

УДК 541.64:539.199.535.5

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНФОРМАЦИОННЫЕ, ДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ НА ОСНОВЕ L-АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2005 г. С. В. Бушин*, Н. В. Цветков**, Л. Н. Андреева*, Е. В. Беляева*,
В. О. Иванова**, М. А. Безрукова*, Н. В. Гирбасова***, А. Ю. Билибин***

*Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Санкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

***Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.
Принята в печать 29.09.2004 г.

Методами молекулярной гидродинамики, оптики и электрооптики изучены конформация и физические свойства в разбавленных растворах макромолекул цилиндрических дендримеров второй генерации на основе L-аспарагиновой кислоты. В качестве растворителей использована дихлоруксусная кислота и та же кислота с добавлением LiCl. Обнаружено, что разрыв системы внутримолекулярных водородных связей в дендримерах приводит к росту невозмущенных размеров полимерных клубков (увеличение равновесной жесткости основной цепи) при одновременном резком падении кинетической жесткости макромолекул. Такие необычные изменения являются следствием специфики химического строения исследованных цилиндрических дендримеров, заключающейся в большем числе амидных группировок в боковых дендронах их макромолекул. Детально исследована роль объемных эффектов в формировании конформационных свойств полимерных цепей цилиндрических дендримеров в растворах. Выполнен сравнительный анализ результатов, полученных для цилиндрических дендримеров в растворах дихлоруксусной кислоты и диоксана.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы существенно возрос интерес к изучению влияния растворителей на конформацию и физические свойства разветвленных макромолекул. Большинство исследований в этом направлении выполнено со сферическими дендримерами. Вопросы, которые чаще всего затрагиваются в этих работах, связаны с изучением влияния термодинамического качества растворителей или полиэлектролитных эффектов (в случае ионогенных систем) на конформацию и размеры дендримеров (см., например, работу [1]).

В приложении к дендритным макромолекулам с линейной основной цепью (цилиндрические дендримеры, ЦД) подобные исследования в значительной мере сводятся к изучению влияния растворителя на внутримолекулярные взаимодействия как внутри одного дендрона, так и между соседними дендронами. Конформация и физические свойства макромолекул ЦД главным образом определяются именно этими внутримолекулярными взаимодействиями, а растворитель может их существенно регулировать. Особенно ярко роль растворителя в формировании конформации и физических свойств макромолекул ЦД должна проявляться в тех случаях, когда внутри и между дендронами существуют специфические взаимодействия (водородные связи), которые могут быть легко разрушены, в частности, органическими кислотами.

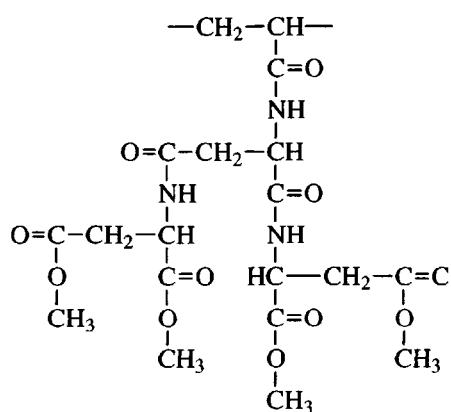
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32822 и 03-03-32333) и гранта Президента РФ (грант МД-123.2003.03).

E-mail: N.Tsvetkov@paloma.spbu.ru (Цветков Николай Викторович).

Известно, что внутримолекулярные водородные связи оказывают сильное влияние на конформационные свойства макромолекул и обеспечивают высокую степень внутримолекулярного ориентационного порядка (например, поли- γ -бензил-*L*-глутамат, дезоксирибонуклеиновая кислота) [2]. При разрыве водородных связей (за счет воздействия растворителя или температуры) происходят резкие изменения конформационных свойств макромолекул, что проявляется в гидродинамических, оптических и электрооптических свойствах их растворов.

В недавних работах [3–5] описан синтез ЦД первой и второй генераций на основе *L*-аспарагиновой кислоты и представлены результаты исследований их гидродинамических, оптических и электрооптических свойств в неполярном растворителе диоксане. Показано, что конформационные свойства таких ЦД слабо зависят от номера генерации боковых дендронов [4]. Специфической особенностью исследованных ЦД является сочетание невысокой равновесной жесткости макромолекул с их значительной кинетической жесткостью [4]. Одной из основных причин этого может быть наличие водородных связей между амидными группами боковых дендритных заместителей, на что указывают данные ИК-спектроскопии [3].

Настоящая работа посвящена выяснению роли водородных связей в формировании конформационных, динамических, оптических и электрооптических свойств указанных ЦД. Для этого были выбраны ЦД второй генерации (полимер Р2 в работе [4]). Ниже приведена структура их повторяющегося звена:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образцы ЦД второй генерации на основе *L*-аспарагиновой кислоты, ранее изученные в диоксане [4, 5]. В качестве растворителей использовали дихлоруксусную кислоту (ДХУК, $K_a = 0.05$, которая, как известно, разрушает внутримолекулярные водородные связи между амидными группами) и ДХУК с добавлением LiCl.

Методики измерений характеристической вязкости, ДЛП в потоке, равновесного и неравновесного двойного лучепреломления в электрическом поле (ЭДЛ) аналогичны тем, которые описаны в работах [4, 5].

