Chem. Phys., 20, 677, 1952.
11. O. Kratky, G. Porod, Rec. trav. chim., 68, 1106, 1949.
12. P. Boedeker, Z. Phys., 75, 258, 1932.
13. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 38, 1062, 1963.
14. H. Boedtke, N. Simmonds, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2550, 1958.
15. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
16. В. Ке, The Newer Methods of Polymer, Wilay, 1963.

THE FLOW BIREFRINGENCE AND OPTICAL ANISOTROPY OF POLY- γ -BENZYL-L-GLUTAMATE MOLECULES IN SOLUTION

V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Ryumtsev,
G. I. Okhrimenko

Summary

The flow birefringence in solution of a number of P- γ -BG fractions of molecular weights ranging from $M = 0.6 \cdot 10^5$ to $3.4 \cdot 10^5$ has been investigated. The empirical relation found for the rotatory diffusion coefficient D_r and the optical anisotropy $\gamma_1 - \gamma_2$ of the molecules as function of the molecular weights shows that the conformation of the P- γ -BG molecule is half way between a rectilinear rod and a Gaussian coil. Based on the dependences of D_r and $\gamma_1 - \gamma_2$ upon M the persistent length a and the segmental anisotropy $a_1 - a_2$ of the P- γ -BG molecules in dichloroethane have been calculated with the aid of the rotatory friction and optical anisotropy theories of the persistent model. The value of a obtained from hydrodynamic and optical data is close to $1200 - \pm 100$ Å; the anisotropy of the Kuhn segment $a_1 - a_2 = 200 \cdot 10^{23}$ cm³.
