

УДК 678.01:53+678.675

**ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ  
РАСТВОРОВ ПОЛИ- $\gamma$ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА**

*B. Н. Цветков, Е. Л. Виноградов*

В предыдущих работах [1, 2] было проведено сравнительное изучение динамического (ДДЛ) и электрического (ЭДЛ) двойного лучепреломления растворов поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата (ПБГ), позволившее получить количественные данные об оптической анизотропии, дипольном моменте, конформации и гибкости спиральных молекул этого синтетического полипептида.

В работе [3] на примере ряда жидкостей было показано, что та же информация о молекулярных характеристиках, но в рамках одного эксперимента, может быть получена при исследовании оптической анизотропии раствора, возникающей при одновременном действии на него электрического поля и гидродинамического потока, т. е. в случае электродинамического двойного лучепреломления (ЭДДЛ) [4—6].

В настоящей работе метод ЭДДЛ применяется для исследований растворов ряда фракций ПБГ. Получаемые экспериментальные данные интерпретируются на основе теории динамического двойного лучепреломления полужестких цепных молекул, предложенной в работах [7, 8].

**Теоретические основы метода.** Как было показано [3], величина  $\Delta n$  и угол ориентации  $\chi$  двойного лучепреломления, возникающего в растворе при одновременном действии ламинарного потока и перпендикулярного электрического поля, равны:

$$\Delta n^2 = \Delta n_g^2 + \Delta n_E^2 - 2\Delta n_g \Delta n_E \cos 2\chi_g, \quad (1)$$

$$\operatorname{ctg} 2\chi = \operatorname{ctg} 2\chi_g - \frac{\Delta n_E}{\Delta n_g} \frac{1}{\sin 2\chi_g}, \quad (2)$$

где индексы  $g$  и  $E$  показывают, что величина, к которой они относятся, получена только в ламинарном потоке с градиентом скорости  $g$  (в отсутствие электрического поля) или только в электрическом поле напряженностью  $E$  (в отсутствие потока).

Величины  $\Delta n$  и  $\chi$  можно связать с молекулярными параметрами, если в формулы (1) и (2) подставить выражения для  $\Delta n_E$ ,  $\Delta n_g$  и  $\chi_g$ , полученные в молекулярных теориях эффектов Керра [9] и Максвелла [10].

Если молекулы моделируются жесткими частицами с осевой симметрией гидродинамических, электрических и оптических свойств, то из (1) и (2) получаем:

$$\Delta n = \frac{2\pi N b_0 g}{15 n_0 D_r} (\gamma_1 - \gamma_2) \left( \frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2 \left[ 1 + \left( \frac{\mu_e E}{B k T} \right)^4 \left( \frac{D_r}{b_0 g} \right)^2 + \dots \right]^{1/2}, \quad (3)$$

$$\operatorname{ctg} 2\chi = \frac{g}{6 D_r} - \left( \frac{\mu_e E}{B k T} \right)^2 \frac{D_r}{b_0 g} + \dots \quad (4)$$

Здесь  $N$  — число молекул растворенного вещества в единице объема,  $n_0$  — показатель преломления растворителя,  $D_r$  — коэффициент вращательной диффузии молекулы растворенного вещества,  $(\gamma_1 - \gamma_2)$  — разность двух главных оптических поляризаций ее;  $b_0 \equiv (p^2 - 1) / (p^2 + 1)$ , где  $p$  — отношение двух главных геометрических осей молекулы,  $B$  — коэффициент внутреннего поля, зависящий от диэлектрической постоянной растворителя  $\epsilon$ ;  $\mu_e^2 = (b_1 - b_2)kT + \mu^2$ , где  $(b_1 - b_2)$  — разность двух главных электрических поляризаций молекулы,  $\mu$  — дипольный момент (для ПБГ можно считать  $\mu_e = \mu$  [1, 2]).

Формулы (3) и (4) практически совпадают с результатами решения задачи о ЭДДЛ методами молекулярной статистики [11, 5].