Наблюдаемое отрицательное ДЛП в потоке для растворов $\Delta\eta$ и положительное для растворителей $\Delta\eta_0$ пропорциональны градиенту скорости g . Величина ДЛП в потоке для ДХУК $\Delta\eta_0/g = 2.4 \times 10^{-12} \text{ с}^{-1}$. Избыточный оптический коэффициент сдвига растворенного полимера $(\Delta\eta/\Delta\tau)_p$ вычисляли из соотношения

$$(\Delta\eta/\Delta\tau)_p = (\Delta\eta - \Delta\eta_0)/g(\eta - \eta_0),$$

где η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно. За величины оптических коэффициентов сдвига $[n]/[\eta]$ принимали значения $(\Delta\eta/\Delta\tau)_p$, полученные для растворов малой концентрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вискозиметрия

Как показали исследования [3], для изучаемого полимера характерно наличие системы водородных связей между амидными группами дендронов его молекул.

Использование ДХУК в качестве растворителя для полимера Р2 должно приводить к разрушению внутримолекулярных водородных связей между амидными группами дендронов. Группа NH является слабым основанием и частично протонируется в ДХУК, что приводит к электростатическому взаимодействию заряженных групп. Это проявляется в зависимости приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c (рис. 1). Как следует из рис. 1, для подавления полиэлектролитных эффектов и получения линейных зависимостей

η_{ud}/c от c в ДХУК добавляли не менее 0.5 моль/л LiCl.

Согласно работам [6, 7], значительная экранировка фиксированных зарядов полииона малыми ионами (когда потенциал взаимодействия зарядов быстро убывает с расстоянием) служит достаточным основанием, чтобы рассматривать влияние электростатических взаимодействий на размеры макромолекул по аналогии с влиянием объемных эффектов на размеры незаряженных полимерных цепей. В этом случае параметр исключенного объема Z является суммой двух слагаемых $Z = Z_0 + Z_e$, где Z_0 – обычный параметр исключенного объема, Z_e – параметр электростатического исключенного объема.

Значения характеристической вязкости в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl приведены в таблице. Как видно, они существенно выше величин, измеренных в диоксане. Одной из причин этого могут быть не полностью подавленные солью электростатические взаимодействия между протонированными амидными группами. Однако высокое содержание LiCl в ДХУК позволяет интерпретировать в дальнейшем электростатические взаимодействия в макромолекуле как объемное набухание.

При построении зависимости $\lg[\eta] \sim \lg M$ (рис. 2) для ДХУК + 0.5 моль/л LiCl использовали значения ММ, найденные методом седиментационно-диффузационного анализа в диоксане [4]. На

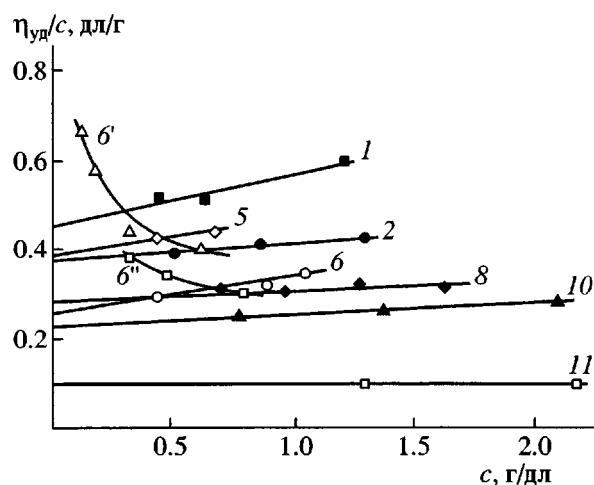


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости η_{ud}/c (1, 2, 5, 6, 8, 10, 11) в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl (6'') и в ДХУК + 0.3 моль/л LiCl (6'). Номера зависимостей соответствуют номерам образцов в таблице.

этом же рисунке приведены данные, полученные ранее из измерений $[\eta]$ в диоксане. Представленные зависимости описываются уравнениями

$$\begin{aligned} [\eta] &= K_\eta M^\alpha = 2.45 \times 10^{-3} M_{sD}^{0.78} \text{ (см/г)} \\ &\quad (\text{ДХУК} + 0.5 \text{ моль/л LiCl}) \\ [\eta] &= 1.25 \times 10^{-2} M_{sD}^{0.585} ([\eta] \text{ в см}^3/\text{г}) \\ &\quad (\text{диоксан}) \end{aligned} \quad (1)$$

Больший показатель степени в уравнении для ЦД в смеси ДХУК + 0.5 моль/л LiCl по сравнению

Гидродинамические и оптические характеристики образцов Р2 в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl и диоксане

Образец, №	[η], дL/g		$M_{sD} \times 10^{-3}$	Степень полимеризации	[n]/[η] × 10 ¹⁰	
	ДХУК + 0.5 моль/л LiCl	диоксан [1]			диоксан [1]	ДХУК + 0.5 моль/л LiCl
1	0.38	0.26	279	590	4.61	
2		0.225	179	379		
3	0.46	0.19	318	672	3.53	
4		0.163	220	466		
5	0.40	0.164	281	595	4.04	-11.5
6	0.25	0.15	212	449	3.54	-13.5
7		0.14	135	286		
8	0.31	0.135	139	294		
9		0.124	128	270		
10	0.24	0.1	91	191		-12.3
11	0.10	0.055	48	102		
Мономер	0.098					0

