

УДК 678.01:53

ЭФФЕКТ ФОРМЫ В ДВОЙНОМ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИИ РАСТВОРОВ
ПОЛИ- γ -БЕНЗИЛ-L-ГЛУТАМАТА

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

Влияние эффекта формы в двойном лучепреломлении растворов гибких цепных макромолекул подробно исследовано как экспериментально, так и теоретически [1]. Напротив, для растворов жестких палочкообразных молекул число экспериментальных исследований по эффекту формы весьма ограничено. В качестве примера можно указать лишь на одну старую работу Лауфера [2], в которой изучалась роль анизотропии формы в растворах вируса табачной мозаики. При этом инкремент показателя преломления dn/dc в системе полимер — растворитель изменялся путем варьирования состава смеси вода — глицерин — анилин, служившей растворителем. Хотя в опыте качественно было обнаружено влияние состава на наблюдаемое двойное лучепреломление, не исключена возможность, что это влияние вызвано в большей степени изменением морфологических свойств частиц вируса, нежели возрастанием показателя преломления растворителя при добавлении анилина.

Более определенные количественные данные об анизотропии формы палочкообразных частиц могут быть получены при использовании синтетических полипептидов, молекулы которых в растворах принимают форму жестких спиральных цепей [3].

В настоящей работе с этой целью было исследовано электрическое и динамическое двойное лучепреломление растворов поли- γ -бензил-L-глутамата (П- γ -БГ). Данные по эффекту формы были получены двумя методами: исследованием зависимости двойного лучепреломления Δn от молекулярного веса образца и изучением влияния инкремента dn/dc — показателя преломления в системе полимер — растворитель на наблюдаемое двойное лучепреломление.

Опыт показывает [4—6], что палочкообразная форма характерна лишь для молекул П- γ -БГ достаточно малого молекулярного веса M . С возрастанием M проявляется гибкость молекулярных цепей, под влиянием которой молекулы отклоняются от стержневидной и приближаются к форме статистического клубка. Это обстоятельство учитывается при количественном обсуждении экспериментальных данных, полученных в настоящей работе.

Двойное лучепреломление в электрическом поле

Двойное лучепреломление Δn в электрическом поле было измерено в растворах ряда фракций П- γ -БГ в области молекулярных весов от $M = 0,9 \cdot 10^5$ до $3,17 \cdot 10^5$. Растворителем служил *m*-крезол. Измерения проводили с использованием синусоидального напряжения в области частот v от 20 $гц$ до 150 $кгц$ и с применением визуальной оптической методики

[6, 8, 13]. По частотной зависимости двойного лучепреломления, как и в предыдущих работах [6, 13], были определены коэффициенты вращательной диффузии D молекул П- γ -БГ. Значения $\eta_0 D$ (где η_0 — вязкость растворителя), полученные для растворов в *m*-крезоле, приведены в 9-м столбце табл. 1. В 8-м столбце той же таблицы представлены значения $\eta_0 D$, найден-

Таблица 1

Электрооптические и гидродинамические характеристики молекул
П- γ -БГ в дихлорэтане и крезоле

Фракция, №	$M \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$		$K \cdot 10^9$ ДХЭ	$K \cdot 10^9$ МК	K_d/K_k	$D_{DХЭ} \cdot \eta_0$	$D_{MK} \cdot \eta_0$	$(\gamma_1 - \gamma_2) \cdot 10^{25}$	$(\gamma_1 - \gamma_2)_i \cdot 10^{25}$
		ДХЭ	МК							
2	3,34	7,1	6,7	10,5	4,55	2,32	20,5	26	22500	9700
3	3,16	6,3	6,0	9,5	4,0	2,38	22,5	34	22100	9300
4	2,13	3,4	3,3	7,0	2,9	2,40	52,5	60	18500	7600
5	18,2	2,8	3,4	5,9	2,2	2,60	63,0	80	16620	6800
10	1,14	1,1	1,1	4,8	2,0	2,40	120,0	160	12600	5200
12	0,90	1,7	1,96	3,6	1,4	2,60	225,0	240	9000	3500
13	0,60	0,9	0,89	2,9	1,0	2,90	350,0	380	6500	2250

