

УДК 541.64:532.54

ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ФИБРОИНА НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА В ПРОДОЛЬНОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 1994 г. А. А. Холмуминов, Х. А. Сатторов, Э. У. Уринов

Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан
700128 Ташкент, ул. А. Кадирий, 7-б

Поступила в редакцию 18.11.93 г.

Методом двулучепреломления растворов полимеров в продольном гидродинамическом поле определены степени развернутости молекул фиброна, исходя из антипараллельной β -формы цепей в волокне. Проведено сравнительное исследование растворов фиброна при продольном течении и показано, что переход в развернутое состояние существенно зависит от исходного конформационного состояния макромолекул, которое обусловлено качеством использованных растворителей.

Исследование динамических явлений в растворах волокнообразующих полимеров особенно важно для формования волокон, так как качество получаемого продукта в значительной степени зависит от внешних силовых полей и свойств растворителей. Цель настоящей работы – изучение влияния этих факторов на поведение молекул фиброна натурального шелка в продольном гидродинамическом поле.

При продольном течении растворов полимеров молекулярные цепи подвергаются сильному ориентационно-деформационному воздействию гидродинамического поля, и в области соответствующих градиентов скорости G реализуется динамический фазовый переход – вынужденное анизотропное состояние макромолекул [1, 2]. Для каждой системы полимер–растворитель имеется свой критический градиент скорости G_{kp} , которому соответствует начало разворачивания и образование анизотропной области цепных молекул. Как известно, средняя степень развернутости полимерных цепей β определяется с помощью приведенного двулучепреломления $\Delta n/\Delta n_\infty$ при разных G

$$(\bar{\beta})^2 = \Delta n / \Delta n_\infty, \quad (1)$$

где Δn – величина двулучепреломления анизотропной области раствора и определяется измерением разности фаз $\Delta\phi$ обычного и необыкновенного лучей, прошедших через анизотропную область толщиной d

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta\phi}{180d} \quad (2)$$

(λ – длина волны монохроматического луча).

Величина Δn_∞ является предельно возможным двулучепреломлением развернутых цепей и определяется соотношением

$$\Delta n_\infty = 2\pi(n^2 + 2)^2(9n)^{-1}(a_{||} - a_{\perp})N', \quad (3)$$

где n – показатель преломления раствора; $N' = N_A\rho/M_0$ – число элементарных звеньев в элементе объема; N_A – число Авогадро; M_0 – молекулярная масса элементарного звена; ρ – плотность полимера (в случае растворов вместо ρ используют концентрацию полимера c); $(a_{||} - a_{\perp})$ – оптическая анизотропия элементарного звена.

Для многих полимеров значения $(a_{||} - a_{\perp})$ известны [3], однако для молекул фиброна такая информация в литературе отсутствует. Известно, что молекулы фиброна в волокне расположены антипараллельно, т.е. находятся в β -форме и зафиксированы между собой водородными связями (рис. 1а), которые разрушаются при растворении волокон. Макромолекулы в растворах имеют преимущественно клубообразную или же α -спиральную конформацию [4]. Однако в условиях продольного течения растворов молекулярные цепи разворачиваются и ориентируются вдоль оси симметрии гидродинамической ячейки (рис. 1б). При этом анизотропная область проявляется в виде тонкого “шнурка”.

Исходя из параллельного расположения цепей, конформационное состояние молекул фиброна в волокне приняли соответствующим предельно возможному развернутому состоянию макромолекул. Тогда двулучепреломление волокна Δn_b фиброна шелка (очищенного от серцина и жировосковой части) следует рассмотреть как

$$\Delta n_b = \Delta n_\infty. \quad (4)$$

В этом случае $n = n_p$ (n_p – показатель преломления полимера). В растворах, где $n \neq n_p$, необходимо учесть вклад показателя преломления растворителя в величину Δn_∞ . В связи с этим и с учетом длительности растворения фиброна (более 20 ч при 80–90°C) измерение Δn_b проводили, поместив волокно толщиной $d = 0.0036$ см в растворитель. Значение $\Delta n_b = 8.34 \times 10^{-3}$ и $\Delta n_b = 8.55 \times 10^{-3}$ получено в 2.5 M LiCl в ДМФА и в 7.7 M NaCNS в воде.

С использованием значения Δn_∞ и выражений (3) и (4) рассчитали величину $(a_{\parallel} - a_{\perp})$:

$$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \approx 9n\Delta n_\infty M_0 / [2\pi(n^2 + 2)^2 N_A \rho], \quad (5)$$

где $M_0 = 345$ и $\rho = 1.33 \text{ г/см}^3$ взяты из работ [5, 6].