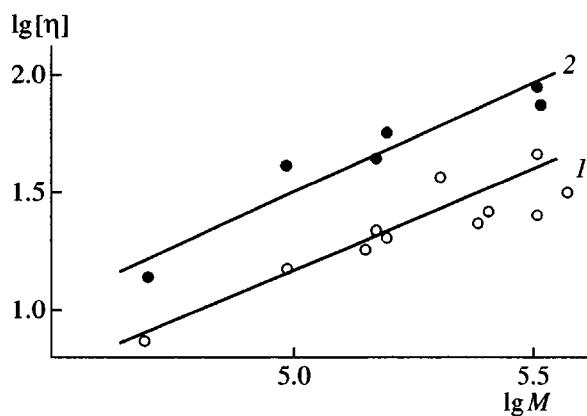


Рис. 2. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от ММ для образцов Р2 в диоксане (1) [1] и ДХУК + 0.5 моль/л LiCl (2).

с диоксаном может свидетельствовать как о больших объемных эффектах, так и о более высокой равновесной жесткости исследуемого полимера в кислотном растворителе. Из температурных измерений характеристической вязкости полимера Р2 в смеси ДХУК + 0.5 моль/л LiCl в интервале 21–50°C получено *небольшое отрицательное значение для температурного коэффициента* $\alpha = d\ln[\eta]/dT = -0.0008$.

Для полимерного раствора (в отсутствие электролитных эффектов) температурная зависимость вязкости в принципе может определяться [2] совокупностью двух механизмов – уменьшением длины сегмента Куна A (увеличение энергии теплового движения в цепи снижает ее скелетную жесткость, поддерживаемую эффектами близкодействия) и объемным набуханием при повышении температуры T . При *большом положительном* значении $d\ln[\eta]/dT$ размеры макромолекул определяются эффектом объемного набухания. При *значительном отрицательном* температурном коэффициенте решающую роль в формировании конформационных свойств играет равновесная жесткость цепи (близкодействие), а роль объемных эффектов (далньодействия) при этом второстепенна.

Измеренный температурный коэффициент для Р2 в смеси ДХУК + 0.5 моль/л LiCl (отрицательный по знаку) весьма невелик по абсолютной величине, что указывает на существенную роль обоих описанных выше механизмов.

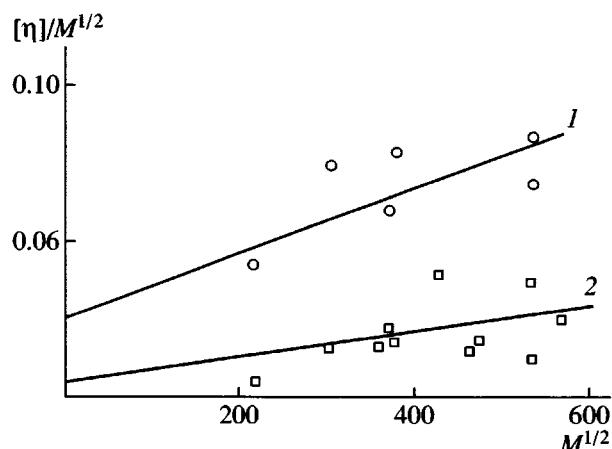


Рис. 3. Зависимость $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl (1) и в диоксане (2) (2).

На рис. 3 (прямая 1) представлена зависимость $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ в случае ДХУК + 0.5 моль/л LiCl. Эта зависимость аппроксимирована, согласно уравнению [8], соотношением

$$[\eta]/M^{1/2} = \Phi(A/M_L)^{3/2} + 0.51\Phi BM^{1/2} \quad (2)$$

Здесь постоянная Флори $\Phi = 2.0 \times 10^{23}$ моль⁻¹; B – постоянная, не зависящая от ММ; $M_L = M/L$ – масса единицы длины цепи, равная 189.2×10^{-8} см для Р2; A – длина сегмента Куна. Из отрезка, отсекаемого прямой от оси ординат, найдена экстраполированная к $Z = 0$ величина $A = 66 \times 10^{-8}$ см.

На рис. 3 приведена также зависимость, полученная для Р2 в диоксане [4] (прямая 2). Ее экстраполяция к $M^{1/2} \rightarrow 0$ позволяет найти длину сегмента Куна $A = 44 \times 10^{-8}$ см в случае незаряженного полимера в диоксане, т.е. при $Z = Z_0 = 0$. Различие значений A , полученных в двух растворителях, весьма заметно и может быть связано в первую очередь с системой водородных связей в боковых цепях, существующих у Р2 в диоксане [3]. Эта система связей между соседними и более удаленными боковыми привесками в ЦД может приводить, как отмечалось в работах [4, 5], к специфической конформации макромолекулы с повышенной свернутостью ее основной цепи.

