

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1976

УДК 541.64:539(199+3)

## АНИЗОТРОПИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГИБКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, И. М. Неелов

На поворотно-изомерной решеточной модели полимерной цепи установлена зависимость подвижности элемента, жестко связанного с цепью, от его ориентации по отношению к мономерной единице цепи. Обнаруженная анизотропия релаксационных свойств генетически связана с линейным строением цепи и наличием внутримолекулярного микроброуновского движения. Если движение в цепи осуществляется только за счет перескоков кинетических единиц минимального размера (трехзвенных кинетических единиц), то времена, характеризующие подвижность элементов, направленных вдоль оси мономерной единицы  $\tau_1$ , превышают времена для элементов, перпендикулярных к ней  $\tau_2$  и  $\tau_3$  для цепи со свободным внутренним вращением почти в 5 раз. При наличии нескольких типов кинетических единиц в цепи «продольные» и «поперечные» времена различаются в 15–20 раз. С ростом термодинамической жесткости цепи различие между временами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  растет, достигая двух-трех порядков. Обсуждается возможность проявления анизотропии релаксационных свойств в экспериментальных исследованиях внутримолекулярной подвижности в полимерах.

Релаксационные явления и методы изучения динамических свойств полимеров в ряде случаев определяются движением элементов, жестко связанных с основной цепью макромолекулы (компонент векторных или тензорных величин – электрических или магнитных диполей, компонент тензоров поляризуемости, осцилляторов поглощения или излучения в люминесценции). Движение этих элементов не может происходить отдельно от движения цепи и поэтому анализ релаксационного поведения полимерной системы позволяет получать информацию о микроброуновском движении в макромолекуле. Обычно наблюдаемые значения времен релаксации связывают с тем или иным механизмом внутримолекулярного движения, а различия между этими временами для различных систем – с различиями в характере этого движения. Однако вектор или главные оси тензора, за движением которых ведется наблюдение в данном релаксационном явлении (индикатор подвижности), могут быть различно ориентированы по отношению к основной цепи макромолекулы. В настоящей работе будет показано, что подвижность элемента, жестко связанного с цепью, определяется не только внутренним движением, но и ориентацией этого элемента относительно мономерного звена цепи. Это явление, т. е. зависимость подвижности от ориентации, генетически обусловлено анизотропным линейным строением цепи и наличием в ней микроброуновского движения и может быть названо анизотропией релаксационных свойств (APC) полимерной цепи.

Рассмотрим APC на простой модели цепи, состоящей из одинаковых звеньев длины  $l$  с фиксированным углом  $\alpha$  между ними. Пусть мономерная единица цепи состоит из двух звеньев. Три основных орта  $k$ -й мономерной единицы цепи  $x_k^{(j)}$  ( $j=1, 2, 3$ ) (рис. 1) могут быть выражены через

единичные векторы  $e_k$ , направленные вдоль связей

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_k^{(1)} &= \frac{\mathbf{e}_k + \mathbf{e}_{k+1}}{2 \sin \alpha / 2} \\ \mathbf{x}_k^{(2)} &= \frac{\mathbf{e}_k - \mathbf{e}_{k+1}}{2 \cos \alpha / 2} \\ \mathbf{x}_k^{(3)} &= \frac{[\mathbf{e}_k, \mathbf{e}_{k+1}]}{\sin \alpha} \end{aligned} \quad (1)$$

Ориентация любого вектора  $\mathbf{a}_k$ , жестко связанного с  $k$ -й мономерной единицей, может быть задана с помощью ортов  $\mathbf{x}_k^{(j)}$

$$\mathbf{a}_k = \sum_{j=1}^3 \alpha_j \mathbf{x}_k^{(j)}, \quad (2)$$

где  $\alpha_j = (\mathbf{a}_k, \mathbf{x}_k^{(j)})$  и для однородной цепи не зависит от номера  $k$ . Изменение ориентации  $\mathbf{a}_k$  со временем может быть описано с помощью нормированной корреляционной функции

$$G^{(k)} = \frac{\langle (\mathbf{a}_k(0), \mathbf{a}_k(t)) \rangle}{\langle \mathbf{a}_k^2(0) \rangle} \quad (3)$$

