

УДК 541.64:539.199:532.77

ЛОКАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ЗВЕНЬЕВ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ
ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ*Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов*

Рассмотрена взаимосвязь между внутримолекулярной подвижностью и средней локальной плотностью звеньев в макромолекуле в растворе. Показано, что в хороших растворителях локальная плотность, в отличие от средней, практически не зависит от длины цепи и определяется лишь термодинамической жесткостью цепи и радиусом выделенной области осреднения. В плохих растворителях (осадителях) наблюдается сильная зависимость средней и локальной плотностей от степени полимеризации. Выдвинуто предположение, что времена внутримолекулярной подвижности τ , связанные с мелкомасштабными движениями звеньев цепи, контролируются изменением локальной, а не средней плотности звеньев. Обсуждаются экспериментальные данные по зависимости τ от качества растворителя для поляризованной люминесценции и диэлектрической релаксации полимеров. Получены оценки локальной плотности звеньев в поли-*n*-хлорстироле в различных растворителях из концентрационной зависимости времена диэлектрической релаксации.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о влиянии на внутримолекулярную подвижность макромолекул в растворе как меж-, так и внутримолекулярных концентрационных эффектов. Очевидно, релаксационные свойства зависят от концентрации звеньев в характерном объеме, определяемом масштабом данного релаксационного процесса. Крупномасштабные движения, размеры которых значительно превышают размеры сегмента и включают в себя движения протяженных участков, сравнимых с длиной всей цепи, определяются средней концентрацией звеньев во всей цепи. С другой стороны, мелкомасштабные движения, размеры которых сопоставимы с размерами сегмента, определяются не средней, а локальной концентрацией звеньев вблизи выделенного сегмента цепи [1–2].

В настоящей работе рассмотрена взаимосвязь средней (в объеме цепи) и локальной (вблизи заданного звена цепи) концентрации звеньев в изолированной макромолекуле и установлены качественные корреляции между этими величинами и наблюдающимися на опыте временами внутримолекулярной подвижности. Рассматриваемые закономерности существенны также для понимания механизма кинетики химических реакций, протекающих между отдельными частями или звеньями цепи при их случайном сближении друг с другом [1, 3].

Средняя концентрация звеньев в полимерном клубке. Наиболее простой характеристикой распределения звеньев внутри макромолекулы является средняя концентрация

$$\langle n \rangle = N / \langle V \rangle = N (4/3\pi \langle R^2 \rangle)^{1/3} \quad (1)$$

N – число звеньев, $\langle V \rangle$ – средний объем, а $\langle R^2 \rangle$ – средний квадрат радиуса инерции макромолекулы. Для гауссовой цепи [4]

$$\langle R^2 \rangle = \langle h^2 \rangle / 6 = AL / 6 = ANl_0 / 6 \quad (2)$$

$$\langle V \rangle \approx 0,3 \langle h^2 \rangle^{1/2}$$

(L – контурная длина цепи, A – длина сегмента Куна, l_0 – геометрические размеры звена) и средняя концентрация

$$\langle n \rangle \approx 3,5 (Al_0)^{-\frac{1}{2}} N^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

убывает с увеличением степени полимеризации цепи N и с ростом ее термодинамической жесткости A .

Отметим, что поскольку функция распределения числа звеньев относительно центра инерции макромолекулы имеет вид [4]

$$n(r) = N [3/2\pi \langle R^2 \rangle]^{\frac{1}{2}} \exp(-3r^2/2\langle R^2 \rangle), \quad (4)$$

то «пробная частица», например низкомолекулярный реагент, проходя через макромолекулу, пересекает области с сильно меняющейся плотностью – от нулевой на периферии клубка до максимальной $n_{\max} \approx 1,4 \langle n \rangle$ в его центре инерции.