Если молекула моделируется персистентной (червеобразной) цепью [12] с контурной длиной  $L$  и персистентной длиной  $a$ , а двойное лучепреломление в потоке является эффектом ориентационным, то характеристическая величина двойного лучепреломления  $[n] \equiv \lim_{c \rightarrow 0; g \rightarrow 0} (\Delta n_g / \eta_0 c g)$  ( $c$  — концентрация полимера,  $g/cm^3$ ;  $\eta_0$  — вязкость растворителя) связана с характеристической вязкостью раствора  $[\eta]$  выражениями [7, 8, 13]:

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \left( \frac{n_0^2 + 2}{3} \right)^2 F(x) (\gamma_1 - \gamma_2), \quad (5)$$

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

Здесь  $\beta$  — анизотропия единицы длины молекулярной цепи,  $x = L/a$ ; множитель  $F(x)$ , учитывающий уменьшение геометрической асимметрии молекулы с возрастанием ее длины  $L$ , табулирован в работе [7].

Сопоставляя  $[n] / [\eta]$  раствора с постоянной Керра  $K \equiv \Delta n_E / E^2$  (см. [1]), получим:

$$\left( \frac{K}{c} \right)_{c \rightarrow 0} / \frac{[n]}{[\eta]} = \frac{N_A \mu^2}{6MkTB^2F(x)},$$

где  $M$  — молекулярный вес образца,

$$\mu^2 = 2\mu_0^2 a^2 (x - 1 + e^{-x}), \quad (8)$$

$\mu_0$  — дипольный момент единицы длины персистентной цепи.

Выражение (5) позволяет определить  $F(x)$  ( $\gamma_1 - \gamma_2$ ) по экспериментальным значениям  $[n] / [\eta]$ , а формула (7) — величину  $\mu / B \sqrt{F(x)}$  по отношению экспериментальных величин, входящих в левую часть (7).

**Методика и аппаратура.** Объектом исследования служили фракции ПБГ, изучавшиеся ранее в работе [2], охватывающие область молекулярных весов  $M$  от  $6 \cdot 10^4$  до  $34 \cdot 10^4$ .

Измерения величины и ориентации двойного лучепреломления были выполнены с использованием трехсанитметрового динамооптиметра с изолированным внутренним ротором [3].

Для исключения поляризации электродов использовали синусоидальное электрическое поле частотой 50 Гц; рабочий интервал напряженности электрического поля  $0-3 \cdot 10^3$  в/см. При этой частоте дисперсия эффекта Керра практически не заметна для растворов всех фракций ПБГ [2].

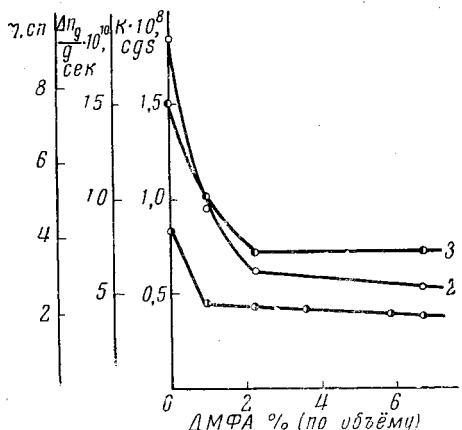


Рис. 1. Изменение вязкости  $\eta$  (1), электрического  $K$  (2) и динамического двойного лучепреломления  $\Delta n_g / g$  (3) 0,6%-ного раствора фракции 2 ПБГ в хлороформе при добавлении диметилформамида

В качестве растворителя была использована смесь хлороформ — диметилформамид (97,7 : 2,3 по объему), в которой практически отсутствует ассоциация молекул растворенного полипептида [2, 14]. На рис. 1 показано изменение вязкости  $\eta$ , электрического ( $k$ ) и динамического ( $\Delta n_g / g$ ) двойного лучепреломления раствора ПБГ при добавлении диметилформамида к хлороформу. Вязкости растворов измеряли в капиллярном вискозиметре без учета градиентной зависимости. Все измерения были выполнены при  $21 \pm 0,5^\circ$ .