Температурный коэффициент вязкости $\alpha = d(\ln[\eta])/dT$ имеет две составные части: положительную $\alpha_{(+)} = d(\ln(\alpha_{\eta}^3))/dT$ и отрицательную $\alpha_{(-)} = -(3/2)d(\ln A)/dT$, причем знак и величина у первой определяется ростом коэффициента набухания

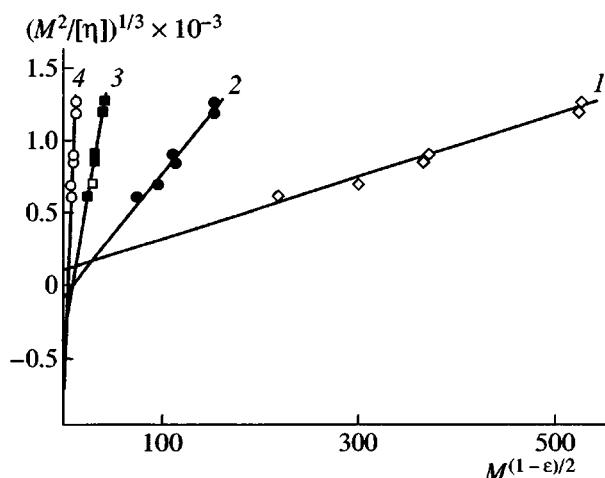


Рис. 4. Зависимость $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{(1-\varepsilon)/2}$ при значениях $\varepsilon = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3) и 0.6 (4).

α_{η} , а у второй — уменьшением длины сегмента Куна A молекулы с повышением температуры T . Вторая, “структурная”, часть температурного коэффициента вязкости может быть оценена как $\alpha_{(-)} = -5.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, в соответствии с процедурой, детально описанной в работе [9]. Соответственно для положительного слагаемого температурного коэффициента вязкости, характеризующего увеличение роли объемных эффектов с повышением температуры, получаем оценку $\alpha_{(+)} = +4.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Большие абсолютные значения положительного и отрицательного слагаемых температурного коэффициента вязкости свидетельствуют о существенном влиянии на свойства молекул полимера в растворе как их равновесной жесткости, так и объемного набухания в смеси ДХУК + 0.5 моль/л LiCl. Весьма большое значение слагаемого $\alpha_{(+)}$, характеризующего роль эффектов объемного набухания молекул, возможно, связано с увеличением подвижности противоионов, что приводит к ослаблению экранирования зарядов на макромолекуле при повышении температуры, и, как следствие, к росту электростатического исключенного объема Z_e .

Для характеристики влияния растворителя на размеры и конформационные свойства молекул P2 в смеси ДХУК + 0.5 моль/л LiCl выполнен также анализ зависимости $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от ММ для модели червеобразной цепи с учетом объемного набухания макромолекул, детально изложенный в работах [7, 10–12].

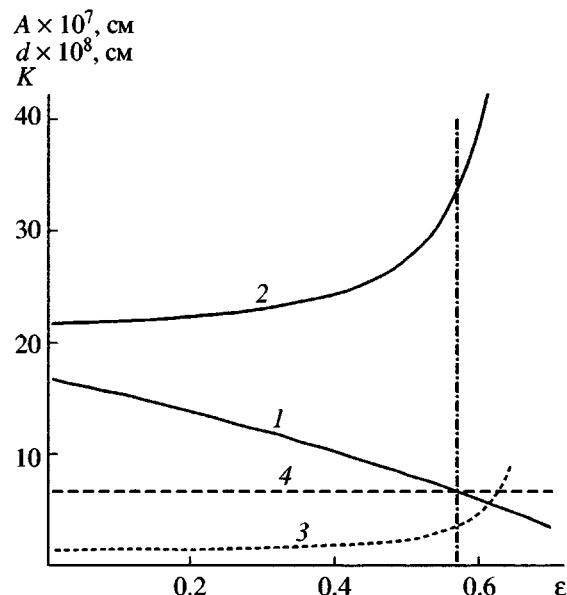


Рис. 5. Величины A (1), d (2) и K (3) при разных ε ; $4 - A = 66 \times 10^{-8}$ см.

С этой целью на рис. 4 приведены зависимости $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{(1-\varepsilon)/2}$ для разных значений ε (параметр ε используется для характеристики отклонений размеров цепи от невозмущенных в связи с объемными эффектами). Зависимости аппроксимированы прямыми.

Для серии значений параметра ε были рассчитаны величины длины сегмента Куна A и гидродинамического диаметра молекул d . Результаты этих расчетов графически представлены на рис. 5. Горизонтальная прямая на уровне, соответствующем длине сегмента Куна невозмущенной молекулярной цепи $A = 66 \times 10^{-8}$ см в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl (прямая 4), пересекает кривую 1 при значении $\varepsilon = 0.57$. Эта величина заметно превосходит максимальное теоретическое значение для незаряженного полимера в хорошем растворителе [12]. Не исключено, что такое отклонение связано с дополнительной негауссовостью молекул P2 в смеси ДХУК + 0.5 моль/л LiCl, вызванной электростатическим отталкиванием удаленных участков цепи при их сближении. Отметим, что без учета объемных эффектов ($\varepsilon = 0$) кажущаяся величина равновесной жесткости сегмента Куна P2 в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl равна 160×10^{-8} см.

