

УДК 541(64+24):535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ
В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Анушфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г.,
Торчинский И. А., Шевелева Т. В., Шестопалов Б. В.

Исследовано влияние молекулярного веса полимера на внутримолекулярную подвижность макромолекул в растворе для полимеров акрилового ряда с люминесцирующими метками (ЛМ), расположеннымными в основной цепи или боковых радикалах исследуемых макромолекул. Измерены зависимости времен релаксации от молекулярного веса $\tau_w(M)$ для ионизированной полиметакриловой кислоты в воде с ЛМ различного строения в интервале $M=2700-330\,000$. На кривой $\tau_w(M)$ обнаружен переход от области больших молекулярных весов ($M>10^4$), где τ_w не зависит от M , к области малых молекулярных весов ($M<10^4$), в которой τ_w уменьшается с низением M . Зависимость $\tau_w(M)$ в области малых M проанализирована и объяснена в рамках теории гауссовых субцепей для конечного числа сегментов. Показано, что при малых M выполняется соотношение $1/\tau_w=1/\tau_{цел}+1/\tau_{вн}$, т. е. наблюдаемая подвижность может быть представлена в первом приближении как сумма вкладов вращения макромолекулы как целого $1/\tau_{цел}$ и внутримолекулярной подвижности $1/\tau_{вн}$.

В макромолекулах гибкоцепных полимеров достаточно большого молекулярного веса основными типами движений, проявляющимися в процессах диэлектрической релаксации [1-4], поляризованной люминесценции [5, 6], ЯМР [7] и поглощения ультразвука [8-11] в растворах полимера, являются так называемые мелко- и среднемасштабные движения [12]. Это процессы обусловлены либо совместным движением гибких боковых радикалов с примыкающим участком основной цепи, либо движением довольно больших участков основной цепи. Однако во всех этих случаях масштабы движений малы по сравнению с размером цепи как целого, а основные кинетические параметры (времена релаксации, интенсивности процессов, отнесенные к единичной весовой концентрации полимера) не зависят от молекулярного веса.

Изучение физических свойств сравнительно коротких макромолекул, содержащих небольшое число статистических сегментов (олигосеры гибкоцепных полимеров, полужесткие макромолекулы), требует учета взаимодействия внутримолекулярных мелко- и среднемасштабных движений и более крупномасштабных процессов — деформации и вращательной диффузии макромолекулы как целого.

Влияние молекулярного веса на времена релаксации макромолекул в растворе исследовано экспериментально диэлектрическим методом для ряда полимеров [1-4, 13], методом поляризованной люминесценции (ПЛ) для полиакриламида с концевой люминесцирующей меткой (ЛМ) в воде [6], а также методом ЯМР [7]. Было показано, что времена релаксации в исследованных полимерах в растворе только в области малых молекулярных весов зависят от молекулярного веса.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию зависимости молекулярной подвижности в растворах полимеров, проявляющейся в поляризации люминесценции, от молекулярного веса полимерной цепи. Метод ПЛ позволяет исследовать релаксационные процессы, связанные с движением основной цепи макромолекул, боковых радикалов или конца цепи (в зависимости от положения метки в макромолекуле) [14-16]. В качестве объектов исследования были выбраны полиметакриловая (ПМАК) и полиакриловая (ПАК) кислоты с ЛМ в боковых радика-

лах и полиметилметакрилат (ПММА) с ЛМ в основной цепи. В качестве ЛМ для всех исследованных полимеров были использованы антраценовые группы, кроме того были исследованы ПМАК — ЛМ с ЛМ различной природы и строения.

Экспериментальная часть

Фракции полимеров с ЛМ были получены фракционированием полимеров, содержащих ЛМ, или фракционированием полимеров без ЛМ с последующим присоединением ЛМ. Фракционирование проводили методом дробного осаждения. Молекулярные веса фракций определяли вискозиметрически. Количество ЛМ в полимерах оценивали методом УФ-спектроскопии. Исследованные полимеры и типы ЛМ представлены в таблице.

Строение исследованных полимеров с ковалентно присоединенными метками

| Шифр образца | Строение полимера с меткой | Шифр образца | Строение полимера с меткой |
|----------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|
| ПМАК-ЛМ ₁ | | ПММА-ЛМ ₅ | |
| ПАК-ЛМ ₁ | | ПМАК-ЛМ ₁ | |
| ПМАК-ЛМ ₂ | | | |

ПММА с антраценовыми группами в основной цепи (ПММА — ЛМ₅) получен свободно-радикальной сополимеризацией ММА с 9-винилантраценом [14]. Фракционирование проводили по методу [17]. Выделено пять фракций ПММА — ЛМ₅ с молекулярными весами $(8-43) \cdot 10^4$, оцененными по формуле $[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.68}$ в дихлорэтане при 25° [18]. Каждая из фракций содержала примерно одну метку на 1000 метилметакрилатных звеньев. ПМАК с ациламинонафталинсульфокислотными группами (ПМАК — ЛМ₂) получена при взаимодействии полиметакрилоилхлорида с 1-аминонафталин-5-сульфокислотой с последующим гидролизом хлорангидридных групп [19]. Выделено четыре фракции ПМАК — ЛМ₁ с $M_w = 7 \cdot 10^3 - 10^5$. Каждая фракция содержала примерно одну ЛМ на 300 звеньев ПМАК. ПМАК и ПАК с 9-антилдиазометаном (ПАК — ЛМ₁ и ПМАК — ЛМ₁) были получены при взаимодействии соответствующих фракций полимеров с 9-антилдиазометаном [20] по методике, разработанной нами ранее [21]. ПАК и ПМАК без меток получены свободно-радикальной полимеризацией акриловой кислоты в диоксане [22] и метакрило-