Локальная концентрация звеньев. При описании взаимодействий звеньев внутри одной макромолекулы естественной мерой является локальная концентрация $n_{\text{лок}}$ [2]. Эта величина характеризует плотность звеньев в небольшом объеме Ω вокруг выделенного звена цепи. Отличие $n_{\text{лок}}$ от $\langle n \rangle$ определяется наличием корреляции во взаимном расположении звеньев. Вероятность сближения на расстояние r звеньев с номерами i и j

$$W_{ij}(r) = (3/2\pi r^{*2})^{\frac{1}{2}} \exp(-3r^2/2r^{*2}) \quad (5)$$

где

$$r^{*2} = \langle r_{ij}^2 \rangle = Al_0 |j-i| \quad (6)$$

Определим локальную концентрацию в объеме $\Omega = 4\pi r^3/3$ вокруг j -го звена как

$$n_{\text{лок}}(j) = N(r)/\Omega = \Omega^{-1} \sum_{i \neq j} \int_{\Omega} W_{ij}(r') dr', \quad (7)$$

где $N(r)$ – полное число звеньев в объеме Ω . Для оценки $n_{\text{лок}}$ используем следующее приближение: будем считать, что вероятность находится на расстояниях, больших r^* , для пары i, j равна нулю, а вероятность находится на расстояниях, меньших r^* , одинакова и постоянна

$$W_{ij}(r') = 0 \text{ при } r' > r^* \quad (8)$$

$$W_{ij}(r') = Br^{*-3} = B(Al_0 |j-i|)^{-\frac{3}{2}} \text{ при } r' \leq r^*$$

(определенная из условия нормировки, константа $B = 3/4\pi \approx 0,24$). Замена гауссовой функции (5) на ступенчатую (8) не меняет качественно интересующих нас зависимостей. Подставляя в (7) функцию (8), имеем

$$n_{\text{лок}}(j) = \Omega^{-1} \left[\sum_{r^* \leq r} 1 + \sum_{r^* > r} \frac{\Omega \cdot B}{(Al_0 |j-i|)^{\frac{3}{2}}} \right], \quad (9)$$

где суммирование по i , эквивалентное суммированию по r^* , разбивается на два члена: в первый входят сегменты, среднее расстояние r^* между которыми меньше радиуса r выделенной области, – они находятся внутри объема Ω и входят в $n_{\text{лок}}$ с весом, равным единице. Во второй член входят сегменты, далеко отстоящие друг от друга, – каждый из этих сегментов можно найти с равной вероятностью в любом месте сферы радиуса r^* . Вероятность их попадания в объем Ω , естественно, пропорциональна $(r/r^*)^3$; с этим весом они и входят в формулу (9). Окончательно

$$n_{\text{лок}}(j, r) = \begin{cases} k_1(j) B^{-3} (Al_0)^{-\frac{1}{2}} |j-i|_{\min}^{-\frac{1}{2}} = n_{\text{лок. макс}} & \text{при } r < r_{\min} \sim A \\ k_2(j) B^{-2} (Al_0 r)^{-1} & \text{при } r_{\min} < r < \langle R^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \\ (Al_0)^{-\frac{1}{2}} N^{-\frac{1}{2}} \sim \langle n \rangle & \text{при } r \sim \langle R^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (10)$$

где $k(j)$ для достаточно длинной цепи – слабая функция j .

Таким образом, локальная концентрация в объеме Ω внутри полимерной цепи падает с увеличением радиуса выделенной области по закону r^{-1} от значения $n_{\text{лок. макс.}}$, практически не зависящего от N , до значения средней плотности $\langle n \rangle \sim N^{-1/2}$. Увеличение жесткости цепи (рост A) приводит к резкому падению локальной концентрации, причем этот эффект особенно сильно проявляется в случае малых r , где $n_{\text{лок.}} \sim A^{-3/2} |j-i|_{\min}^{-1/2}$. Причина этого лежит в невозможности образования коротких петель в жестких цепях, так как цепь существенно может изменить свое направление лишь на расстояниях порядка $|j-i|_{\min} \sim A/l_0$.

Из формулы (10) следует также, что достаточно крупномасштабные свойства цепи, которым отвечает большая область усреднения $\Omega \sim \langle R^2 \rangle^{1/2}$, будут заметно зависеть от молекулярного веса цепи. С другой стороны, в мелкомасштабных релаксационных процессах фактором, контролирующим скорость таких процессов, является локальная концентрация вблизи сегмента (или звена), не зависящая от длины цепи.