Диаметр d червеобразной модели молекулы P2 в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl равен 33×10^{-8} см (пересечение кривой 2 на рис. 5 вертикалью при

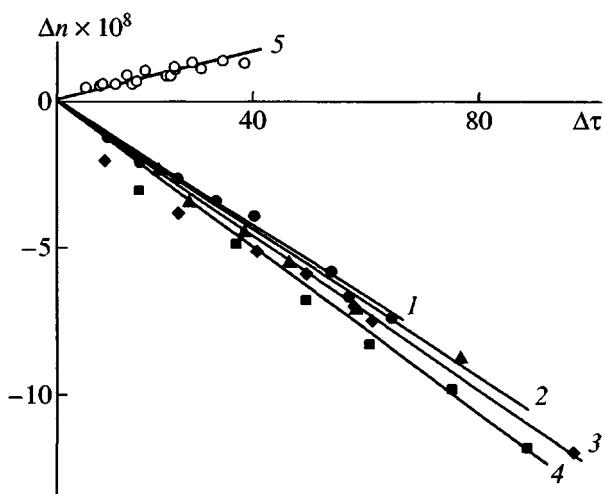


Рис. 6. Зависимость двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta \tau$ для образов Р2 в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl (1–4) и в диоксане [1] (5). Образцы 5 (1, 2), 6 (3) и 10 (4). $c = 0.44$ (1), 0.68 (2), 0.89 (3) и 0.78 г/дл (4).

$\varepsilon = 0.57$), т.е. практически тот же, что и в диоксане. Отношение $d/A = 0.5$.

В работе [4] был детально исследован объемный параметр

$$K = (\pi d^2/4)/(vM_L/N_A) \quad (3)$$

для Р2 в диоксане. Было отмечено высокое среднее значение $K_{\text{ср}} = 5.9 \pm 2.0$ для гребнеобразных полимеров и заметно меньшее $K = 3$ для изученного полимера. Также было показано, что уменьшение K для Р2 в диоксане свидетельствует об увеличении плотности распределения звеньев боковых цепей молекулы в направлении, нормальному к основной цепи, в сравнении с обычной гребнеобразной макромолекулой при той же ММ бокового привеска.

Как видно из рис. 5 (кривая 3), значение $K = 3.9$ для Р2 в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl несколько выше, чем в растворах в диоксане. Такое увеличение параметра K можно рассматривать как приближение конформации молекулы Р2 в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl к конформации обычной гребнеобразной цепи. Это, по-видимому, можно интерпретировать как некоторое разворачивание дендритных цепей в молекулах Р2, сопровождающееся уменьшением их плотности.

Двойное лучепреломление в потоке

На рис. 6 приведены экспериментальные значения двойного лучепреломления в потоке Δn в зависимости от напряжения сдвига $\Delta \tau$ в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl. Следует отметить два обстоятельства: во-первых, в отличие от положительно-го эффекта в диоксане [4], в кислотных растворах величина $\Delta n/\Delta \tau$ отрицательна; во-вторых, по абсолютной величине оптический коэффициент в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl в несколько раз больше, чем в диоксане.

При сопоставлении значений оптического коэффициента сдвига цилиндрического дендримера Р2 в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl и в диоксане следует учесть, что оптические плотности молекулярного клубка (или показатель преломления n_k) и диоксана (n_s) различаются. Напомним, что инкремент показателя преломления для системы Р2–диоксан $dn/dc = 0.054$, в то время как для системы Р2–ДХУК + 0.5 моль/л LiCl величина dn/dc мала и равна 0.014. В связи с этим при обсуждении оптических характеристик Р2 в диоксане следует учесть влияние оптических эффектов формы на наблюдаемое ДЛП в потоке, а при использовании в качестве растворителя ДХУК + 0.5 моль/л LiCl роль данных эффектов будет соизмерима с погрешностью эксперимента.

Для систем, в которых оптические плотности молекулярных клубков и растворителя различаются, оптический коэффициент сдвига $[n]/[\eta]$ представляется в виде суммы трех членов [2]:

$$[n]/[\eta] = [n]_i/[\eta] + [n]_f/[\eta] + [n]_{fs}/[\eta] \quad (4)$$

Первое слагаемое – вклад, обусловленный собственной оптической анизотропией молекул, для гауссовой цепи определяется соотношением Куна

$$\frac{[n]_i}{[\eta]} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s}(\alpha_1 - \alpha_2)_i, \quad (5)$$

где $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ – собственная оптическая анизотропия сегмента, T – температура.

Второе слагаемое в уравнении (4) – величина эффекта макроформы, которая для наиболее высокомолекулярного образца может быть оценена как $[n]_f/[\eta] = -3 \times 10^{10} \text{ см}^2 \text{ г}^{-1}$. Третье слагаемое в выражении (4) – эффект микроформы – опреде-

ляется ММ сегмента и функцией отношения его осей.

Учет оптических эффектов микро- и макроформы для Р2 в диоксане приводит к составляющей оптического коэффициента сдвига, обусловленной собственной анизотропией сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$)_i, $[n]_i/[\eta] \approx -8 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{г}$. Если воспользоваться уравнением (5), то по данным ДЛП в потоке в диоксане для собственной анизотропии сегмента величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = -100 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, а по измерениям в ДХУК + 0.5 моль/л LiCl она равна $-150 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

Также мы исследовали ДЛП в потоке Р2 (образец 3) в ДМСО. В этом растворителе для Р2 величина $d\eta/dc \approx 0$, а потому оптические эффекты формы в нем не проявляются. Вместе с тем ДМСО существенно менее агрессивен (по сравнению с ДХУК) по отношению к внутримолекулярным водородным связям. Поэтому разумно предположить, что конформационные свойства Р2 в диоксане и ДМСО являются сходными. Величина $[n]_i/[\eta]$ для Р2 в ДМСО оказалась равной $-6.5 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{г}$, $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = -80 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Близость значений $(\alpha_1 - \alpha_2)_i$ для Р2 в этих двух растворителях подтверждает корректность выполненного выше учета оптических эффектов формы макромолекул в диоксане.