ные ранее [6] для растворов тех же фракций в дихлорэтане. Для каждой фракции величины $\eta_0 D$ в *m*-крезоле и дихлорэтане в пределах погрешности опыта совпадают, что указывает на близость молекулярных конформаций П- γ -БГ в этих растворителях. Экспериментальные значения постоянной Керра K , полученные экстраполяцией на нулевую концентрацию раствора с в стационарном режиме ($v \rightarrow 0$), определяются равенством:

$$K = \frac{\Delta n}{cE^2} \cdot \frac{6n}{(n^2 + 2)^2(\epsilon + 2)^2} \quad (1)$$

где E — напряженность электрического поля; n и ϵ — показатель преломления и диэлектрическая постоянная раствора.

Заметим, что использование в формуле (1) лоренцева множителя внутреннего поля $\epsilon + 2$, вместо коэффициента Онзагера [14], не имеет существенного значения, поскольку в окончательные формулы величина ϵ не входит. Значения K , определенные для растворов в *m*-крезоле (K_k), приведены в 6-м столбце табл. 1.

Роль эффекта формы в двойном лучепреломлении растворов П- γ -БГ легко может быть замечена при сравнении постоянных Керра K , полученных в двух растворителях: дихлорэтане [6] ($n_h \neq n_s = 1,44$) K_d и *m*-крезоле ($n_h \approx n_s = 1,54$) K_k . Как видно из данных, приведенных в 5-м и 6-м столбцах табл. 1, величина K_d для растворов фракций П- γ -БГ в дихлорэтане значительно больше, чем для растворов тех же фракций в *m*-крезоле, причем отношения K_d / K_k для разных фракций практически совпадают (столбец 7 таблицы). Согласно теории эффекта Керра, для жестких дипольных молекул с осевой симметрией электрических и оптических свойств [7, 8]

$$K = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{N_A}{9M} \cdot (\gamma_1 - \gamma_2) \cdot \frac{\mu^2}{kT}, \quad (2)$$

где μ — эффективный дипольный момент молекулы, $\gamma_1 - \gamma_2$ — равновесная оптическая анизотропия молекулы.

Разница между K_d и K_k для одной и той же фракции не может быть вызвана различием в конформациях (и следовательно, в значениях дипольного момента) молекул в дихлорэтане и *m*-крезоле, поскольку основные конформационные характеристики — характеристическая вязкость $[\eta]$ и $\eta_0 D$ — в этих двух растворителях одинаковы (табл. 1). Эта разница также не может быть приписана влиянию фактора внутреннего поля $\epsilon + 2$, вхо-

дящего в формулу (1), поскольку диэлектрические постоянные дихлорэтана ($\epsilon = 10$) и *m*-крезола ($\epsilon = 11$) отличаются незначительно.

Поэтому наблюдаемое различие между K_d и K_k может быть вызвано только эффектом формы в растворах П- γ -БГ в дихлорэтане и практически отсутствием этого эффекта в *m*-крезоле. С учетом сказанного из формулы (2) следует:

$$\frac{K_d}{K_k} = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{(\gamma_1 - \gamma_2)_i} \quad (3)$$

где $\gamma_1 - \gamma_2$ — анизотропия молекулы, измеряемая в дихлорэтане; $(\gamma_1 - \gamma_2)_i$ — внутренняя анизотропия молекулы, измеряемая в *m*-крезоле.

Используя данные столбцов 5, 6 и 10 табл. 1, находим значения $(\gamma_1 - \gamma_2)_i$, приведенные в 11-м столбце этой таблицы. Как видно из полученных данных, собственная анизотропия молекул, как и суммарная анизотропия, измеряемая в дихлорэтане [4], возрастает с ростом молекулярного веса.