Зная полное число звеньев

$$N(r) = 4\pi r^3 n_{\text{лок.}}(r)/3 \quad (11)$$

в сфере радиуса r , вокруг j -го звена, легко получить функцию распределения

$$g(r) = (4\pi r^2)^{-1} dN(r)/dr \quad (12)$$

звеньев по расстояниям относительно выделенного звена. $g(r)$ по смыслу аналогична бинарной функции распределения в жидкостях или газах. В области $r > r_{\min}$ получаем

$$g(r) \sim (Al_0 r)^{-1} \quad (13)$$

Таким образом, в отличие от гауссовой функции распределения звеньев относительно центра инерции (4) концентрация звеньев вокруг данного звена убывает обратно пропорционально расстоянию.

Учесть влияние качества растворителя на локальную концентрацию можно, если предположить, например, что взаимное распределение звеньев по расстояниям по-прежнему описывается гауссовой функцией (5), но средний квадрат расстояния между парой звеньев i, j уже не является линейной функцией $|j-i|$ [5]

$$\langle r_{ij}^2 \rangle = Al_0 |j-i|^{1+\delta} \quad (14)$$

Параметр δ характеризует качество растворителя; в θ -растворителях $\delta=0$, в хороших $\delta>0$ (и порядка 0,2), в осадителях $\delta<0$.

Используя уравнение (14), получаем при малых Ω выражение

$$n_{\text{лок.}} \sim (Al_0)^{-3/2} |j-i|_{\min}^{-1/2 - 3\delta/2} (1/2 + 3\delta/2)^{-1} \quad (15)$$

Из формулы (15) следует, что локальная концентрация звеньев в θ -точке примерно вдвое выше, чем в хорошем растворителе (если пренебречь слабой зависимостью $|j-i|_{\min}$ от δ и A). Этот эффект, как видно из (9), в основном определяется влиянием объемных взаимодействий на частоту контактов, наиболее близко расположенных по цепи звеньев.

Изложенные выше соображения о зависимости локальной плотности звеньев от параметров полимерной цепи — молекулярного веса, жесткости, качества растворителя — основаны на простейшей модели гауссовой цепи. Поэтому представляется важным выяснить, в какой мере полученные оценки остаются справедливыми для более реалистических моделей, учитывающих, в частности, наличие собственного объема и ближнего порядка между звеньями цепи. Подобного рода расчеты можно провести, используя так называемый метод «машинного моделирования» [5–8].

Результаты «машинного эксперимента». Макромолекула представляется самонепересекающейся цепью из N звеньев на кубической решет-

ке. Длина звена l_0 равна его толщине и совпадает с постоянной решетки. Звенья, оказавшиеся в соседних ячейках, взаимодействуют с энергией $-\varepsilon/kT$; при $-\varepsilon/kT < 0$ они отталкиваются (контакт полимер – растворитель предпочтительнее контакта полимер – полимер), при $-\varepsilon/kT > 0$ – притягиваются. Величина ε/kT аналогична параметру Флори χ , характеризующему термодинамические свойства системы полимер – растворитель.

Отметим, что задание отрицательных $-\varepsilon/kT$ эквивалентно эффективному утолщению цепи; в частности, предельный случай $-\varepsilon/kT \rightarrow -\infty$ соответствует цепи удвоенной толщины.

Наряду с параметром $-\varepsilon/kT$ для характеристики качества растворителя используется параметр δ (формула (14)). Связь между δ и $-\varepsilon/kT$