Таким образом, величина $(\alpha_1 - \alpha_2)_i = S(a_{||} - a_{\perp}) = S\Delta a_i$ в случае диоксана меньше, чем в случае ДХУК + 0.5 моль/л LiCl. Такое различие прежде всего обусловлено увеличением равновесной жесткости основной цепи Р2 в кислотных растворах. Действительно, подстановка величины S без учета влияния объемных эффектов приводит к значениям $\Delta a_i = -2.7 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ (диоксан) и $\Delta a_i = -2.3 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ (ДХУК + 0.5 моль/л LiCl). Эти значения практически совпадают, указывая на близость собственных оптических характеристик мономерных звеньев Р2 в приведенных растворителях.

Динамические и электрооптические свойства

Результаты, полученные методом неравновесного ЭДЛ для Р2 в ДХУК, представлены на рис. 7 в виде зависимости ДЛП Δn от квадрата напряженности синусоидально-импульсного поля E^2 при различных частотах v . Видно, что зависимости носят линейный характер, причем их наклон

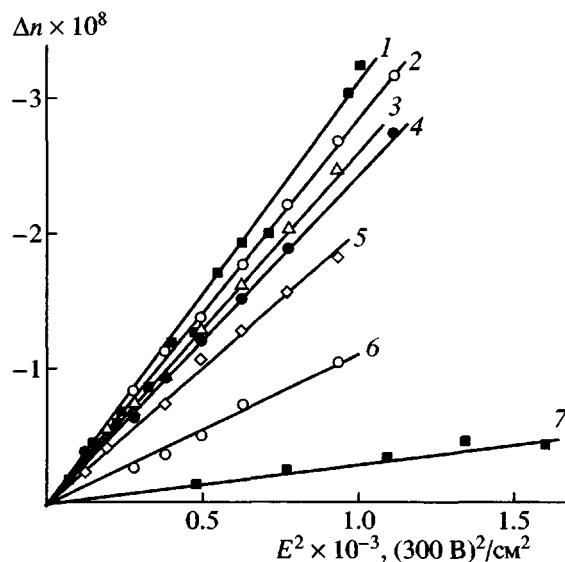


Рис. 7. Зависимость двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для образца 7. $c = 0.33 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$, частота $v = 0$ (1), 13.5 (2), 50 (3), 95 (4), 190 (5) и 600 кГц (6); 7 – зависимость для ДХУК на тех же частотах.

уменьшается с ростом частоты, приближаясь к таковому для ДХУК. По полученным зависимостям могут быть определены удельные постоянные Керра K_v при фиксированной частоте v синусоидального поля:

$$K_v = \frac{\Delta n_v - \Delta n_0}{cE^2} \quad (6)$$

Здесь Δn_v и Δn_0 – ЭДЛ раствора с концентрацией c и растворителя при частоте v , E – напряженность синусоидально-импульсного электрического поля.

На рис. 8 показана дисперсионная зависимость $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ от $\lg v$ для Р2 (образец 7) в ДХУК. Видно, что дисперсионная кривая спадает практически до нуля. Это свидетельствует о том, что ЭДЛ в растворах Р2 в ДХУК происходит по дипольному механизму, т.е. связано с вращением в электрическом поле макромолекул (или их частей) за счет наличия у них постоянного дипольного момента. Для сравнения на рис. 8 приведена дисперсионная зависимость для этого же образца Р2 в диоксане. Видно, что общий ход зависимостей 1 и 2 на рис. 8 идентичен. Это указывает на дипольный механизм возникновения ЭДЛ в растворах Р2 как в диоксане, так и в ДХУК.

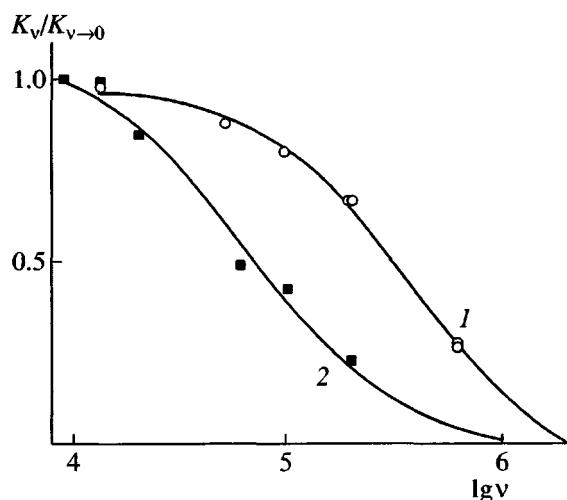


Рис. 8. Дисперсионные зависимости $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ для ЦД в ДХУК (1) и в диоксане (2).