вой кислоты в метилэтилкетоне [23] и расфракционированы по методу [17]. Молекулярные веса фракций оценивали по формулам: для ПМАК $[\eta]=6,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,5}$ в 0,002 н. HCl в воде при 30° (θ-растворитель [24]), справедливо в широком интервале M_n [25–27]; для ПАК $[\eta]=12,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,5}$ в 1,5 н. NaBr при 25° [28]. Выделено шесть фракций ПАК с $M_n=13 \cdot 10^4 - 9 \cdot 10^5$ и девять фракций ПМАК с $M_n=4 \cdot 10^3 - 33 \cdot 10^4$.

Все фракции ПМАК – ЛМ₁ и ПАК – ЛМ₁ содержали примерно одну метку на 1500 звеньев полимера. Для получения ПМАК с 10-метил-9-антралоксиметановыми группами – ПМАК – ЛМ₂ был осуществлен синтез не известного ранее 10-метил-9-диазометилантрацена *.

Описание синтеза. 10-Метил-9-антральдегид (I) получен формилированием 10-метилантрацена по методу, аналогичному [29]. Выход 85% от теоретич., т. пл. 170–171° (лит. данные т. пл. 173° [30]). Гидразон 10-метил-9-антральдегида (II) приготовлен аналогично способу [20]. При перекристаллизации из этанола получен II с выходом 75% от теоретич., т. пл. 177–178°. ИК-спектр II подтверждает предполагаемое строение (исчезает полоса 1690 cm^{-1} карбонильной группы исходного альдегида и появляются полосы 3360 и 1620 cm^{-1} , отвечающие связям $-\text{NH}_2$ и $-\text{C}=\text{N}-$ в структуре гидразона $\text{Ar}-\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$). Найдено, %: N 11,93, 11,97. $C_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$. Вычислено, %: N 11,95. 10-Метил-9-диазометилантрацен (III) синтезирован окислением II желтой окисью ртути [31]. 0,5 г гидразона II, 0,6 г безводного сульфата натрия, 10 мл абсолютного эфира, 0,25 мл этанола, насыщенного гидроокисью калия, и 1,25 г желтой окиси ртути помещали в ампулу и встряхивали в течение 3 час. Эфирный раствор отделяли, осадок несколько раз промывали эфиром. Объединенный эфирный раствор фильтровали и отгоняли эфир при пониженном давлении. Оставшееся вещество экстрагировали при комнатной температуре петролейным эфиром (т. кип. 40–60°), отделяли нерастворившиеся частицы и при пониженном давлении отгоняли растворитель. Остаток представлял собой 10-метил-9-диазометилантрацен (кирпично-красное кристаллическое вещество, быстро разлагающееся при 80°), выход 0,12 г (25% от теоретич.). Найдено, %: N 11,88; 11,90. $C_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Вычислено, %: N 12,05. ИК-спектр полученного соединения содержал сильную полосу поглощения при 2065 cm^{-1} , отвечающую диазогруппе [20, 32]. УФ-спектр имеет широкую полосу поглощения 350–450 nm с вырожденной колебательной структурой. При реакции III с уксусной кислотой в растворе гексана, протекающей при комнатной температуре с количественным выходом, образуется 10-метил-9-ацетоксиметилантрацен (IV), который после кристаллизации из этанола представляет собой желтые пластичные кристаллы с т. пл. 144–146°. Его структура подтверждена данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии.

ПМАК – ЛМ₂, полученная при взаимодействии ПМАК ($M_n=2700$) с 10-метил-9-диазометилантраценом, содержала примерно одну ЛМ₂ на 1500 звеньев ПМАК.

Измерения поляризации люминесценции проводили на установке, описанной в [33]. Люминесценцию возбуждали линиями ртутного спектра 313 nm для ЛМ₁ и 365 nm для ЛМ₁, ЛМ₂ и ЛМ₅ и выделяли фильтром с максимумом пропускания 436 nm . Длительность флуоресценции τ_f всех полимеров с ковалентно присоединенными метками в растворе измерена на флуорометре ГОИ ИФ-39 **. Зависимости $1/P$ от T/η (P – поляризация, η – вязкость растворителя, T – абсолютная температура) были получены при постоянной температуре 25°, при изменении вязкости растворителя в смесях вода – сахароза (для ПМАК, ПАК), метилацетат – триацетин (для ПММА). Концентрация полимеров в растворе 0,05% для всех ЛМ с антраценовыми группами и 0,2% для ЛМ₇.