Таким образом получено, что $(a_{\parallel} - a_{\perp}) \approx 4.2 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ и $(a_{\parallel} - a_{\perp}) \approx 4.4 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ соответственно для диметилформамидного и водно-роданидного растворителей.

Используя эти значения $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ и заменяя ρ на c в уравнении (3), находили коэффициенты, связывающие Δn_∞ с концентрацией фибронина в растворах: для 2.5 M LiCl в ДМФА $\Delta n_\infty \approx 6.16 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$ и 7.7 M NaCNS в воде $\Delta n_\infty \approx 6.43 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

Для определения Δl продольное течение генерировали с использованием полуразбавленных растворов фибронина ($c[\eta] = 1.3$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость) в гидродинамической ячейке, состоящей из двух соосных капилляров (см. рис. 1б, где $d_k = 0.1 \text{ см}$ и $l = 0.2 \text{ см}$). Зависимость $\Delta l / \Delta n_\infty$ от G для растворов фибронина приведена на рис. 2. Как видно из кривой 1, началу разворачивания цепей фибронина в 2.5 M LiCl в ДМФА соответствует $G_{kp} \approx 970 \text{ с}^{-1}$. Максимальное значение $\Delta l / \Delta n_\infty \approx 0.8$ достигается при $G \approx 25000 \text{ с}^{-1}$, чему соответствует $\bar{\beta} \approx 0.9$. Это означает, что в продольном гидродинамическом поле макромолекулы фибронина переходят в практически полное развернутое состояние. В случае раствора фибронина в 7.7 M NaCNS в воде (кривая 2) при $G \approx 25000 \text{ с}^{-1}$, величина приведенного двулучепреломления $\Delta l / \Delta n_\infty \approx 0.33$, следовательно $\bar{\beta} \approx 0.6$. Это показывает, что молекулы фибронина развернуты лишь на 60% от предельно возможного. Однако в этом случае начало перехода в анизотропное состояние молекул фибронина наступает позже ($G_{kp} \approx 5200 \text{ с}^{-1}$), чем в среде ДМФА.

Достижение высокой степени развернутости цепей и смещение критического градиента скорости в область малых G в случае раствора фибронина ($M_w = 34.5 \times 10^4$) в 2.5 M LiCl в ДМФА связан, с одной стороны, с высокой вязкостью растворителя ($\eta_0 = 0.11 \text{ П}$) и раствора ($\eta \approx 0.47 \text{ П}$ при $c = 0.01 \text{ г/см}^3$). Эти же показатели для раствора фибронина в водно-роданидном растворителе несколько ниже ($\eta_0 = 0.058 \text{ П}$ и $\eta \approx 0.26 \text{ П}$ даже при $c = 0.028 \text{ г/см}^3$). Известно, что в растворе с высокой вязкостью время пребывания макромолекул в продольном поле увеличивается, следовательно, силовое воздействие поля на молекулы возрастает [7]. С другой стороны, значение характеристической вязкости фибронина в амидно-солевом растворе $[\eta] = 130 \text{ см}^3/\text{г}$, что намного выше, чем для фибронина в водно-роданидном растворе ($[\eta] = 46 \text{ см}^3/\text{г}$). Это означает, что молекулы фибронина в среде ДМФА находятся в

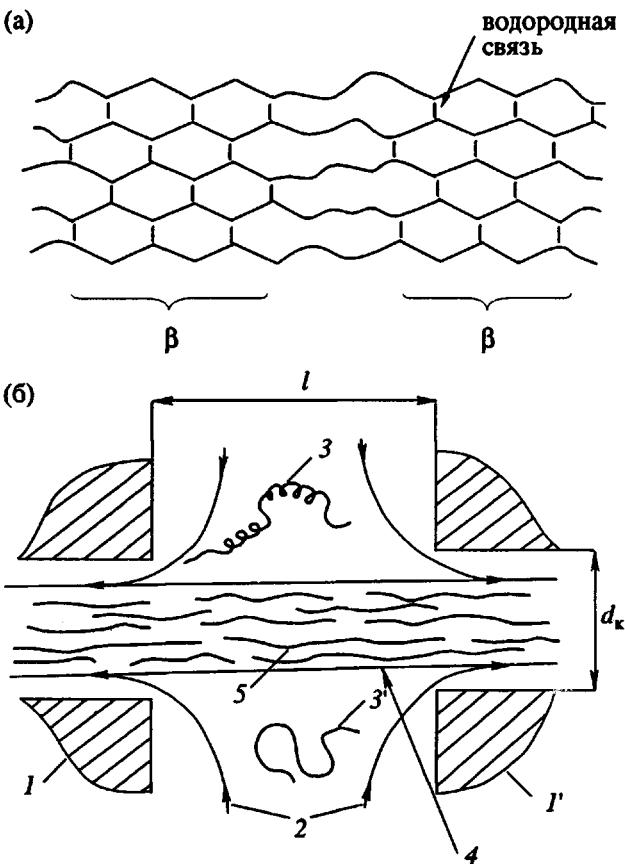


Рис. 1. Схематическое изображение конформационных состояний молекул фибронина в волокне (а) и продольном гидродинамическом поле (б): 1 и 1' – соосные капилляры; d_k – диаметр капилляра; l – расстояние между капиллярами; 2 – линии тока раствора; 3 и 3' – молекулы, находящиеся в клубкообразном или же α -спиральном состоянии; 4 – анизотропная область; 5 – развернутые и ориентированные макромолекулы.