Вместе с тем анализ зависимостей на рис. 8 позволяет сделать вывод о кардинальных отличиях в динамических характеристиках макромолекул Р2 в диоксане и ДХУК. Действительно, дисперсионная зависимость для Р2 в диоксане лежит в области более низких частот, чем в ДХУК. При близости динамических характеристик макромолекул Р2 в этих двух растворителях ситуация должна была бы быть обратной. Положение дисперсионной кривой в частотной области определяется временем релаксации (или коэффициентом вращательного трения) молекулы. Последний связан с размерами и конформацией макромолекулы, а также прямо пропорционален вязкости растворителя. Так как вязкость у ДХУК в ~6 раз больше, чем у диоксана, можно было ожидать, что дисперсионная зависимость Р2 в ДХУК будет находиться в области более низких частот по сравнению с таковой для диоксана. Эксперимент свидетельствует об обратном. Из дисперсионных зависимостей Р2 могут быть получены времена релаксации макромолекул (по половине спада дисперсионной кривой). Эти времена, отнесенные к вязкости растворителя, $t/\eta_0 = 13 \times 10^{-5}$ с/П для Р2 в диоксане и 0.7×10^{-5} с/П для Р2 в ДХУК, т.е. они различаются в ~20 раз. Отметим, что для одного и того же полимера в разных растворителях указанные величины должны быть близки между собой.

Чтобы объяснить эти противоречия, следует вспомнить, что времена релаксации ЭДЛ зависят не только от размеров и формы макромолекул,

но и от механизма их переориентации в электрических полях. Такой механизм может быть как крупномасштабным, связанным с вращением молекулы как целого (кинетически жесткая цепь), так и мелкомасштабным, обусловленным локальными движениями малых, по сравнению со всей макромолекулой, участков цепи (кинетически гибкая цепь). О механизме переориентации во внешних полях обычно судят, сопоставляя времена релаксации $\tau = 1/2D_r$ (D_r – коэффициент вращательной диффузии) с молекулярной массой M и характеристической вязкостью $[\eta]$, в рамках соотношения [2]

$$M\eta_0 D_r [\eta] = FRT, \quad (7)$$

где F – модельный параметр, изменяющийся для кинетически жестких макромолекул от 0.13 для палочки до 0.42 для сферической глобулы. Для Р2 (образец 7) в диоксане $F = 0.29$. Это однозначно указывает на то, что основным механизмом, ответственным за возникновение ЭДЛ в растворах данного полимера, является крупномасштабное вращение макромолекул. Иными словами, в диоксане макромолекулы Р2 проявляют значительную кинетическую жесткость. Наоборот, для Р2 (образец 7) в ДХУК $F = 9.5$, что более чем на порядок превосходит предельно возможное значение для кинетически жестких молекул и указывает на мелкомасштабный механизм переориентации макромолекул Р2 в электрическом поле в случае этого растворителя. При оценке в соотношение (7) подставлена величина $[\eta]$ для Р2 в смеси ДХУК + 0.5 моль/л LiCl, которая меньше значений приведенной вязкости Р2 в ДХУК, а потому величина F для ЦД в кислоте может быть даже несколько занижена.

Оценим размеры элемента макромолекулы Р2 в ДХУК, ориентация которого обусловливает наличие в растворах электрооптического эффекта. Для этого в первом приближении воспользуемся формулой Стокса для шариков, из которой можно оценить характерный масштаб элемента $d = (RTt/\pi\eta_0)^{1/3} \approx 60 \times 10^{-8}$ см. Приведенное значение близко к длине сегмента Куна Р2; это свидетельствует о том, что макромолекула Р2 в ДХУК проявляет значительную кинетическую гибкость, и ее переориентацию во внешнем поле в первом приближении можно рассматривать как сегментальное движение.

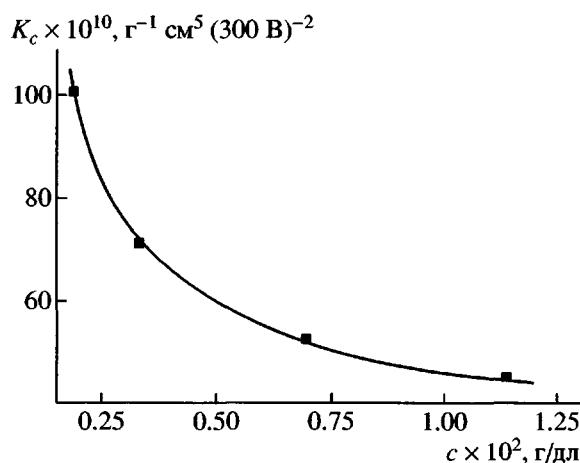


Рис. 9. Концентрационная зависимость константы Керра K_c для образца 7 в ДХУК.

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ в растворах ЦД в ДХУК, иллюстрирует рис. 9, на котором приведена концентрационная зависимость удельной постоянной Керра K_c (при $v = 0$) для P2 (образец 7) в ДХУК. Видно, что K_c сильно возрастает по абсолютной величине при разбавлении раствора. Эта зависимость качественно повторяет концентрационные зависимости приведенной вязкости P2 в ДХУК (рис. 1) и обусловлена, по-видимому, зарядовыми эффектами в изучаемых растворах.