Полученная экспериментально зависимость $(\gamma_1 - \gamma_2)_i$ от молекулярного веса может быть использована для количественной оценки гибкости молекул П- γ -БГ. На рис. 1 точками около кривой представлены экспериментальные величины $(\gamma_1 - \gamma_2)_i$; теоретическая кривая представляет изменение равновесной оптической анизотропии персистентной цепи в зависимости от параметра x ($x = L/a$, L и a — контурная и персистентная длины молекулы соответственно) по следующей формуле [9]:

$$\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{(\gamma_1 - \gamma_2)_{x \rightarrow \infty}} = 1 - e^{-5/x} \quad (4)$$

где $(\gamma_1 - \gamma_2)_{x \rightarrow \infty} = 3/5(a_1 - a_2)$ — разность главных поляризуемостей гауссовой цепи (при $x \rightarrow \infty$), $(a_1 - a_2)$ — разность главных поляризуемостей статистического сегмента цепи [10]. Наилучшее совпадение кривой с экспериментальными точками достигается при $a = 1300 \text{ \AA}$ и $(a_1 - a_2)_i = 1,60 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$.

Для анизотропии мономерного звена П- γ -БГ в отсутствие эффекта формы соответственно получаем $(a_{||} - a_{\perp}) = (a_1 - a_2)_i / S = 16,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, где S — число мономерных звеньев в сегменте.

Разность $(\gamma_1 - \gamma_2) - (\gamma_1 - \gamma_2)_i$, представленная точками около кривой рис. 1, очевидно, дает вклад, вносимый эффектом формы в анизотропию молекул П- γ -БГ в дихлорэтане. В принципе, для цепных молекул эта величина может складываться [11] из анизотропии макроформы $(\gamma_1 - \gamma_2)_f$, определяемой выражением

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f = \left(\frac{n_h^2 - n_s^2}{4\pi n_s \rho N_A} \right)^2 \frac{\Phi M}{0,36[\eta]}, \quad (5)$$

(где Φ — постоянная Флори) и анизотропии микроформы, которая, будучи вычислена для одного сегмента, равна:

$$(a_1 - a_2)_{fs} = \left(\frac{n_h^2 - n_s^2}{n_s} \right)^2 \frac{M_0 S}{8\pi \rho N_A}. \quad (6)$$

Подстановка в формулу (5) n_s , n_h , M и $[\eta]$ даже для наиболее высокомолекулярной фракции П- γ -БГ дает $(\gamma_1 - \gamma_2)_f = 1,45 \cdot 10^{-25}$, что на четырех порядка ниже экспериментальных значений. Это значит, что, как и для всех жестких цепных молекул [11], эффект макроформы для растворов П- γ -БГ преенебрежимо мал и, следовательно, анизотропия, представленная точками около кривой рис. 1, в основном определяется анизотропией микроформы $(a_1 - a_2)_{fs}$. Наилучшее совпадение кривой с экспериментальными точками достигается при $S = 1200$, $a = 1200 \text{ \AA}$ и $(a_1 - a_2)_{fs} = 2,46 \cdot 10^{-21}$.

Подстановка найденной величины S в (6) дает $(a_1 - a_2)_{fs} = 0,8 \cdot 10^{-24}$, что по порядку величины близко к значению, определенному по кривой рис. 1. Эти результаты подтверждают предположение о том, что наблюдаемые различия в величинах K_d и K_k вызваны влиянием эффекта формы и что этот

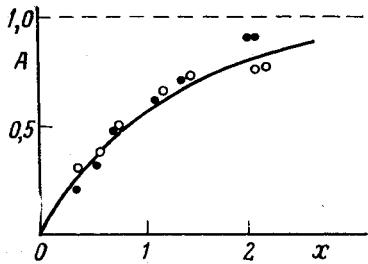


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины $[(\gamma_1 - \gamma_2)_i] / [3/5(a_1 - a_2)_i]$ и $[(\gamma_1 - \gamma_2)_{fs}] / [3/5(a_1 - a_2)_{fs}]$ (A) от параметра x

Кривая — теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению (4); точки — экспериментальные данные

Рис. 2. Зависимость оптической анизотропии молекул П- γ -БГ от показателя преломления растворителя:

1 — $M = 2,6 \cdot 10^5$; 2 — $M = 2,18 \cdot 10^6$

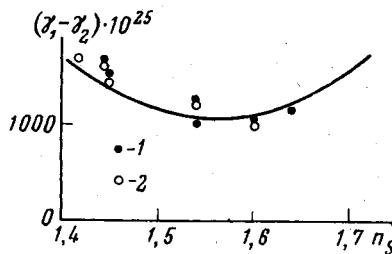


Рис. 2

эффект имеет сегментную природу (эффект микроформы). Полученные данные также показывают, что анизотропия микроформы, в соответствии с (6), определяется равновесной жесткостью молекулярной цепи.

Влияние инкремента показателя преломления на двойное лучепреломление в потоке

Было исследовано динамическое двойное лучепреломление двух фракций П- γ -БГ с молекулярными весами $2,18 \cdot 10^5$ и $2,6 \cdot 10^5$ в ряде растворителей, различающихся показателями преломления (табл. 2, столбец 2).

Таблица 2

Характеристическая вязкость и оптическая анизотропия молекул П- γ -БГ в различных растворителях

Растворитель	n_s	$[\eta] \cdot 10^{-2}$		$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$		$(\gamma_1 - \gamma_2) \cdot 10^{25}$	
		M_1	M_2	M_1	M_2	M_1	M_2
Дихлорэтан	1,447	3,6	5,0	890	950	16000	16100
Циклогексанон	1,45	3,6	4,9	780	800	14100	15300
Диоксан	1,42	4,6	—	900	—	16700	—
Ацетофенон	1,54	4,5	5,1	705	720	12000	12300
Бромоформ	1,59	4,2	5,2	605	620	9800	10600
Тетрабромэтан	1,63	—	4,9	—	650	—	11300
Крезол	1,54	3,6	4,9	—	590	—	10000

Измерение концентрационной зависимости двойного лучепреломления Δn позволило определить динамооптические постоянные $[n] = \lim_{g \rightarrow 0; c \rightarrow 0} (\Delta n / g c \eta_0)$ (где g — градиент скорости потока). Полученные значения $[n] / [\eta]$ приведены в 4-м столбце табл. 2.

Как показывает опыт, значения $[n] / [\eta]$ положительны, а по величине зависят от показателя преломления использованного растворителя, что указывает на существенную роль эффекта формы в наблюдаемом двойном лучепреломлении. Минимальные величины $[n] / [\eta]$, как видно из данных табл. 2 (4-й столбец), получаются в ацетофеноне и бромоформе (разность

показателей преломления полимера n_k и растворителя в бромоформе — $(n_s - n_k) \simeq 0,035$.

Согласно теории [12], по экспериментальным значениям $[n] / [\eta]$ можно определить анизотропию полужестких цепных молекул — разность главных поляризумостей $\gamma_1 - \gamma_2$ — по формуле:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{[n]}{[\eta]} \cdot \frac{45kTn_s}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} \cdot \frac{1}{F(x)}, \quad (7)$$

где k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; $F(x)$ — функция, табулированная в работе [12].

Для расчета анизотропии молекул исследуемых фракций функция $F(x)$ определена при условии, что персистентная длина молекул П-γ-БГ [5] равна 1200 Å. Величины $\gamma_1 - \gamma_2$, рассчитанные по формуле (7), представлены в 5-м столбце табл. 2.

Экспериментальная зависимость анизотропии молекул П-γ-БГ $\gamma_1 - \gamma_2$ от показателя преломления растворителя в соответствии с теорией [11] имеет параболический характер (рис. 2), а минимум параболы дает возможность определить собственную анизотропию молекул исследованных фракций. Она оказалась равной: $(\gamma_1 - \gamma_2)_i = (10,500 \pm 500) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Следует заметить, что величина $(\gamma_1 - \gamma_2)_i$, определенная из двойного лучепреломления в потоке, находится в хорошем согласии с величинами $(\gamma_1 - \gamma_2)_i$ этих фракций, рассчитанных по отношению постоянных Керра (табл. 1).