Для достаточно длинной цепи можно пренебречь концевыми эффектами и тогда  $G^{(k)}$  не зависит от положения звена в цепи  $k$ . Подставляя (2) в (3), получим

$$G^{(k)}(t) = G(t) = \sum_{j=1}^3 \alpha_j G_j(t), \quad (4)$$

где

$$G_j(t) = \langle \mathbf{x}_k^{(j)}(0), \mathbf{x}_k^{(j)}(t) \rangle \quad (5) \quad (j=1, 2, 3)$$

Таким образом, зависимость  $G(t)$  определяется корреляторами  $G_j(t)$  для трех основных ортов мономерной единицы.  $G_j(t)$  представляют собой монотонно убывающие функции  $t$ . Если затухание корреляционной функции  $G_j(t)$  приближенно характеризовать одним характерным временем  $\tau_j$ ,

$$G_j(t) \approx \exp(-t/\tau_j), \quad (6)$$

то

$$G(t) \simeq \sum_{j=1}^3 \alpha_j \exp(-t/\tau_j) \quad (7)$$

Различие между подвижностями векторов  $\alpha_k$  с разными ориентациями  $\alpha_j$  по отношению к мономерной единице возникает из-за различия между характерными временами  $\tau_j$ . Если бы в макромолекуле отсутствовало внутримолекулярное движение, т. е. цепь была бы анизотропным «замороженным» клубком, то изменение ориентаций  $\mathbf{x}_k^{(j)}$  в основном определялось бы временами вращательной диффузии цепи как целого. При этом различия между характерными временами  $\tau_j$  определялись бы главным образом различной ориентацией ортов по отношению к главным осям эквивалентного эллипсоида диффузии макромолекулы, и для не слишком анизотропного по форме клубка были бы малы. Мы покажем, что наличие внутримолекулярного движения приведет к сильному различию между  $\tau_j$ .

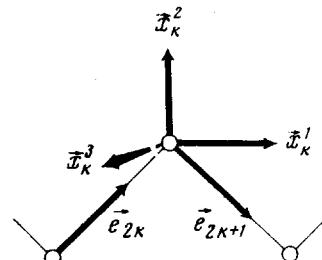


Рис. 1. Основные орты мономерной единицы

Для вычисления  $G_j(t)$  и  $\tau_j$  необходимо решить диффузионное уравнение для полимерной цепи с учетом внутримолекулярных взаимодействий, жесткости связей, фиксированности валентных углов. До настоящего времени не разработаны методы получения подобного решения даже для простейшей цепи с независимыми вращениями вокруг соседних связей. Мы используем для вычисления  $G_j(t)$  приближенные уравнения для средних проекций звеньев цепи  $\xi_k = \langle (\mathbf{e}_k, \mathbf{x}) \rangle$  и уравнения для средних проекций «поперечных векторов»  $\zeta_k = \langle [\mathbf{e}_{k-1}, \mathbf{e}_k], \mathbf{x} \rangle / \sin \alpha$ , полученные авторами ранее [1, 2] для решеточных моделей цепи с поворотно-изомерным механизмом подвижности. Эти уравнения имеют вид

$$\dot{\xi}_k = \sum_{p,s=1}^N T_{kp}^{(II)} (B_{(II)}^{-1})_{ps} \xi_s \quad (8)$$

$$\dot{\zeta}_k = \sum_{p,s=1}^N T_{kp}^{(\perp)} (B_{(\perp)}^{-1})_{ps} \zeta_s, \quad (9)$$

где  $N$  — число звеньев в цепи,  $T_{kp}^{(II)}$  и  $T_{kp}^{(\perp)}$  — тензоры подвижности для «продольных» и «поперечных» векторов соответственно, а  $B_{(II)}$  и  $B_{(\perp)}$  — тензоры, обратные тензорам силовых коэффициентов  $C_{(II)}$  и  $C_{(\perp)}$  [2]. Решения уравнений (8) и (9) для длинной цепи имеют вид

$$\xi_k = \frac{1}{\pi} \sum_{\psi} \xi(\psi) \exp(ik\psi) \exp(-t/\tau_{||}(\psi)) \quad (10)$$

$$\zeta_k = \frac{1}{\pi} \sum_{\psi} \zeta(\psi) \exp(ik\psi) \exp(-t/\tau_{\perp}(\psi)), \quad (11)$$

