

УДК 541.64:535.37

**ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ НА ПОЛЯРИЗОВАННУЮ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ РАСТВОРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ
С ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ МЕТКАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

И. А. Торчинский, А. А. Даринский, Ю. Я. Готлиб

Проведено теоретическое исследование влияния внутреннего трения на закономерности поляризованной люминесценции (ПЛ) для макромолекул с люминесцирующими метками в основной цепи на основе поворотно-изомерной и вязкоупругой модели цепи. Показано, что внутреннее трение приводит к сужению спектра времен релаксации и уменьшению кривизны зависимости приведенной поляризации люминесценции Y от отношения T/η (где T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя). Из сравнения теории с экспериментом по ПЛ для меченой полiamидокислоты сделан вывод о том, что внутреннее трение может быть одной из причин малой кривизны $Y(T/\eta)$ и соответствующего сужения спектра времен релаксации, наблюдавшихся на опыте.

Исследование релаксационных свойств полимеров методом поляризованной люминесценции (ПЛ) позволяет получить информацию о закономерностях и механизмах внутримолекулярной подвижности цепных макромолекул [1–4]. Индикатором внутримолекулярной подвижности в методе ПЛ является осциллятор излучения ковалентно присоединенной к цепи люминесцирующей метки (ЛМ). Измеряемая на опыте величина поляризации люминесценции p определяется соотношением [1, 5]

$$Y = \frac{1/p + 1/3}{1/p_0 + 1/3} = \left[\frac{1}{\tau_\Phi} \int_0^\infty e^{-t/\tau_\Phi} G(t) dt \right]^{-1}, \quad (1)$$

где p_0 – предельная степень поляризации люминесценции при отсутствии броуновского движения, τ_Φ – среднее время жизни осциллятора в возбужденном состоянии, $G(t)$ определяется выражением

$$G(t) = \left\langle \left\langle \frac{3 \cos^2 \Phi(t) - 1}{2} \right\rangle \right\rangle, \quad (2)$$

где $\Phi(t)$ – угол поворота осциллятора за время t , а усреднение проводится по равновесному ансамблю осцилляторов, связанных с макромолекулами. Экспериментальные исследования зависимости поляризации люминесценции растворов полимеров с ЛМ в смешанных растворителях от вязкости растворителя η и температуры позволяют получить $\bar{Y} = f(T/\eta)$, причем поведение Y как функции от T/η определяется зависимостью $G(t)$ при заданной температуре и η [1, 3, 6].

Задача теории состоит в нахождении $G(t)$ для цепей с определенной химической структурой, конформацией и механизмом движения. Точный расчет $G(t)$ для реальной полимерной цепи с учетом всех внутримолекулярных взаимодействий может быть проведен лишь на основе моделирования движения цепи на ЭВМ. Однако и в этом случае решение задачи для макромолекул с большим числом звеньев связано со значительными трудностями. Поэтому необходимым этапом развития теории является использование

различных упрощенных динамических (полуфеноменологических) моделей цепи. С одной стороны, эти модели должны отражать существенные стороны движения реальной цепи, а с другой, — быть доступными математическому анализу. В работе [4] расчет $G(t)$ проводили на основе вязкоупругой модели Херста — Харриса — Ониши — Саймона [7—9], учитывающей жесткость цепи на изгиб. С помощью этой модели не удается, однако, удовлетворительно описать весь существующий экспериментальный материал. В ряде случаев [3] экспериментальные зависимости $Y(T/\eta)$ имеют меньшую кривизну, чем предсказывает теория [4]. Одной из причин этого может быть тот факт, что модель, используемая в работе [4], не учитывает эффекты внутреннего трения. Диссипация энергии в этой модели связана только с трением жестких участков («звеньев») о растворитель. Однако при поворотах звеньев цепи друг относительно друга требуются затраты энергии теплового движения даже при очень малой вязкости растворителя. Наличие таких внутримолекулярных диссипативных эффектов должно сказываться на форме зависимости $Y(T/\eta)$ и может привести к результатам, отличным от полученных в работе [4]. Теоретически учет этих эффектов может быть проведен на основе двух типов моделей. Одна из них — поворотно-изомерная модель цепи [10—12]. В данной модели движение происходит за счет случайных перестроек участков цепи (кинетических единиц), находящихся в благоприятных для такой перестройки конформациях. При каждом перескоке происходит преодоление внутрицепных потенциальных барьеров внутреннего вращения. Другая модель — это модель гауссовых субцепей с внутренним трением, пропорциональным скорости растяжения квазиупругих сегментов [13]. Вопрос о том, описывают ли обе модели один и тот же механизм внутреннего трения или соответствуют различным механизмам, до сих пор остается дискуссионным [14, 15].