Для всех полученных фракций исследуемых полимеров (ПМАК, ПАК, ПММА) были измерены зависимости $1/P(T/\eta)$, вычислены значения средневзвешенных времен релаксации τ_w с помощью соотношения [16, 34]

$$\tau_w = \frac{(1/P_0' + 1/3) 3\tau_f}{1/P - 1/P_0'} \quad (1)$$

и получены зависимости $\tau_w(M)$ (рис. 1). Обнаружено, что при $M > 10^4$ τ_w практически не зависит от M для всех исследуемых полимеров (ПМАК, ПАК, ПММА) и для различных релаксационных процессов в макромолекулах (движений участков основной цепи в ПММА – ЛМ₅ [14, 15] или совместных движений участков цепи и боковых радикалов при вращении в боковых радикалах – ПМАК – ЛМ₁, ПМАК – ЛМ₇, ПАК – ЛМ₁). Другая особенность полученных закономерностей $\tau_w(M)$ – значительная зависимость τ_w от молекулярного веса в области $M \leq 10^4$. На всех зависимостях $\tau_w(M)$, измеренных в широком интервале M ($10^3 - 10^5$) для ПМАК – ЛМ₁, ПМАК – ЛМ₇, ПМАК – ЛМ₂, наблюдается четкий переход от области больших M , где τ_w практически не зависит от M , к области малых M и сильной молекулярно-весовой зависимости τ_w . Строение и природа ЛМ и длительность люминесценции ($\tau_f=10,3$ и

* При участии Г. А. Соловьевой.

** Авторы сердечно благодарят В. И. Широкова и Т. В. Веселову за работу по измерению τ_f .

5,2 нсек для ЛМ₁ и ЛМ₇) не влияют на характер молекулярно-весовых зависимостей τ_w . Наконец (см. рис. 1), в области больших M τ_w не зависит от M не только для обычного гибкого полимера — ПММА, но и для полимеров с внутримолекулярной подвижностью, заторможенной из-за специфических внутримолекулярных взаимодействий (водородные связи в макромолекулах ПАК или внутренняя структура [35, 36] в макромолекулах неионизированной ПМАК в воде). Этот результат позволяет сделать определенные выводы о влиянии дальнодействия (взаимодействия удаленных по

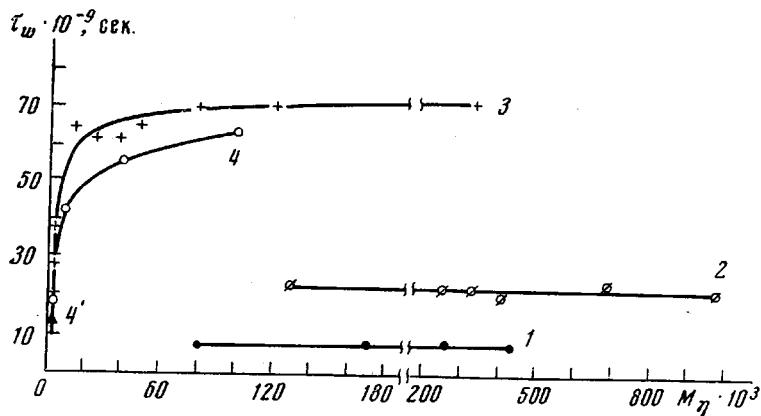


Рис. 1. Зависимость τ_w от молекулярного веса макромолекул для систем:

1 — ПММА — ЛМ₅ в метилацетате; 2 — ПАК — ЛМ₁; 3 — ПМАК — ЛМ₁; 4 — ПМАК — ЛМ₂ в воде (0,002 н. HCl) при 25°.

цепи звеньев) на релаксационные процессы во всех исследованных макромолекулах и о локальном характере внутренних структур в макромолекулах неионизированной ПМАК в воде [35], так как было показано, что величина τ_w весьма чувствительна к незначительным изменениям внутримолекулярных взаимодействий [16, 19, 37, 38].

Метод поляризованной люминесценции позволяет определять средневзвешенное время вращательной релаксации

$$\tau_w = \frac{\sum_j f_j \tau_j^2}{\sum_j f_j \tau_j} \quad (2)$$

в системе с несколькими релаксационными процессами с временем τ_j и весом f_j . Вклад j -го релаксационного процесса в деполяризацию люминесценции определяется весом f_j и соотношением времен τ_j и τ_ϕ , что следует из уравнения

$$\frac{1}{P} + \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{P_0} + \frac{1}{3} \right) \frac{1}{\sum_j \frac{f_j}{1 + \frac{3\tau_\phi}{\tau_j}}} \quad (3)$$

(возбуждение люминесценции естественным светом) [34, 39, 16].