### Результаты и обсуждение

В экспериментальном интервале  $E$  и  $g$  для всех растворов  $\Delta n_E$  пропорционально  $E^2$ , а  $\Delta n_g$  пропорционально  $g$ . На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость  $\operatorname{ctg} 2\chi = f(E^2)$

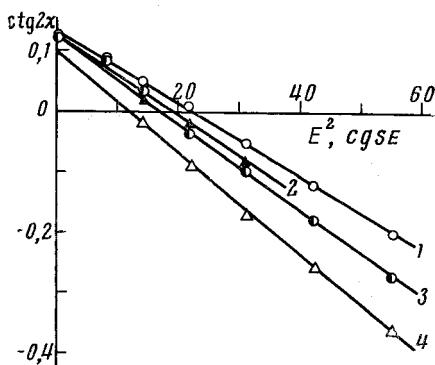


Рис. 2. Ориентация ЭДДЛ растворов фракции 3 ПБГ:

Концентрация ( $\text{г/см}^3$ ): 1 — 0,000913; 2 — 0,000717; 3 — 0,000672; 4 — 0,000227;  $g = 862 \text{ сек}^{-1}$

Экстраполяция значений  $\operatorname{ctg} 2\chi_g$  на нулевую концентрацию может быть выполнена построением зависимости длин отрезков, отсекаемых на оси ординат величину  $\operatorname{ctg} 2\chi_{g0}$ , соответствующую выбранному значению концентрации  $c$ . Зависимости такого типа наблюдались ранее для растворов ПБГ в *m*-крезоле [4].

Для экстраполяции к условиям  $c \rightarrow 0$  данных по величине двойного лучепреломления можно воспользоваться тем обстоятельством, что для

$$\frac{\operatorname{ctg} 2\chi_g}{(\operatorname{ctg} 2\chi_g)_{c \rightarrow 0}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c [\eta]}. \quad (9)$$

Величины  $1/g(\operatorname{ctg} 2\chi_g)_{c \rightarrow 0}$ , полученные методом Петерлина для высокомолекулярных фракций ПБГ, приведены в четвертом столбце таблицы.

Для экстраполяции к условиям  $c \rightarrow 0$  данных по величине двойного лучепреломления можно воспользоваться тем обстоятельством, что для

### Электродинамическое двойное лучепреломление растворов ПБГ

Фракция, №	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$(\operatorname{ctg} 2\chi_g)_{c \rightarrow 0}$ , $\text{сек}^{-1}$	$[n] \cdot 10^6$	$[\eta] \cdot 10^{10}$	$(K/c)_{c \rightarrow 0}$	$(K/c)_{c \rightarrow 0}$ $[\eta]/[\eta]$	$(K/c)_{c \rightarrow 0}$ $[\eta]/[\eta]$	$D_r, \text{ сек}^{-1}$	$F(x) (\gamma_1 - \gamma_2) \cdot 10^4, \text{ см}^2$	$\frac{\mu}{B V F(x)} \cdot 10^4$ , $\text{cgsE}$
1	60	1,0	—	4,0	400	55	13,8	16,3	—	600	850
2	127	1,4	—	9,0	640	96	14,9	14,4	—	960	1210
3	136	2,6	1,13	23,0	880	109	12,4	12,2	1470	1300	1160
4	213	3,1	1,17	29,5	950	176	18,5	17,1	1420	1410	1740
5	316	5,8	2,01	55,5	960	180	18,7	18,4	830	1430	2170
6	334	6,6	1,98	66,0	1000	210	19,4	19,4	840	1490	2310

\* По измерениям углов ориентации электродинамического двойного лучепреломления.