Поворотно-изомерная модель полимерной цепи на тетраэдрической решетке. Движение этой модели происходит за счет перескока кинетических единиц разного размера и структуры [10—12]. Для тетраэдрической решеточной модели (с двумя равновероятными свернутыми изомерами) в работе [16] показано, что временные зависимости « $(3 \cos^2 \vartheta(t) - 1)/2$ » и « $\cos \vartheta(t)$ » идентичны, т. е.

$$G(t) = \langle \cos \vartheta(t) \rangle = \langle \mathbf{a}(0) \mathbf{a}(t) \rangle, \quad (3)$$

где $\mathbf{a}(0)$ и $\mathbf{a}(t)$ — единичные векторы ориентации осциллятора метки в моменты времени $t=0$ и t соответственно. Если направление осциллятора метки совпадает с ориентацией k -го звена цепи \mathbf{e}_k , то

$$G(t) = \langle \mathbf{e}_{k(0)} \mathbf{e}_k(t) \rangle \quad (4)$$

Расчет коррелятора (4) может быть проведен с помощью динамических уравнений для средних проекций ξ_k звеньев цепи, полученных в работах [10, 11]

$$\frac{d}{dt} \xi_k = \sum_{ps} T_{kp} C_{ps} \xi_s, \quad (5)$$

где C_{ps} и T_{kp} — компоненты тензоров силовых коэффициентов и подвижности соответственно [10, 11]. Можно показать [6], что для одиночной метки в цепи

$$G(t) = \frac{3}{\pi} \int_0^\pi \frac{1}{\lambda_c(\psi)} \exp(-t/\tau(\psi)) d\psi, \quad (6)$$

где времена релаксации

$$\tau(\psi) = 1/\lambda_c(\psi)\lambda_t(\psi), \quad (7)$$

а $\lambda_c(\psi)$ и $\lambda_t(\psi)$ — собственные значения матрицы тензоров C и T соответственно, отвечающие нормальной моде внутрицепного движения с волно-

вым числом ψ [10, 11]. Для цепи с независимыми вращениями вокруг соседних звеньев и симметричным потенциалом внутреннего вращения [17]

$$\lambda_c(\psi) = \frac{3}{4v} \left\{ 9 \left[1 + \left(\frac{v^2}{4} - 1 \right) \sin^2 \psi \right] + 1 - 6 \cos \psi \right\}, \quad (8)$$

где $v = (A/l)^{1/3}$, A – длина статистического сегмента Куна [18], l – длина звена цепи.

Собственные значения тензора подвижности T в общем случае имеют вид [10, 11, 17]

$$\lambda_T(\psi) = (1 - \cos \psi) D(\psi) \quad (9)$$

Используя уравнения (1), (6) и (9), получим для длинных цепей

$$Y = \left\{ \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{d\psi}{\lambda_c(\psi) [1 + \tau_\phi (1 - \cos \psi) \lambda_c(\psi) D(\psi)]} \right\}^{-1}, \quad (10)$$

где $D(\psi)$ определяется структурой кинетических единиц и их подвижностью. При наличии одного типа кинетических единиц в цепи [10, 11, 17]

$$D_n(\psi) = \frac{A_n}{\zeta} \exp \left(-\frac{U_n}{kT} \right) F_n(\psi), \quad (11)$$

где U_n – высота барьера, преодолеваемого при перескоке кинетической единицы n -го типа, ζ – коэффициент вязкого трения среды, $F_n(\psi)$ характеризует структуру перестраивающейся кинетической единицы. В частности, для кинетической единицы из трех звеньев, рассмотренных в работах [11, 17], показано, что

$$F_n(\psi) = (1 + \cos \psi) \quad (12)$$

Там же [11, 17] получено выражение для кинетической единицы из пяти звеньев, предложенной в работе [19]

$$F_n(\psi) = \frac{2}{3} (1 + \cos \psi) (2 + \cos 2\psi) \quad (13)$$

и соответственно для кинетической единицы, предложенной в [20]

$$F_n(\psi) = \frac{1}{2} (1 - 4 \cos \psi - 4 \cos^2 \psi + 16 \cos^3 \psi + 16 \cos^4 \psi) \quad (14)$$