где  $\psi$  — волновое число соответствующего нормального колебания, ( $0 \leq \psi \leq \pi$  [2, 3]), а времена релаксации  $\tau_{||}(\psi)$  и  $\tau_{\perp}(\psi)$ , отвечающие уравнениям (10) и (11) соответственно, выражаются через собственные значения тензоров  $T$  и  $B$ , отвечающие данному  $\psi$

$$1/\tau_{||}(\psi) = \lambda_T^{(II)}(\psi) / \lambda_B^{(II)}(\psi) \quad (12)$$

$$1/\tau_{\perp}(\psi) = \lambda_T^{(\perp)}(\psi) / \lambda_B^{(\perp)}(\psi) \quad (13)$$

С помощью (1), (5) и (10), (11) можно показать, что

$$G_1(t) = a_1^{-1} \int_0^\pi (1 + \cos \psi) \lambda_B^{(II)}(\psi) \exp(-t/\tau_{||}(\psi)) d\psi$$

$$G_2(t) = a_2^{-1} \int_0^\pi (1 - \cos \psi) \lambda_B^{(II)}(\psi) \exp(-t/\tau_{||}(\psi)) d\psi \quad (14)$$

$$G_3(t) = a_3^{-1} \int_0^\pi \lambda_B^{(\perp)}(\psi) \exp(-t/\tau_{\perp}(\psi)) d\psi,$$

где  $a_i$  — нормировочные константы ( $i=1, 2, 3$ ).

Мы проведем расчет  $G_i(t)$  для модели цепи с тетраэдрическим валентным углом и симметричным потенциалом заторможенного внутреннего вра-

щения  $V(\varphi) = \bar{V}(-\varphi)$ . Для такой модели [2]

$$\lambda_B^{(II)} = \frac{8}{3} \frac{(1-\eta^2)}{[9(1-2\eta \cos \psi + \eta^2) + (1-\eta)^2(1-6 \cos \psi)]} \quad (15)$$

$$\lambda_B^{(\perp)} = \frac{1}{3} \frac{(1-\eta^2)}{1+2\eta \cos \psi + \eta^2}, \quad (16)$$

где средний косинус угла внутреннего вращения в цепи

$$\eta = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \exp(-V(\varphi)/kT) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp(-V(\varphi)/kT) d\varphi} \quad (17)$$

может быть связан с длиной статистического сегмента  $A$  [4]

$$\frac{A}{A_{\text{св.вр}}} = \frac{1+\eta}{1-\eta}, \quad (18)$$

где  $A_{\text{св.вр}} = l/\sin \alpha/2$  — длина статистического сегмента цепи при  $V(\varphi) = 0$ .

Величины собственных значений и дисперсионные зависимости  $\lambda(\psi)$  тензоров подвижности  $T^{(II)}$  и  $T^{(\perp)}$  в (8) и (9) определяются механизмом внутримолекулярного движения. Если движение в цепи осуществляется за счет перескоков участков цепи (кинетических единиц) из одной конформации в другую, то [6]

$$\begin{aligned} \lambda_T^{(II)} &= \sum_{(n)} \lambda_{T_n}^{(II)}(\psi) \\ \lambda_T^{(\perp)} &= \sum_{(n)} \lambda_{T_n}^{(\perp)}(\psi), \end{aligned} \quad (19)$$

где суммирование производится по всем  $n$  — типам кинетических единиц в цепи,  $\lambda_{T_n}^{(II)}$  и  $\lambda_{T_n}^{(\perp)}$  — собственные значения тензоров  $T^{(II)}$  и  $T^{(\perp)}$  для кинетической единицы  $n$ -го типа представляются в виде [6]

$$\lambda_{T_n} = \bar{W}_n \left[ \sum_{p=0}^{d_n} C_p^{(n)} \cos p\psi \right], \quad (20)$$

где  $d_n$  — число звеньев в кинетической единице,  $\bar{w}_n$  — средняя частота перескока из одной конформации кинетической единицы в другие, а коэффициенты  $C_p^{(n)}$  определяются конформациями кинетической единицы, между которыми происходят перескоки (для одной и той же единицы значения  $C_p^{(n)}$ , отвечающие  $\lambda_T^{(II)}$  и  $\lambda_T^{(\perp)}$ , в общем случае — разные).