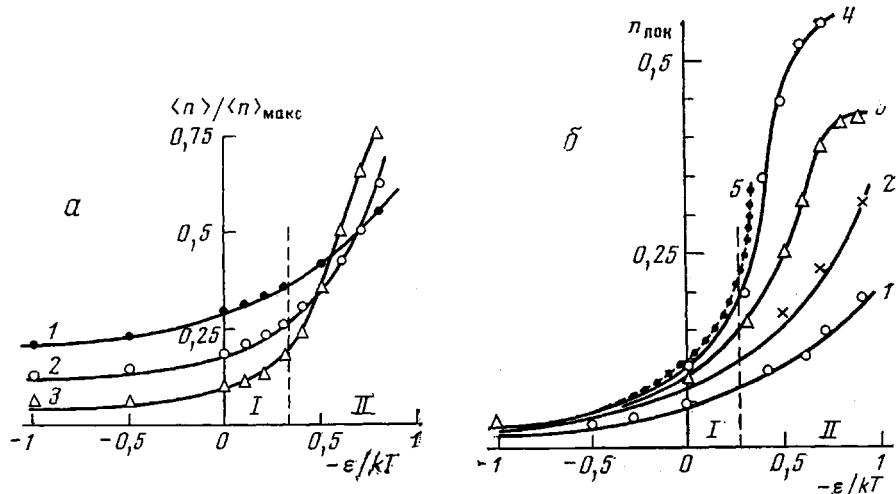


Рис. 1. Зависимость средней (a) локальной (б) концентрации звеньев от энергии взаимодействия между звеньями в гибких цепях ($A=1,5l_0$) при $N=13$ (1), 25 (2), 61 (3), 343 (4), 5 – получено экстраполяцией к бесконечно большим N (пунктир). I – область «хороших» растворителей; II – область осадителей

может быть установлена путем расчета зависимости размеров цепи от N для разных ε/kT [6], где подобный расчет проведен для модельных решеточных цепей.

Рассчитывали гибкие цепи с пятью равновероятными поворотными изомерами; длина куновского сегмента $A=1,5l_0$. Статистические средние характеристики усредняли по ансамблю 5000–10 000 цепей, построенных в соответствии с [7].

На рис. 1 представлена средняя концентрация звеньев в полимерных цепях в зависимости от параметра взаимодействия $-\varepsilon/kT$ при различных степенях полимеризации N . Мы откладывали не саму величину средней концентрации, определенную согласно (1), а ее нормированное значение $\langle n \rangle / \langle n \rangle_{\text{макс}}$. Нетрудно показать, что предельное значение средней концентрации $\langle n \rangle_{\text{макс}}$, к которому стремится $\langle n \rangle$ при больших силах внутримолекулярного притяжения, т. е. при больших $-\varepsilon/kT$, равно [6]

$$\langle n \rangle_{\text{макс}} = (4\pi/3)^{-1} N [(N^{1/2}-1)/4]^{1/2} \approx 1.9 \quad (16)$$

(на кубической решетке максимальная плотность осуществляется при складывании цепи в кубик).

В области хороших растворителей $-\varepsilon/kT < -\varepsilon_0/kT \approx 0,3$ концентрация убывает по мере роста N (формула (3)), с другой стороны, в осадителях эффект противоположный, т. е. макромолекулы большего молекулярного веса в плохих растворителях более компактны. Это естественно, так как с ростом N возрастает количество звеньев, имеющих одинаковую энергию взаимодействия с растворителем.

венно, поскольку переход в сжатое глобулярное состояние обостряется с ростом N , и точка перехода слабо зависит от N [7], в то же время предельное значение $\langle n \rangle / \langle n \rangle_{\max}$ равно единице (для больших N).

Определим локальную концентрацию в рассматриваемой модельной цепи как среднее число звеньев, находящихся в объеме $\Omega = 4l_0^3$, т. е. в первой координационной сфере вокруг какого-либо звена. Фактически эта величина вычислялась как отношение удвоенного среднего числа контактов $2\langle m \rangle$ к объему взаимодействующего слоя вокруг макромолекулы $4Nl_0^3$

$$n_{\text{лок}} = \langle m \rangle / 2Nl_0^3 \quad (17)$$

Максимальное значение $n_{\text{лок}}$ для плотно упакованной длинной цепи равно единице.

На рис. 1, б представлена зависимость $n_{\text{лок}}$ от $-\varepsilon/kT$, рассчитанная для цепей различной степени полимеризации. В отличие от средней локальной концентрации в хороших растворителях практически не зависит от длины цепи (формула (10)). Причина этого, как уже указывалось, в преимущественных контактах звеньев, близко расположенных вдоль по цепи. В то же время в плохих растворителях $n_{\text{лок}}$ существенно зависит от N , монотонно возрастаая с ростом N (при фиксированном $-\varepsilon/kT > -\varepsilon_0/kT$).