В растворах макромолекул время вращательной релаксации целых макромолекул соизмеримо с $\tau_\phi = (1-50) \cdot 10^{-9}$ сек. лишь для макромолекул малого молекулярного веса. Для макромолекул ПМАК с молекулярным весом 10^5 $\tau_\phi / \tau_{\text{рел}} \sim 0,01$. Изменение молекулярного веса полимера приводит к изменению вклада вращательной релаксации макромолекул как целого в деполяризацию люминесценции. Времена релаксации макромолекул как целых в растворе можно оценить из гидродинамических данных с помощью известных соотношений [18, 40]. В работе Птицына и Эйзнеря [40] было получено выражение для константы вращательной диффузии $D_{\text{рел}}$ для гауссова клубка, согласно которому

$$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{2D_{\text{рел}}} = \frac{2[\eta]\eta M}{RT} \quad (4)$$

Если рассматривать макромолекулу как гидродинамически непроницаемый эллипсоид вращения с осевым отношением 2 : 1 [18], то для $\tau_{\text{цел}}$ получим

$$\tau_{\text{цел}} = \frac{1,5[\eta]\eta M}{RT}, \quad (5)$$

а для непроницаемой сферической макромолекулы

$$\tau_{\text{цел}} = \frac{1,2[\eta]\eta M}{RT} \quad (6)$$

Макромолекулы со сравнительно малыми молекулярными весами должны аппроксимироваться более вытянутым эллипсоидом [18], тогда

$$\tau_{\text{цел}} = \frac{3[\eta]\eta M}{RTF(p)}, \quad (7)$$

где $F(p)$ – функция осевого отношения эллипсоида. При изменении p от 2 до ∞ $F(p)$ изменяется от 2 до 0,8, так что

$$\tau_{\text{цел}}|_{p \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{3,75[\eta]\eta M}{RT} \quad (8)$$

Теоретическая интерпретация результатов, изложенных в первой части работы, будет касаться в основном двух особенностей обнаруженных экспериментальных закономерностей: 1) сильной зависимости τ_w участков цепей с ЛМ от молекулярного веса цепи для фракций полимеров со сравнительно малыми молекулярными весами ($M_{\text{ПМАК}} < 10^4$) и 2) практического отсутствия молекулярно-весовой зависимости τ_w и $1/P(T/\eta)$ для фракций исследованных полимеров с большими молекулярными весами $M_{\text{ПМАК}} < 10^4$; $M_{\text{ПММА}} \sim (7-40) \cdot 10^4$ и $M_{\text{ПАК}} \sim (8-40) \cdot 10^4$.

Сильную зависимость релаксационных свойств от M при малых молекулярных весах следует связать с конкуренцией двух процессов: процесса вращательной диффузии макромолекулы как целого и процесса собственно внутримолекулярной подвижности (в основной цепи или в боковых радикалах), которая может весьма слабо или вовсе не зависеть от M . Существование подобной внутримолекулярной подвижности, не зависящей от M , следует как из данных настоящей работы, так и из уже упоминавшихся экспериментальных данных по диэлектрической релаксации [1-4] и поляризованной люминесценции [6]. Количественные соотношения для $\tau_w(M)$ при конкуренции двух механизмов подвижности могли бы быть легко получены, если бы макромолекула представлялась в виде жесткого остова, вращающегося как целое с временем $\tau_{\text{цел}}$, на котором находились бы подвижные люминесцирующие группы, вращающиеся по отношению к остову со временем $\tau_{\text{вн}}$ [34, 41, 42]. В этом случае при $\tau_{\text{вн}} \ll \tau_{\text{цел}}$ величина τ_w определялась бы преимущественно вращением макромолекулы как целого

$$\tau_w \approx \tau_{\text{цел}}, \quad (9)$$

а при $\tau_{\text{цел}} \approx \tau_{\text{вн}}$ в первом приближении выполнялось бы соотношение

$$\frac{1}{\tau_w} = \frac{1}{\tau_{\text{цел}}} + \frac{1}{\tau_{\text{вн}}} \quad (10)$$

или

$$\theta_w = \theta_{\text{цел}} + \theta_{\text{вн}}, \quad (11)$$

где $\theta = 1/\tau$. Равенство (10) отвечает независимому наложению внутримолекулярной подвижности и вращения как целого. Однако для кинетически и термодинамически гибких макромолекул представление о жестком остове с присоединенной к нему подвижной ЛМ не является физически корректным. В таких макромолекулах осуществляется наложение различных типов внутримолекулярных движений, начиная от внутреннего вращения в ЛМ и примыкающим сегменте основной цепи, до вращения и растяжения цепи как целого. Ниже будет развита более строгая теория поляризованной люминесценции для гибкоцепной макромолекулы и проанализирована возможность использования простых и наглядных соотношений (10). Что касается теоретической интерпретации другой части экспериментальных закономерностей (независимость $\tau_w(M)$ при больших M), то она связана с еще слабо изученными вопросами теории влияния далеких внутримакромолекулярных взаимодействий на внутримолекулярную подвижность, и поэтому мы остановимся лишь на качественном обсуждении этих закономерностей.