растворов ПБГ [1, 2], так же как и для других полимеров в отсутствие эффекта макроформы [16], при достаточно малых  $c$  выполняется равенство [15]

$$\Delta n_g \sin 2\chi_g = \frac{[n]}{[\eta]} (\eta - \eta_0) g. \quad (10)$$

Используя (10), выражение (2) можно представить в форме:

$$g(\operatorname{ctg} 2\chi_g - \operatorname{ctg} 2\chi) \frac{\eta - \eta_0}{c} = \frac{\left(\frac{K}{c}\right) E^2}{[n]/[\eta]}. \quad (11)$$

Если для растворов одной и той же фракции полимера левую часть (11) представить как функцию  $E^2$ , то, как следует из (11), для заданной концентрации ( $c = \text{const}$ ) экспериментальные точки должны лежать на прямую, проходящую через начало координат. На рис. 3 подобное построение выполнено для ряда растворов различной концентрации двух фракций ПБГ. При этом оказывается, что для всех концентраций одной и той же фракции точки группируются около одной прямой. Это означает, что в исследованном интервале концентраций постоянная Керра  $K$  пропорциональна концентрации  $c$ . Поэтому наклон прямых рис. 3, полученных при конечных концентрациях, дает величину  $(K/c)_{c \rightarrow 0} / ([n]/[\eta])$ , соответствующую бесконечно разбавленному раствору. Значения этих величин для исследованных фракций, полученные по (11) из измерений углов ориентации  $\chi$  и  $\chi_g$ , представлены в девятом столбце таблицы. В восьмом столбце таблицы приведены те же величины, полученные из независимых измерений эффекта Максвелла  $[n]/[\eta]$  (шестой столбец таблицы). Согласование величин  $(K/c)_{c \rightarrow 0} / ([n]/[\eta])$ , измеренных двумя независимыми способами (восьмой и девятый столбцы таблицы), удовлетворительное.

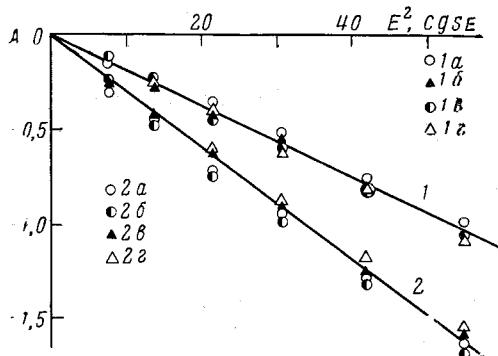


Рис. 3. Ориентация ЭДДЛ растворов ПБГ:  
1 — фракция 3: концентрация ( $\text{г}/\text{см}^3$ ): 1 $a$  — 0,000913; 1 $b$  — 0,000717; 1 $c$  — 0,000672, 1 $d$  — 0,000277;  
2 — фракция 6: концентрация ( $\text{г}/\text{см}^3$ ): 2 $a$  — 0,00037; 2 $b$  — 0,00025, 2 $c$  — 0,00013, 2 $d$  — 0,000095;  $g = 862$  сек $^{-1}$ . По оси ординат:  $[g(\operatorname{ctg} 2\chi_g - \operatorname{ctg} 2\chi_g)(\eta - \eta_0)/\eta_0 c] \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{сек}$  (A)

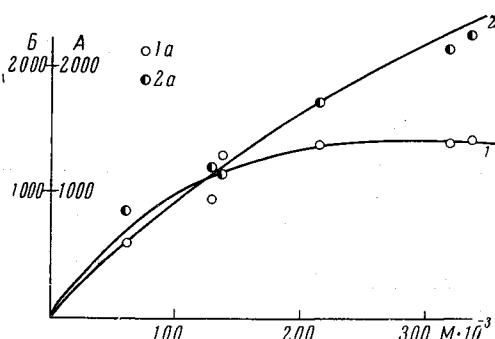


Рис. 4. 1 — Теоретическая зависимость величины  $(y_1 - y_2)F(x) \cdot 10^{24}$  (A) и величины  $\mu / B \sqrt{F(x)} \cdot 10^{18}$  (B) от молекулярного веса ПБГ: 1 $a$  и 2 $a$  — экспериментальные данные

куда, используя данные четвертого столбца таблицы, получаем значения  $D_r$  для различных фракций ПБГ в хлороформе (десятый столбец таблицы). Величины  $D_r$  убывают с возрастанием молекулярного веса, однако значительно медленнее, чем величина  $1/M^3$ , что указывает на отклонение формы молекул ПБГ от стержневидной с увеличением  $M$  за счет их гибкости.