Следует также отметить, что удельные постоянные Керра для P2 в ДХУК отрицательны и по знаку совпадают с ДЛП в потоке. Обычно для жесткоцепных полимеров этот факт интерпретируется как сходство крупномасштабных механизмов переориентации макромолекул в электрическом и гидродинамическом полях. Для P2 в ДХУК мы не можем сделать аналогичного утверждения. Совпадение знаков ЭДЛ и ДЛП в потоке в данном случае связано скорее всего с тем, что эффект Керра в растворах P2 в ДХУК определяется электрооптическими свойствами отдельных сегментов макромолекулы, которые имеют отрицательную оптическую анизотропию и значительную составляющую дипольного момента в направлении роста цепи.

Сопоставим значения K_c для P2 в ДХУК с величинами, полученными для него в диоксане [5]. Значения K_c для P2 в ДХУК по абсолютной величине более чем в 25 раз превосходят таковые для растворов в диоксане. Столь огромные отличия

обусловлены прежде всего не изменениями оптических или конформационных свойств макромолекул ЦД при вариации растворителя, а влиянием на электрооптические характеристики полярности молекул растворителя. Это явление детально изучено и описано нами в работах [13–15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение отметим специфическую роль внутримолекулярных водородных связей в формировании конформации, оптических и динамических свойств макромолекул ЦД на основе α -аспарагиновой кислоты. Они обеспечивают крупномасштабную переориентацию макромолекул ЦД во внешних полях, одновременно способствуя формированию у них достаточно компактных конформаций. Иными словами, эти связи являются одной из основных причин необычного сочетания невысокой равновесной и высокой кинетической жесткости макромолекул исследованных ЦД.

ДХУК приводит к разрыву внутримолекулярных водородных связей в ЦД. Размеры молекулярных клубков возрастают, что соответствует увеличению длины статистического сегмента. Однако при этом резко падает кинетическая жесткость. Переориентация макромолекул ЦД в ДХУК во внешних полях происходит уже за счет локальных движений малых (по сравнению со всей макромолекулой) фрагментов цепи. Отметим, что разрыв водородных связей в линейных полимерах (например, в поли- γ -бензил- L -глутамате) сопровождается одновременным падением как кинетической, так и равновесной жесткости макромолекул. Это связано с тем, что водородные связи в линейных полипептидах непосредственно образуются между группами в основной полимерной цепи (и обуславливают ее вторичную структуру с повышенной жесткостью), а в ЦД – между боковыми дендритными заместителями.

Следует подчеркнуть, что столь высокая чувствительность к природе растворителя у ЦД на основе L -аспарагиновой кислоты является следствием их специфической химической структуры – наличия большого числа амидных группировок в боковых дендронах. Эти ЦД можно отнести к объектам нанодиапазона, способным чутко реагировать на изменения внешних условий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bosman A.W., Janssan H.M., Mejer E.W. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 7. P. 1665.
2. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
3. Гирбасова Н.В., Мигунова И.И., Распопова И.Р., Билибин А.Ю // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 550.
4. Бушин С.В., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 1008.
5. Цветков Н.В., Иванова В.О., Ксенофонтов И.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 253.
6. Птицын О.Б. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 7. С. 1084; № 8. С. 1251; № 9. С. 1401.
7. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Hurper and Row, 1971. Ch. VI.
8. Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. C. 1963. № 1. P. 137.
9. Цветков В.Н., Бушин С.В., Безрукова М.А., Астапенко Э.П., Диденко С.А., Хрипунов А.К., Денисов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1632.
10. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Бушин С.В., Якиманский А.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1537.
11. Shtennikova I.N., Kolbina G.F., Bushin S.V., Yakimansky A.V., Filippova T.V. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. P. 1584.
12. Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
13. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
14. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Беляева Е.В., Цветков В.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 4. С. 503.
15. Цветков Н.В., Ксенофонтов И.В., Куракина В.О., Аверина М.С., Кештев М.Л., Шифрина З.Б., Русланов А.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 297.

Conformational, Dynamic, and Electrooptical Properties of Macromolecules of L-Aspartic Acid-Based Cylindrical Dendrimers: Effect of Solvent

S. V. Bushin*, N. V. Tsvetkov**, L. N. Andreeva*, E. V. Belyaeva*, V. O. Ivanova**,
M. A. Bezrukova*, N. V. Girbasova***, and A. Yu. Bilibin***

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Faculty of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198904 Russia

***Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 26, Petrodvorets, St. Petersburg, 198904 Russia

Abstract—Conformation and physical properties in dilute solutions of macromolecules of *L*-aspartic acid-based cylindrical dendrimers of the second generation were studied by the methods of molecular hydrodynamics, optics, and electrooptics. Dichloroacetic acid and dichloroacetic acid containing LiCl additives were used as solvents. It was shown that the rupture of the system of intramolecular hydrogen bonds in dendrimers leads to an increase in the unperturbed dimensions of polymer coils (a rise in the equilibrium rigidity of the main chain) with a concomitant sharp drop in the kinetic rigidity of macromolecules. These unusual changes are related to the chemical structure of the cylindrical dendrimers under study which contain a great number of amide groups in side dendrons. The role of volume effects in the formation of conformational properties of polymer chains of cylindrical dendrimers in solutions was examined in detail. The comparative analysis of the experimental data obtained for cylindrical dendrimers in solutions of dichloroacetic acid and dioxane was performed.