Результаты и их обсуждение

Теория молекулярно-весовой зависимости поляризованной люминесценции на модели гауссовых субцепей. Известно [34, 39], что величина τ_w и зависимость $1/P(T/\eta)$ в области больших T/η определяются вкладом наибольших времен релаксации. В то же время из теории релаксационных свойств макромолекул [4, 43] следует, что наибольшими временами характеризуются продольные релаксационные процессы, связанные с растяжением сегментов цепи. Динамика таких сравнительно крупномасштабных (или среднемасштабных [12]) движений хорошо описывается моделью гауссовых субцепей — моделью Каргина — Слонимского [12, 44–47]. В этой модели статистические силовые параметры цепи задаются через коэффициент статистической упругой силы сегмента, а кинетические свойства определяются коэффициентом трения статистического сегмента, пропорциональным внешней вязкости. Деполяризация люминесценции для излучающего осциллятора, направленного вдоль оси сегмента, задается известной формулой Перрена

$$Y = \frac{1/P+1/3}{1/P_0+1/3} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_\Phi} \int_0^\infty e^{-t/\tau_\Phi} \left\langle \frac{3 \cos^2 \omega - 1}{2} \right\rangle dt}, \quad (12)$$

где ω — угол между начальной ориентацией сегмента и ориентацией в момент времени t , а $\langle \cos^2 \omega(t) \rangle$ — средний квадрат косинуса угла поворота осциллятора в возбужденном состоянии, P — степень поляризации, P_0 — предельная поляризация. Для сегмента (гауссовой субцепи) можно использовать приближенное соотношение, являющееся точным для жесткого сегмента, которое связывает $\langle \cos^2 \omega \rangle$ с динамическими свойствами проекции сегмента на выделенное направление в пространстве $x(t)$

$$\left\langle \frac{3 \cos^2 \omega - 1}{2} \right\rangle = \frac{9}{l^4} \langle X(0) X(t) \rangle^2, \quad (13)$$

где l — средняя длина сегмента, а $\langle X(0) X(t) \rangle$ — временная корреляционная функция для проекции $X(t)$. Соотношения (13) составляются для каждого j -го сегмента цепочки. Задача сводится к вычислению корреляционных функций $\langle X_j(0) X_j(t) \rangle$ для всех $j < N$, где N — число сегментов в цепи с молекулярным весом $M = NM_0$ (M_0 — молекулярный вес сегмента).

Для нахождения зависимости $\tau_w^{\text{теор}}(N)$ или $\tau_w^{\text{теор}}(M)$ были решены диффузионные уравнения [12, 46] для цепочек с $N=1-4$. Для $N \rightarrow \infty$ использованы [39]. Из решения диффузионного уравнения были найдены временные зависимости для корреляционных функций и их квадратов в форме спектров времен релаксации

$$\langle X_j(0) X_j(t) \rangle^2 = \frac{l^4}{9} \sum f_j^{(n)} \exp \left(-\frac{3t}{\tau_n} \right), \quad (14)$$

где τ_n — времена релаксации, соответствующие комбинациям различных типов движений, а $f_j^{(n)}$ — вес процесса со временем релаксации τ_n .

$$\frac{1}{N} \sum_j \sum_n f_j^{(n)} = 1 \quad (15)$$

Все τ_n выражаются через τ_0 — время релаксации одного сегмента в вязкой среде. Величина τ_0 пропорциональна η/T . После усреднения по j и подстановки величины $\frac{1}{N} \sum_j \langle X_j(0) X_j(t) \rangle^2$ в (12) были получены соотношения

для приведенной поляризации люминесценции цепочки с люминесцирую-

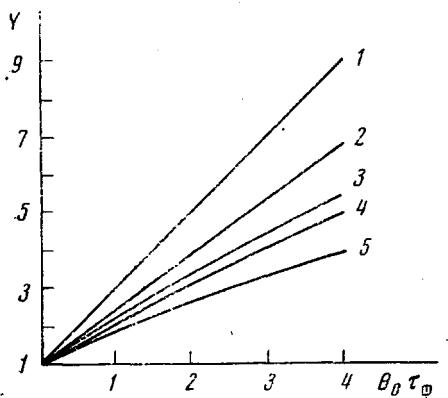


Рис. 2

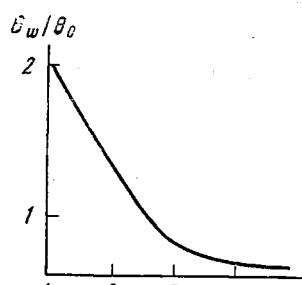


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость приведенной поляризации люминесценции $Y = (1/P+1/3)/(1/P_0+1/3)$ для цепей с разным M или N от $\theta_0\tau_\phi \sim (T/\eta)\tau_\phi$ (для модели гауссовых субцепей); $N=1$ (1); 2 (2); 3 (3); 4 (4) и $N \rightarrow \infty$ (5)

Рис. 3. Теоретическая зависимость подвижности макромолекул в растворе от числа сегментов цепи (для модели гауссовых субцепей)

щей группой (ср. [16])

$$Y = \frac{1/P+1/3}{1/P_0+1/3} = \frac{1}{\sum_n \frac{f_n}{1 + \frac{3\tau_\phi}{\tau_n}}}, \quad (16)$$

где $f_n = \frac{1}{N} \sum_j f_j$. Как видно из рис. 2, с увеличением N при заданном