Таким образом, наличие кинетических единиц определенной структуры в поворотно-изомерной модели цепи приводит к более сложной дисперсионной зависимости $\tau(\psi)$, чем для модели Херста – Харриса – Ониши – Саймона [4], и это обстоятельство должно сказаться на форме графика зависимости $Y(T/\eta)$. На рис. 1 проводится сравнение кривых $Y(T/\eta)$ для поворотно-изомерной модели и модели Херста – Харриса [4]. Поскольку для обеих моделей в теорию входят неизвестные параметры, зависимости $Y(T/\eta)$ перестраиваются в приведенных координатах [2, 4]. Для этого введем новую безразмерную переменную

$$z = [\tau_\phi / \tau^*(T/\eta)] / [\tau_\phi / \tau^*(T/\eta)_0] = (T/\eta) / (T/\eta)_0, \quad (15)$$

где $\tau^*(T/\eta) = \left[\frac{A_n}{\zeta} \exp \left(-\frac{U_n}{kT} \right) \right]^{-1}$ (см. уравнение (11)), а за $(T/\eta)_0$, при ко-

тором $z=1$, принимается такое значение T/η (τ_ϕ / τ^*), для которого Y равно некоторому значению $Y=Y_0 > 1$ [4]. Рис. 1 иллюстрирует расчеты, из которых следует, что кривизна $Y(T/\eta)_{T=\text{const}}$ (построенной в приведенных координатах при $Y_0=5$) для поворотно-изомерной модели уменьшается с увеличением размера кинетической единицы, и за исключением трехзвен-

ной единицы, для всех других кинетических единиц кривизна $Y(T/\eta)$ для поворотно-изомерной модели со свободным вращением ($A/l_{\text{зв}}=2$) меньше, чем для модели Херста — Харриса, отвечающей свободному вращению с тетраэдрическим валентным углом. Если в цепи существуют несколько типов кинетических единиц, то

$$D(\psi) = \sum_n D_n(\psi), \quad (16)$$

где суммирование проводится по всем типам кинетических единиц. В работе [12] с помощью ЭВМ рассчитано $D(\psi)$ для всех кинетических единиц

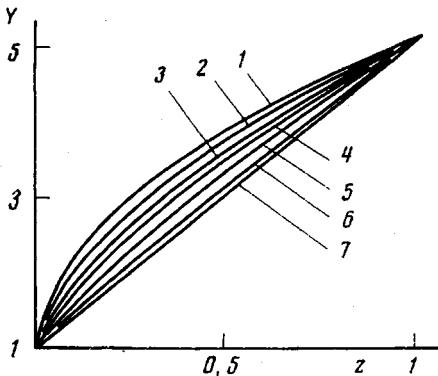


Рис. 1. Зависимость приведенной поляризации люминесценции для цепей с поворотно-изомерными (1, 3, 4) и континуальными (2, 5, 6) механизмами движения для ПАК с люминесцирующей меткой в основной цепи (7):

1 — трехзвенная, 2 — зависимость для модели Херста — Харриса с тетраэдрическим валентным углом, 3 — пяти- и шестизвездная единицы, 4 — «единица Иваты», 5, 6 — для модели гауссовых субцепей без внутреннего трения ($\kappa=0$) и с внутренним трением ($\kappa=0,5$) соответственно

ниц, размер которых не превышает 14 звеньев (рис. 1, кривая 4). Эта зависимость имеет еще меньшую кривизну, чем $Y(T/\eta)_{T=\text{const}}$ для моделей с одним типом кинетической единицы. Заметим, однако, что и в этом случае кривизна $Y(T/\eta)$ больше, чем для свободносочлененной цепи.

На основании изложенного можно сделать вывод, что учет поворотно-изомерных перескоков как фактора, обусловливающего эффект внутреннего трения, приводит к уменьшению кривизны $Y(T/\eta)$ по сравнению с моделью Херста — Харриса [4] при одинаковом значении валентного угла. С другой стороны, рост термодинамической жесткости приводит к увеличению кривизны $Y(T/\eta)$, что иллюстрируется рис. 2, где изображены зависимости $Y(z)$ для различных типов кинетических единиц при различных значениях A/l . В работах [1, 21, 22] показано, что кривизна $Y(T/\eta)$ определяется шириной спектра времен релаксации. Отсюда следует, что увеличение размеров кинетической единицы (наложение эффектов от единиц разных размеров) ведет для поворотно-изомерной модели цепи к эффективному сужению спектра времен релаксации. Увеличение термодинамической жесткости при заданном типе кинетической единицы, напротив, ведет к уширению спектра [4].