Разность величин $(\gamma_1 - \gamma_2) - (\gamma_1 - \gamma_2)_i$ дает величину анизотропии формы молекул П-γ-БГ. Наблюдаемая анизотропия формы для жестких цепных молекул П-γ-БГ по величине, как уже отмечалось выше, на 4 порядка выше, чем анизотропия макроформы для гибких цепных молекул такого же молекулярного веса. Столь большая анизотропия формы для молекул П-γ-БГ является сегментным [11] эффектом формы, вызванным высокой скелетной жесткостью их молекул.

Экспериментальная зависимость анизотропии $\gamma_1 - \gamma_2$ от показателя преломления растворителя наилучшим образом совмещается с теоретической параболой (см. формулу (6)) при условии, что число мономерных звеньев в сегменте равно 1200. Это значение соответствует персистентной длине молекулы $a = 1200 \text{ \AA}$. Полученное таким образом из эффекта микроформы значение персистентной длины молекулы согласуется с величиной a , найденной из зависимости анизотропии молекул от молекулярного веса [5]. Отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой рис. 2 значительно больше, чем наблюдаемый обычно разброс для гибких цепных полимеров без вторичной структуры [1]. Как видно из данных 3-го столбца табл. 2, характеристические вязкости $[\eta]$ в разных растворителях несколько различаются. Это влияние природы растворителя на конформационные свойства молекул, приводящее к сравнительно небольшим изменениям вязкости, может сильнее сказываться на величине оптической анизотропии и являться причиной отклонения экспериментальных точек рис. 2 от параболической кривой.

Выводы

1. Исследовано электрическое и динамическое двойное лучепреломление растворов ряда фракций П-γ-БГ в области молекулярных весов $0,6 - 3,25 \cdot 10^5$ в шести растворителях.

2. Определена собственная оптическая анизотропия молекул П-γ-БГ и анизотропия формы.

3. Показано, что наблюдаемый эффект формы для молекул П-γ-БГ является сегментным эффектом формы.

4. Из сопоставления теории с экспериментальной зависимостью собственной анизотропии и анизотропии микроформы от молекулярного веса

фракций определена персистентная длина молекулярной цепи П- γ -БГ $a = 1200 \text{ \AA}$.

5. Результаты опытов в растворителях, показатель преломления которых отличается от показателя преломления полимера, доказывают существенную роль эффекта микроФормы в оптической анизотропии молекул П- γ -БГ.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Усп. физ. наук, 81, 51, 1963.
2. M. Lauffer, J. Phys. Chem., 42, 935, 1938.
3. R. Doty, J. Bradbury, A. Holtzer, J. Amer. Chem. Soc., 78, 947, 1956.
4. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штениникова, Р. В. Глушенкова, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965.
5. В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1104, 1965.
6. В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Е. И. Рюмцев, В. С. Сказка, Высокомолек. соед., 7, 1111, 1965.
7. П. Дебай, Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, ОНТИ НКТП, 1936.
8. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Ж. эксперим. и теорет. физ., 18, 641, 1948.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
10. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
11. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», 1964, стр. 536.
12. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 7, 1468, 1965.
13. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, Р. В. Глушенкова, А. Е. Грищенко, Н. Н. Бойцова, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 5, 453, 1963.
14. L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1486, 1936.

SHAPE EFFECT IN FLOW BIREFRINGENCE OF POLY- γ -BENZYL-L-GLUTAMATE

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

Summary

By means of electric and dynamic birefringence it were studied optical properties of series of fractions of P- γ -BG in range of molecular weights from 0,6 to $3,24 \cdot 10^5$ in six solvents which refraction index differend from that of polymer. It was shown the important role of microshape in P- γ -BG optical anisotropy. Comparison of the experimental dependence of the intrinsic anisotropy and anisotropy of molecule microshape on the molecular weight with the theory of optical anisotropy of persistent chains enabled to determine the persistent length of P- γ -BG $a = 1200 \text{ \AA}$.