$\tau_\phi/\tau = \tau\theta_\phi$ величина Y уменьшается, приближаясь асимптотически к кривой $Y(\theta\tau_\phi)|_{N \rightarrow \infty}$. Из (16) получаем (ср. [16, 39]) приведенную на рис. 3 величину средней подвижности

$$\theta_w^{\text{теор}} = \frac{1}{\tau_w^{\text{теор}}} = \frac{\sum_n f_n \tau_n}{\sum_n f_n \tau_n^2} \quad (17)$$

Коэффициент подвижности $\theta_w^{\text{теор}}$ убывает с ростом N (т. е. с ростом M) особенно резко при $N < 5$. При $N \rightarrow \infty$ $\theta_w^{\text{теор}}$, вычисленная из предельного наклона $dY(T/\eta)/d(T/\eta)$ как функция от T/η , стремится к нулю. Это обусловлено тем (см. [16]), что зависимость $Y=Y(T/\eta)$ для модели гауссовых субцепей при больших T/η ведет себя как

$$Y \cong A + B\sqrt{T/\eta} \quad (18)$$

Поэтому при сопоставлении теории (даже при $N \rightarrow \infty$) с экспериментом при больших T/η следует рассматривать $\theta_{\text{вн}}$, определенное из касательной к кривой $Y(T/\eta)$ при заданных конечных значениях T/η . При малых N (или M) $\theta_{\text{вн}} = \theta_w$, если T/η велико. Для количественного сравнения теории, в которой $1/\tau$, θ и $\theta_{\text{вн}}$ находятся как функции от параметров $\theta_0\tau_\phi$, τ_0 , N с экспериментальными данными, где $1/\tau$ и θ определяются как функции от M и T/η , необходимо знать M_0 и величину коэффициента подвижности сегмента θ_0 . При численных оценках для ПМАК в воде было использовано

значение $M_0 \sim 2840$, найденное в работе [48]. Тогда $N = M/M_0$. Было использовано два способа оценки величины θ_0 . Из развитой теории (см. также [39])

$$\theta_0 = \frac{12kT}{l^2\zeta}, \quad (19)$$

где l^2 — средний квадрат длины сегмента, ζ — коэффициент трения шара, моделирующего вязкое сопротивление сегмента, r — гидродинамический радиус сегмента

$$\zeta = 6\pi\eta r \quad (20)$$

Значение $l = \sqrt{\langle l^2 \rangle} \approx 32$ Å для ПМАК в подкисленной воде (0,002 н. HCl) взято из [48], а для r принято значение $r \approx l/2$, поскольку, согласно [48], статистический сегмент ПМАК можно рассматривать как эллипсоид вращения с осевым отношением ~ 2 ; получаем $\theta_0 \tau_\phi = 1.4$. Другой способ оценки θ_0 основан на сопоставлении экспериментальных значений Y , полученных в настоящей работе, при некоторых фиксированных (наибольших) значениях $T/\eta = 335$ для образцов с максимальным $M = 330 \cdot 10^3$ и для образцов с малым $M = 4.4 \cdot 10^3$, с теоретическими кривыми (рис. 2) для соответствующих значений N . Этот способ дает также $\theta_0 \tau_\phi \sim 0.7 - 1.0$.

Как видно из рис. 4, для ПМАК в воде можно отметить хорошее совпадение экспериментальных данных с теорией.

Предельное значение $\theta(M > 10^5)_{\text{эксп}} = \theta(N \rightarrow \infty)_{\text{теор}}$ может служить мерой внутримолекулярной подвижности $\theta_{\text{вн}} = 1/\tau_{\text{вн}}$, не зависящей от молекулярного веса, которая была введена в уравнении (11). Тогда развивающаяся теория позволит проверить справедливость соотношения (10), выведенного, как уже отмечалось, для подвижных групп с внутренним вращением, прикрепленных к жесткому вращающемуся остову. Следующая из теории зависимость разности $[\theta_{\text{вн}}^{\text{теор}}(N) - \theta_{\text{вн}}^{\text{теор}}(N \rightarrow \infty)]$ от числа сегментов изображена на рис. 5. Для сравнения на том же рисунке приведена зависимость вращательной подвижности макромолекулы как целого от N , полученная в [45, 46]

$$\theta_{\text{цел}} = \frac{5}{3} \theta_0 \frac{1}{N^2} \quad (21)$$

Сравнение кривых 1 и 2 рис. 5 позволяет сделать вывод о том, что в рамках принятой модели гибкой цепной макромолекулы, несмотря на сложный характер сочетания внутримолекулярных движений и движения как целого, вклады подвижности, определяемой как $\lim \theta_{\text{вн}}(N \rightarrow \infty)$, оказываются аддитивными. Другими словами, вклад внутримолекулярных движений в кинетически и термодинамически гибкой полимерной цепи, полностью определяющих деполяризацию люминесценции (при $N \rightarrow \infty$), в первом приближении независим от вклада вращения макромолекулы как целого даже при конечных молекулярных весах. Если учесть, что подобная ситуация справедлива и для кинетически жесткой макромолекулы — остова с подвижной люминесцирующей группой, то можно высказать предположение, что она будет справедлива и в других промежуточных случаях. Это позволяет и для других типов макромолекул с конечным молекулярным весом и ограниченной внутренней гибкостью использовать соотношения типа (11), где под $\theta_{\text{вн}}$ имеется в виду подвижность участка длинной ($N \rightarrow \infty$) цепи с люминесцирующей группой, а $\theta_{\text{цел}}$, которая либо может быть рассчитана теоретически, либо может быть заимствована из других экспериментальных данных.