Вязкоупругая модель с внутренним трением. Учет диссипации энергии при относительном движении элементов цепи может быть проведен на основе модели гауссовых субцепей с внутренним трением [13—15, 23, 24]. Мы используем наиболее простую модель цепи с внутренним трением, в которой при растяжении субцепи возникает сила трения, пропорциональная скорости растяжения ее и коэффициенту внутреннего трения ζ_i . Такой способ введения внутреннего трения не является единственным возможным [14, 15, 23]. Однако можно показать, что поведение цепи с более реалистическим, но математически более сложным введением внутренней вязкости, сходно с поведением этой простой модели. Расчет $G(t)$ и $\dot{Y}(T/\eta)$ в этом случае проводился на основе аппроксимации, предложенной в [22], согласно которой

$$\left\langle \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_i(t) - 1}{2} \right\rangle \right\rangle = \frac{9}{l^4} \langle U_i(0) U_i(t) \rangle^2, \quad (17)$$

где $\langle\langle U_j(0) U_i(t) \rangle\rangle$ — временная корреляционная функция для проекции сегмента U_j . Уравнения движения для проекций для рассматриваемой модели имеют вид [24]

$$\zeta \frac{dU_j}{dt} + \zeta_1 \left(2 \frac{dU_j}{dt} - \frac{dU_{j-1}}{dt} - \frac{dU_{j+1}}{dt} \right) + K(2U_j - U_{j-1} - U_{j+1}) = 0, \quad (18)$$

здесь ζ — коэффициент внешнего, а ζ_1 — внутреннего трения, K — константа упругости. Если $\zeta_1=0$, уравнение (18) переходит в обычное уравнение для модели гауссовых субцепей. Используя уравнение (18) для $G(t)$ с учетом уравнения (17), можно получить

$$G(t) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \exp\{-[\lambda(\psi) + \lambda(\psi')]t\} d\psi d\psi', \quad (19)$$

$\lambda(\psi)$ и $\lambda(\psi')$ имеют вид

$$\lambda(\psi) = \frac{1-\kappa^2}{1-2\kappa \cos \psi + \kappa^2} (1 - \cos \psi) \frac{1}{\tau_0}; \quad \psi = \psi, \psi', \quad (20)$$

$$\tau_0 = \frac{\zeta l^2}{6kT}; \quad \left(0 \leq \kappa = \frac{1-\sqrt{1-Q^2}}{Q} \leq 1 \right), \quad \text{где } Q = \frac{2\zeta_1}{2\zeta_1 + \zeta}$$

Подставив уравнение (19) в (1), находим выражение для Y

$$Y = \left[\frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\psi d\psi'}{1 + \tau_\phi / \tau(\psi, \psi')} \right]^{-1}, \quad (21)$$

где

$$\tau(\psi, \psi') = \frac{\tau_0}{\frac{1-\kappa^2}{1-2\kappa \cos \psi + \kappa^2} (1 - \cos \psi) + \frac{1-\kappa^2}{1-2\kappa \cos \psi' + \kappa^2} (1 - \cos \psi')} \quad (22)$$

На рис. 3 приведено семейство кривых $Y(T/\eta)_{\tau=\text{const}}$ ($Y(z)$) для разных значений ζ_1/ζ (или κ). Это связано с тем, что спектр времен релаксации $\tau(\psi, \psi')$ сужается при увеличении внутреннего трения ($\kappa \rightarrow 1$ ($\zeta_1/\zeta \gg 1$)). Действительно, ширину спектра $\tau(\psi, \psi')$ можно характеризовать отношением τ_{\max}/τ_{\min} . Для цепи из N элементов ($N \gg 1$) оно будет иметь вид

$$\tau_{\max}/\tau_{\min} \approx \frac{4N^2}{\pi^2} \frac{(1-\kappa)^2}{(1+\kappa)^2}, \quad (23)$$

и при $\kappa \rightarrow 1$ отношение τ_{\max}/τ_{\min} уменьшается. Таким образом, и в вязкоупругой модели эффект внутреннего трения приводит к сужению спектра времен релаксации и уменьшению кривизны $Y(T/\eta)$ по сравнению с моделью Херста — Харриса [4] без внутреннего трения. Следовательно, эффект внутреннего трения для обеих моделей, рассмотренных в настоящей работе, приводит к сходным результатам, и можно полагать, что выводы настоящей работы в определенной мере не зависят от выбора моделей и способа введения внутреннего трения.