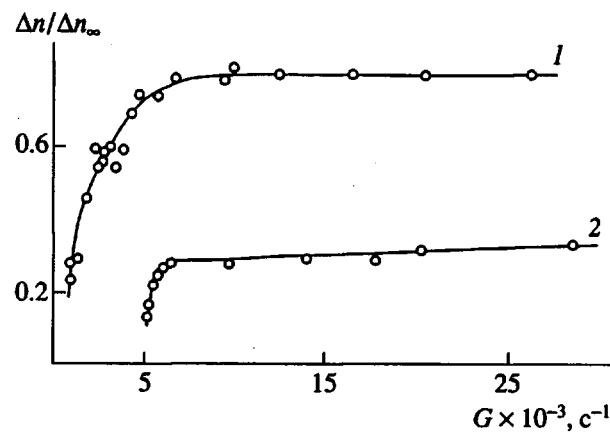


Рис. 2. Зависимость приведенного двулучепреломления $\Delta l / \Delta n_\infty$ от градиента скорости G для растворов фибронина в растворителях: 1 – 2.5 M LiCl в ДМФА; 2 – 7.7 M NaCNS в воде.

более развернутой конформации, чем в водной среде, поскольку при прочих равных условиях $[\eta]$ пропорционально третьей степени среднеквадратичного радиуса цепи [3]. Если учесть пропорциональность $G_{kp} \sim [\eta]^{-1}$, становятся понятными различия между кривыми 1 и 2 на рис. 2, поскольку достижение высоких степеней развернутости молекул фиброна в значительной мере зависит от исходного состояния цепей в растворах.

Для изучаемых растворов фиброна определили время релаксации слабо деформированных цепей τ по условию $\tau = 0.5/G_{kp}$ и время деформационной релаксации цепных молекул τ_k [8, 9]

$$\tau_k \approx M(\eta - \eta_0)/RTc, \quad (6)$$

где $R = 8.31 \times 10^7$ (г см³)/(с² моль град) – универсальная газовая постоянная; $T = 298^\circ\text{C}$ – абсолютная температура.

Значения τ и τ_k оказались близкими:

Растворитель	$\tau \times 10^4$ с	$\tau_k \times 10^4$ с
2.5 M LiCl в ДМФА	5.5	1.0
7.7 M NaCNS в воде	5.0	0.9

Эти данные свидетельствуют о корректности полученных значений критических градиентов скорости продольного гидродинамического поля.

Таким образом, переход в развернутое состояние цепи фиброна в продольном гидродинамическом поле существенно зависит от исходного конформационного состояния, которое обусловлено качеством растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mackley M.R., Keller A. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1975. V. 279. P. 29.
2. Brestkin Yu.V., Saddikov I.S., Agranova S.A., Baranov V.G., Frenkel S.Ya. // Polym. Bull. 1986. V. 15. P. 147.
3. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
4. Белки / Под ред. Нейрата Г., Бейли К. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. Т. 3. Ч. 2.
5. Юнусов Л. Физико-химические свойства натурального шелка в процессе переработки коконов. Ташкент: Фан, 1978.
6. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985.
7. Баранов В.Г., Амрибахишов Д.Х., Бресткин Ю.В., Агранова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1190.
8. Kuhn W., Kuhn H. // Helv. chim. acta. 1946. V. 29. P. 609.
9. Peterlin A. // J. Polym. Sci. 1954. V. 12. P. 45.

The Behavior of Silk Fibroin Molecules in Longitudinal Hydrodynamic Field

A. A. Kholmuminov, Kh. A. Sattorov, and E. U. Urinov

Institute of Polymer Chemistry and Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
ul. A. Kadirii 7-b, Tashkent, 700128 Uzbekistan

Abstract – Birefringence in longitudinal hydrodynamic field was used to determine the degree of uncoiling of fibroin molecules assuming antiparallel β -sheet structure in the fibers. A comparative study of fibroin solutions in longitudinal flow demonstrated that uncoiling of the macromolecules is largely controlled by their initial conformational state, which is a function of the quality of the solvents used.