Таким образом, развитая теория позволяет с помощью модели гауссовых субцепей интерпретировать зависимость поляризованной люминесценции макромолекул ПМАК с ЛМ от молекулярного веса и может служить основой для изучения совместного влияния вращения макромолекулы как

целого и внутримолекулярных релаксационных процессов на поляризацию люминесценции для более сложных молекулярных моделей.

Влияние взаимодействий далеких по цепи звеньев на внутримолекулярную подвижность. Дальние внутримакромолекулярные взаимодействия, т. е. взаимодействия удаленных по контуру цепи звеньев, могут несколькими способами влиять на внутримолекулярную подвижность. Увеличение молекулярного веса в первую очередь оказывается на общем вкладе дальних взаимодействий. Теории, существующие в настоящее время [49, 50], не дают вполне удовлетворительного количественного описания влияния молекулярного веса и сопутствующего изменения гидродинамической проницаемости на времена мелкомасштабной релаксации. Все же можно попытаться сделать более определенные, хотя и качественные выводы, о влиянии дальнодействия на внутримолекулярную подвижность, если

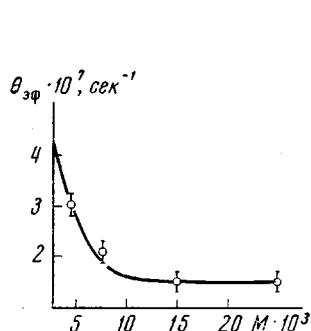


Рис. 4

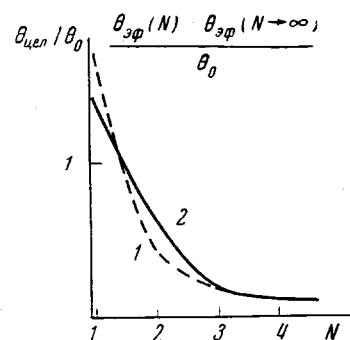


Рис. 5

Рис. 4. Сравнение теоретической (сплошная линия) и экспериментальной (точки) зависимостей $\theta_{\text{зф}}(M) = 1/\tau(M)$ для ПМАК-ЛМ₁ в воде (0,002 н. HCl) при 25°

Рис. 5. Зависимость разности подвижностей $[\theta_{\text{зф}}^{\text{теор}}(N) - \theta_{\text{зф}}^{\text{теор}}(N \rightarrow \infty)]$ (1) и вращательной подвижности макромолекулы как целого $\theta_{\text{цел}}^{\text{теор}} = \frac{5}{3} \theta_0 \frac{1}{N^2}$ (2) от N для ПМАК в воде

принять в качестве рабочей гипотезы, что внутримолекулярная подвижность зависит не только от кинетических свойств основной цепи и боковых радикалов, но и от концентрации удаленных по контуру цепи звеньев вблизи заданного звена или сегмента. Можно предположить, что внутримолекулярная подвижность определяется средним числом внутримолекулярных контактов (или столкновений) данной кинетической единицы с другими звеньями цепи. Вышеупомянутое число контактов для данной кинетической единицы может изменяться как за счет изменения свойств (качества) растворителя, так и при увеличении молекулярного веса цепи в данном растворителе (из-за увеличения числа звеньев, с которыми возможны столкновения). Экспериментальные исследования Бурштейн и Малиновской по диэлектрической релаксации [51] и Ануфриевой и др. по поляризованной люминесценции растворов полимеров в различных растворителях [38], с нашей точки зрения, свидетельствуют в пользу предположения о корреляции между изменением внутримолекулярной подвижности и ростом среднего числа внутримакромолекулярных контактов в расчете на одно звено (или кинетическую единицу) при ухудшении качества растворителя. В ряде работ показано [49, 50], что для гауссовых клубков при отсутствии объемных эффектов статистический фактор в частоте столкновений *j*-го и *k*-го сегментов цепи оказывается пропорционален $1/|j-k|^{3/2}$. Учет объемных эффектов еще быстрее уменьшает вероятность

далеких столкновений. Тогда полная частота контактов j -го сегмента со всеми остальными сегментами будет пропорциональна величине

$$\sum_{k \neq j} \frac{1}{|j-k|^{\nu_2}} \sim \frac{2}{|j-k|_{\min}} - \frac{1}{|N-j|^{\nu_2}} - \frac{1}{j^{\nu_2}}, \quad (22)$$

которая при $N \gg 1$ для звеньев, удаленных от конца цепи, будет слабо зависеть и от N (т. е. от молекулярного веса), и от j (см. также [12]).