Анализ существующих экспериментальных данных по ПЛ для растворов полимеров с ЛМ в цепи [1, 4] указывает на то, что за исключением начального участка кривой $Y(T/\eta)$, где сказывается собственная подвижность ЛМ, зависимость $Y(T/\eta)$ весьма близка к линейной. В наиболее широком интервале изменения Y (и T/η) практически линейная зависимость $Y(T/\eta)$ наблюдалась для меченой полиамидокислоты (ПАК) [25] в смешанных растворителях (ДМФ — глицерин) при 25° , а также в чистом ДМФ при разных температурах [25]. На рис. 1 приведено сопоставление (по форме) теоретических кривых $Y(Z)$ с экспериментальными данными

по ПАК [25]. Видно, что обе рассмотренные нами модели дают несколько лучшее приближение к эксперименту, чем модель со свободным внутренним вращением, рассмотренная в [4]. Наилучшее согласие с опытом дает вязкоупругая модель с внутренним трением при $\kappa > 0,5$. Пока остается открытый вопрос о природе внутреннего трения ПАК, поскольку как анализ экспериментальных данных по релаксационным свойствам ПАК, изученных методом ПЛ [3, 25], так и теоретические конформационные расчеты

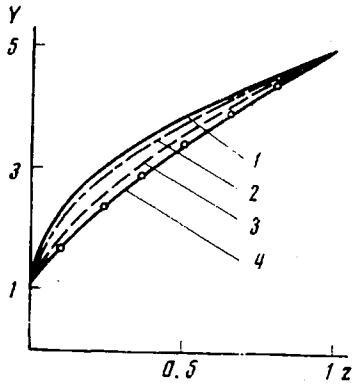


Рис. 2

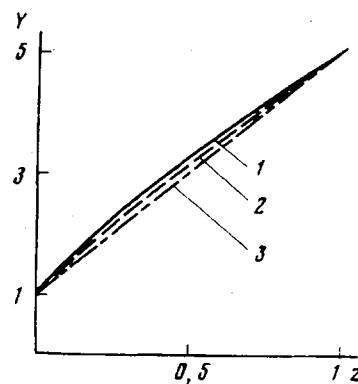


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость приведенной поляризации люминесценции от термодинамической жесткости для разных кинетических единиц (поворотно-изомерная модель цепи):
1 — пятизвенная кинетическая единица, 2 — шестизвездная единица и «единица Иваты» при $v=5$ ($A/l=6,1$), 3 — пяти- и шестизвездная единицы, 4 — «единица Иваты» при $v=2$

Рис. 3. Зависимость приведенной поляризации люминесценции от внутреннего трения (вязкоупругая модель); $\kappa=0$ (1); 0,5 (2); 0,64 (3)

говорят об отсутствии заметных барьеров внутреннего вращения в данном полимере. В этой связи следует упомянуть работы [14, 24], в которых эффект внутреннего трения не обязательно связывается с наличием барьеров внутреннего вращения и может быть обусловлен другими факторами (жесткими связями, корреляцией случайных сил, действующих на молекулу).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
2. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Б. В. Шестопалов, Высокомолек. соед., A15, 2538, 1973.
3. Е. В. Ануфриева, Диссертация, 1974.
4. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, И. А. Торчинский, Высокомолек. соед., A17, 1169, 1975.
5. F. Perrin, Ann. Phys., 12, 169, 1929.
6. Ю. Я. Готлиб, Диссертация, 1970.
7. R. A. Hearst, J. E. Harris, J. Chem. Phys., 44, 2595, 1966.
8. E. Simon, J. Chem. Phys., 52, 3879, 1970.
9. T. Onishi, J. Phys. Soc. Japan, 13, 1439, 1958.
10. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 283.
11. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A11, 2400, 1969.
12. K. Iwata, J. Chem. Phys., 54, 12, 1971.
13. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 61, 239, 1948; Ж. физ. химии, 23, 563, 1949.

14. *B. Caroli, P. Saint-James, G. Jannink*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2467, 1973.
 15. *E. R. Bazua, M. C. William*, J. Chem. Phys., 59, 2858, 1973.
 16. *J. Dubois-Violette, F. Geny, L. Monnery, O. Parody*, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 66, 1865, 1969.
 17. *A. A. Даринский*, Диссертация, 1974.
 18. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель*, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
 19. *T. F. Schatzki*, J. Polymer Sci., 57, 496, 1962.
 20. *W. Pechhold, S. Blasenbrey, S. Woerker*, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 189, 14, 1963.
 21. *G. Weber*, Biochem. J., 51, 145, 1952.
 22. *Ph. Wahl*, Theses, Universite de Strasbourg, 1962.
 23. *P. Серф*, Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1956.
 24. *Ю. Я. Готлиб*, Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 263.
 25. *Е. В. Андриеева, Ю. Я. Готлиб, В. Д. Паутов, Ю. Е. Светлов, Ф. С. Флоринский, Т. В. Шевелева*, Высокомолек. соед., А17, 2803, 1975.
-