Сначала рассмотрим случай, когда движение в цепи осуществляется за счет перескоков кинетических единиц одного типа. Возьмем наименьшую кинетическую единицу, возможную в цепи на тетраэдрической решетке, состоящую из трех звеньев (рис. 2). Для такой единицы в [2] были получены выражения для  $\lambda_T^{(II)}(\psi)$  и  $\lambda_T^{(\perp)}(\psi)$

$$\lambda_T^{(II)}(\psi) = \frac{16}{9} \bar{w}_c (1 - \cos 2\psi) \quad (21)$$

$$\lambda_T^{(\perp)}(\psi) = 2\bar{w}_c (2 - \cos \psi - 2 \cos 2\psi + \cos 3\psi) \quad (22)$$

Используя (12) – (16) и (21) – (22), мы численно (с помощью ЭВМ Мир-2) рассчитали временные зависимости  $G_i(t)$  при различных значениях параметра термодинамической жесткости  $\eta$ . Из этих зависимостей были получены значения характерных времен  $\tau_i$ , отвечающие затуханию  $G_i$  (14) в  $e$  ( $e=2,72\dots$ ) раз. На рис. 3 представлены зависимости  $\tau_1/\tau_2$  и  $\tau_1/\tau_3$  от отношения  $A/A_{\text{св.вр}} = 1 + \eta/1 - \eta$ , являющегося мерой термодинамической гибкости цепи. Видно, что для термодинамически гибкой цепи при  $A = A_{\text{св.вр}}$  ( $\eta=0$ ) «продольное»  $\tau_1$  и «поперечные»  $\tau_2$  и  $\tau_3$  времена отличаются почти в 5 раз. С ростом параметра термодинамической жесткости

Рис. 2. Кинетическая единица из трех звеньев в модели цепи на тетраэдрической решетке.

Рис. 3. Зависимость отношений «продольного»  $\tau_1$  и «поперечных»  $\tau_2$  и  $\tau_3$  времен релаксации от параметра термодинамической гибкости цепи  $A/A_{\text{св.вр}}$  для модели цепи с кинетической единицей из трех звеньев и для модели цепи с «усредненной» кинетической единицей: 1, 1' –  $\tau_1/\tau_2$ , 2, 2' –  $\tau_1/\tau_3$

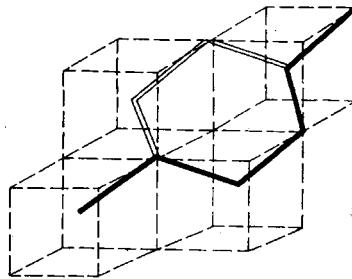


Рис. 2

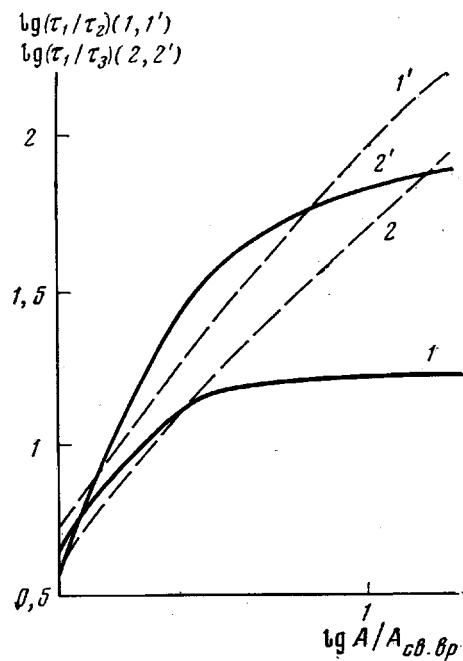


Рис. 3

цепи  $\eta$  или  $A/A_{\text{св.вр}}$  отношения  $\tau_1/\tau_2$  и  $\tau_1/\tau_3$  растут, достигая при  $A/A_{\text{св.вр}} \approx 10$  значений  $\tau_1/\tau_2 \approx 16$  и  $\tau_1/\tau_3 \approx 65$ . При дальнейшем увеличении  $A/A_{\text{св.вр}}$  отношения времен практически не меняются. Заметим, что для обычных гибких карбоцепных полимеров [4] значения  $A/A_{\text{св.вр}}$  составляют 3–6. Для этих значений отношения  $\tau_1/\tau_2$  и  $\tau_1/\tau_3$  велики ( $\tau_1/\tau_2 \approx 10–15$ ,  $\tau_1/\tau_3 \approx 25–50$ ).