Из недавно опубликованных работ [52, 53], посвященных теоретическому анализу на ЭВМ конформационных свойств и переходов в макромолекулах, вытекает, что среднее число контактов на одно звено сравнительно слабо растет при увеличении молекулярного веса не только для хорошего, но и для θ -растворителей даже для не слишком длинных цепей ($N < 343$). В то же время, как это следует из [53], среднее число контактов (или вероятность образования контакта) в расчете на достаточно большую кинетическую единицу может стать довольно большим даже для хороших растворителей. Поэтому сами значения внутримолекулярной подвижности (или значения соответствующих времен релаксации) могут содержать в себе вклад, определяемый внутримолекулярными контактами, но зависимость среднего числа контактов на кинетическую единицу, а следовательно и зависимость самой внутримолекулярной подвижности от молекулярного веса будет для данного растворителя очень слабой. (Конечно, речь идет об области больших M , когда вращением макромолекулы как целого можно пренебречь.) Таким образом, становится понятной слабая зависимость $\tau_w(M)$ при $M \gg M_{\text{сегм}}$ не только для полимеров со слабыми внутримолекулярными взаимодействиями в хороших растворителях (ПММА), но и для полимеров с гидрофобными взаимодействиями и с водородными связями (ПМАК и ПАК).

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. L. de Broucker, D. Buess, J. de Book, J. Versluyss, Bull. Soc. chim. Belges, 64, 669, 1955.
2. L. de Broucker, M. Mandel, Advan. Chem. Phys., 1, 77, 1958.
3. W. H. Stockmayer, H. Y-u, J. E. Davis, Amer. Chem. Soc. Div. Polymer Chem. Preprints, 4, 132, 1963.
4. W. H. Stockmayer, Pure Appl. Chem., 15, 539, 1967.
5. M. Frey, P. Wahl, H. Benoit, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 61, 1005, 1964.
6. J. Nishijima, A. Teramoto, M. Jamamoto, S. Hiratsuka, J. Polymer Sci., 5, A-2, 23, 1967.
7. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich, J. Polymer Sci., 38, 73, 1959.
8. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова, Акуст. ж., 3, 239, 1957.
9. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова, Вестник ЛГУ, 1958, № 3, 78.
10. И. Г. Михайлов, Э. Б. Сафина, Акуст. ж., 17, 400, 1971.
11. H. Nomura, S. Kato, J. Miyahara, J. Chem. Soc. Japan, 90, 250, 1969.
12. Ю. Я. Готлиб, Диссертация, 1970.
13. M. Kryszewski, J. Marchal, J. Polymer Sci., 29, 103, 1958.
14. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 194, 1108, 1970.
15. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Изв. АН СССР, серия физич., 34, 518, 1970.
16. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
17. J. H. Vaxendale, S. Bywater, M. G. Evans, J. Polymer Sci., 1, 237, 1946.
18. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964.
19. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968.
20. T. Nakaya, T. Tomomoto, M. Jimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 691, 1967.
21. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A11, 2499, 1969.

22. S. Newman, W. Kriegbaum, P. J. Flory, C. Laugier, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
23. Т. Н. Некрасова, М. С. Шиканова, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., А10, 1530, 1968.
24. A. Katchalsky, A. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
25. W. Krigbaum, P. Flory, J. Polymer Sci., 11, 37, 1958.
26. G. Schulz, A. Herbach, Makromolek. Chem., 29, 93, 1959.
27. T. Altares, J.-R. D. P. Wyman, V. R. Allen, J. Polymer Sci., A2, 4533, 1964.
28. A. Takahashi, M. Nagasawa, J. Amer. Chem. Soc., 86, 543, 1964.
29. E. Compaigne, W. Z. Archer, J. Amer. Chem. Soc., 75, 989, 1953.
30. Ng. Ph. Виу-Нои, Ng. Ноан, J. Organ. Chem., 16, 874, 1951.
31. J. B. Miller, J. Organ. Chem., 24, 560, 1959.
32. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971, стр. 72.
33. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, 7, 554, 1962.
34. G. Weberg, Biochem. J., 51, 145, 1952.
35. Е. В. Ануфриева, Т. М. Бирштейн, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, J. Polymer Sci., C, 3519, 1968.
36. Т. Н. Некрасова, Диссертация, 1970.
37. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 186, 854, 1969.
38. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 200, 358, 1971.
39. Ph. Wahl, Thèses, Université de Strasbourg, 1962.
40. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, 29, 1117, 1959.
41. R. F. Steiniger, Mc Alister, J. Polymer Sci., 24, 105, 1957.
42. Yu. Ya. Gotlib, Ph. Wahl, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 60, 849, 1963.
43. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., А12, 2263, 1970.
44. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 62, 239, 1948.
45. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.
46. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
47. Ю. Я. Готлиб, К. Ф. Салихов. Акуст. ж., 9, 301, 1963.
48. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, К. Болевский, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 26.
49. R. Ullman, J. Chem. Phys., 43, 3165, 1965.
50. N. Goodman, H. Mogawetz, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1657, 1971.
51. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., А15, 73, 1973.
52. О. Б. Птицын, А. М. Скворцов, А. К. Федоров, Молек. биол., 1, 576, 1967.
53. А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Молек. биол., 5, 204, 1971.