Количественная оценка гибкости молекул может быть сделана при использовании экспериментальных значений  $[n] / [\eta]$  и  $K / c_{\rightarrow 0}$  и формул (5)–(8) теории двойного лучепреломления персистентных цепей.

В двух последних столбцах таблицы приведены вычисленные по (5) и (7) значения  $F(x)(\gamma_1 - \gamma_2)$  и  $\mu / B/F(x)$ . Зависимость этих величин от молекулярного веса  $M$  представлена на рис. 4 (экспериментальные точки).

Экспериментальные результаты могут быть сопоставлены с теоретической зависимостью  $F(x)(\gamma_1 - \gamma_2)$  от молекулярного веса ПБГ [7, 8, 13] (см. формулу (6)).

Предполагая, что проекция мономерного звена на ось спиральной молекулы ПБГ равна  $2 \text{ \AA}$  [2] и выбрав персистентную длину  $a = 1300 \text{ \AA}$ , можно совместить теоретическую кривую  $F(x)(\gamma_1 - \gamma_2) = f(M)$  (кривая 1 на рис. 4) с экспериментальными точками.

Если принять  $a = 400 \text{ \AA}$ , можно в рамках персистентной модели (см. формулу (8)) удовлетворительно описать изменение с молекулярным весом величины  $\mu / B/F(x)$  (кривая 2, рис. 4). Эти результаты согласуются с данными, полученными при исследовании тех же фракций ПБГ в другом растворителе (дихлорэтане), с раздельным использованием эффекта Керра и двойного лучепреломления в потоке [2].

Различие между величинами  $a$ , полученными из динамо- и электрооптических измерений, по-видимому, можно отнести за счет различного проявления механизма гибкости молекул ПБГ в этих двух явлениях.

## Выводы

Исследовано двойное лучепреломление растворов ряда фракций полиг-бензил-L-глутамата, возникающее при совместном действии электрического поля и гидродинамического потока.

Применение метода электродинамического двойного лучепреломления позволило получить в рамках одного эксперимента количественные данные о гидродинамических, электрических и оптических свойствах молекул ПБГ.

Полученные результаты интерпретированы на основе теории динамического двойного лучепреломления полужестких молекул, моделируемых персистентными цепями.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
15 IV 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, В. Р. Глущенкова, А. Е. Грищенко, Н. Н. Бойцова, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 5, 453, 1963.
2. В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1104, 1965.
3. В. Н. Цветков, Е. Л. Виноградов, Оптика и спектроскопия, 20, № 3, 1966.
4. Y. Mikohata, S. Ikeda, T. Isemura, J. Mol. Biol., 5, 570, 1962.
5. S. Ikeda, J. Chem. Phys., 38, 2839, 1963.
6. Y. Mikohata, J. Mol. Biol., 7, 442, 1963.
7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 7, 1486, 1965.
8. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 360, 1965.
9. M. Vogl, Ann. Phys., 55, 177, 1918.
10. A. Peterlin, H. A. Stuart, Zs. Phys., 113, 663, 1939.
11. Н. А. Толстой, Докл. АН СССР, 59, 1563, 1948.
12. G. Rögod, Monatsh. Chem., 80, 251, 1949.
13. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
14. G. Boeckel, J. C. Genzling, G. Weill, H. Benoit, J. Chem. Phys., 59, 999, 1962.
15. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
16. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», М., 1964.

ELECTRODYNAMIC BIREFRINGENCE  
OF POLY- $\gamma$ -BENZYL-L-GLUTAMATE SOLUTION

*V. N. Tsvetkov, E. L. Vinogradov*

S u m m a r y

It was studied birefringence of solutions of poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate (PBG) fractions at the joined action of electric field and hydrodynamic flow. Using the electrodynamic birefringence method one can get the quantitative data about hydrodynamic, electrical and optical properties at PBG molecules in a single experiment. The results obtained were interpreted on the basis of the theory of birefringence of semi-rigid molecules modelled by the persistent chains.