Если движение цепей осуществляется за счет перескоков нескольких типов кинетических единиц, разница между временами  $\tau_i$  может быть еще больше. При наличии нескольких типов кинетических единиц выполняются соотношения (19) [3, 7]. Оказывается [7], что в первом приближении можно положить

$$\lambda_t^{(II)}(\psi) \approx \bar{w} D^{(II)}(1 - \cos \psi) \quad (23)$$

$$\lambda_t^{(I)}(\psi) \approx \bar{w} D^{(I)}, \quad (24)$$

где  $\bar{w}$  – некоторая усредненная частота перескока, а  $D^{(II)}$  и  $D^{(I)}$  – первые ненулевые члены в разложении по  $\psi$  соответствующих дисперсионных зависимостей  $\lambda_t^{(II)}(\psi)$  и  $\lambda_t^{(I)}(\psi)$ . Для такой «усредненной» кинетической единицы был проведен расчет  $G_i(t)$  и найдены  $\tau_i$  (рис. 3). Расчет проводился при  $D^{(II)}=32/9$  и  $D^{(I)}=4$  (первые члены разложения по  $\psi$  соответствующих зависимостей (21) и (22) для трехзвенной кинетической едини-

цы). Видно, что в данном случае  $\tau_1/\tau_2$  и  $\tau_1/\tau_3$  растут от значений 26 и 17 соответственно при  $A/A_{\text{св.вр}}=1$ , достигая при  $A/A_{\text{св.вр}} \approx 10$   $\tau_1/\tau_2 \approx 8 \cdot 10^3$  и  $\tau_1/\tau_3 \approx 2,5 \cdot 10^3$ . Для карбоцепных полимеров, для которых  $A/A_{\text{св.вр}}$  изменяется от 3 до 6,  $\tau_1/\tau_2$  содержится в интервале от  $5 \cdot 10^2$  до  $2,5 \cdot 10^3$ , а  $\tau_1/\tau_3$  — от  $2 \cdot 10^2$  до  $1 \cdot 10^3$ .

Величины отношений  $\tau_1/\tau_2$  и  $\tau_1/\tau_3$  могут изменяться при учете асимметрии потенциала заторможенного внутреннего вращения, корреляции движений в соседних звеньях, более детальном учете дисперсионных за-

висимостей  $\lambda_t^{(\parallel)}(\psi)$  и  $\lambda_t^{(\perp)}(\psi)$  для различных кинетических единиц. Во вся-

ком случае, можно считать установленным для гибких полимерных молекул наличие значительной разницы (от одного до трех порядков) между продольным  $\tau_1$  и поперечными  $\tau_2$  и  $\tau_3$  временами при одном и том же механизме внутримолекулярного движения. В силу выражения (7) скорость релаксации вектора, жестко связанного с мономерной единицей, будет зависеть от его ориентации по отношению к ней, т. е. в цепных макромолекулах возникает АРС.

Анизотропия локальных релаксационных свойств, рассматриваемая в настоящей работе, может проявляться в тех случаях, когда ведется наблюдение за движением отдельных элементов, жестко связанных с цепью. Подобная ситуация реализуется в «меточных» экспериментальных методах исследования внутримолекулярной подвижности (поляризованная люминесценция, ЭПР), в ядерном магнитном резонансе, в диэлектрической релаксации атактических карбоцепных полимеров с нерегулярным распределением дипольных моментов вдоль цепи. Так, например, недавно Ануфриевой и сотр. [8] при исследовании поляризованной люминесценции растворов полиметилметакрилата с люминесцирующей меткой в основной цепи и в боковом, радикале, жестко связанном с цепью, было обнаружено различие между средними временами релаксации для этих двух случаев. Как показано в настоящей работе, АРС увеличивается с ростом жесткости полимерной цепи. Поэтому можно ожидать заметного проявления АРС во внутримолекулярной подвижности полимеров повышенной жесткости, но достаточно большой молекулярной массы (чтобы внутримолекулярное движение не маскировалось движением цепи как целого). Такими полимерами могут оказаться целлюлоза и ее производные.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 283.
2. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A11, 2401, 1969.
3. Ю. Я. Готлиб, Диссертация, 1970.
4. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, «Наука», 1964.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
6. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A12, 2263, 1970.
7. А. А. Даринский, Диссертация, 1974.
8. M. G. Krakowjak, E. V. Anufrieva, N. S. Shelechov, S. S. Skorokhodov, Europ. Polymer J., 10, 685, 1974.