Локальная и средняя плотности звеньев в реальных полимерах. Наиболее просто среднюю плотность звеньев $\langle \rho \rangle$ в макромолекуле в растворе можно получить из характеристической вязкости $[\eta] \approx \langle \rho \rangle^{-1}$ [4]; средняя концентрация звеньев $\langle n \rangle = \langle \rho \rangle / M_0$ (M_0 — молекулярная масса звена).

С другой стороны, $\langle \rho \rangle$ можно оценить, изучая влияние концентрации на крупномасштабные свойства макромолекулы, в частности, на поступательную и вращательную диффузию, деформацию цепи как целого и т. д. Очевидно, концентрационные эффекты влияют на крупномасштабные характеристики цепи, начиная с весовой концентрации c^* , когда клубки начинают перекрываться и плотность полимера во всем объеме становится примерно равной плотности звеньев внутри одной цепи. Поэтому

$$\langle \rho \rangle \approx c^* \quad (18)$$

Для примера на рис. 2 представлена концентрационная зависимость характеристической величины ориентации макромолекулы в потоке, пропорциональная времени ориентационно-деформационной релаксации макромолекулы как целого для образцов атактического полистирола с M от $1,3 \cdot 10^6$ до $4,3 \cdot 10^6$ (данные заимствованы из [9]). Концентрации c^* , вычисленные из характеристической вязкости, отмечены на рис. 2 стрелками и действительно близки к местам перегиба.

Применим аналогичные соображения для оценки локальной плотности звеньев $\rho_{\text{лок}}$ в хороших растворителях. Положим, что времена локальных, мелкомасштабных движений заметно меняются, когда средняя плотность (концентрация) звеньев всех макромолекул в объеме $c_{\text{лок}}$ станет сравнима с их локальной концентрацией в отдельной макромолекуле

$$\rho_{\text{лок}} \approx c_{\text{лок}}^* \quad (19)$$

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость времен диэлектрической релаксации для полихлорстиrolа в толуоле ($M = 1,8 \cdot 10^6$; $\langle \rho \rangle = [\eta]^{-1} = 0,0073 \text{ г}/\text{см}^3$; данные из работы [10]). Согласно формуле (19), из рис. 3 получаем $\rho_{\text{лок}} \approx 0,05 \text{ г}/\text{см}^3$, что больше средней плотности в 7 раз и составляет $\sim 4\%$ от плотности аморфного полимера ($\rho_{\text{ам}} = 1,2 \text{ г}/\text{см}^3$).

Описанный выше способ оценки $\rho_{\text{лок}}$ можно использовать лишь в случае хороших растворителей, вдали от θ -точки. В плохих растворителях,

когда контакты полимер — полимер становятся выгоднее контактов с растворителем, добавляемые в раствор макромолекулы будут стремиться спинуться, агрегировать с уже имеющимися в растворе цепями. Вследствие этого в растворе начнут проявляться микронеоднородности: наряду с областями чистого растворителя будут возникать области повышенной концентрации полимерных звеньев. Соответственно измеряемая величина $\rho_{лок}$ * не будет являться мерой локальной плотности.

Для оценки $\rho_{лок}$ в «плохих» растворителях используем другой способ: подберем такую концентрацию c_T полимера в «хорошем» растворителе,

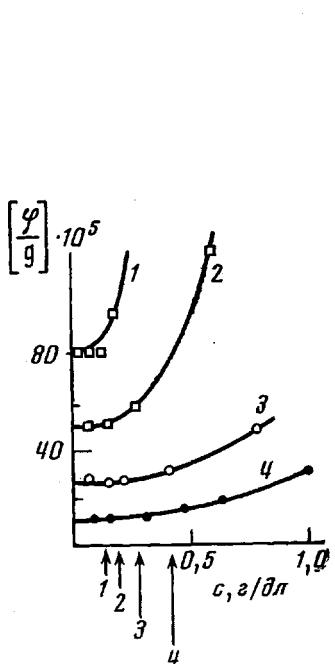


Рис. 2

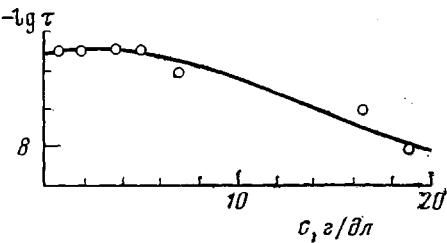


Рис. 3

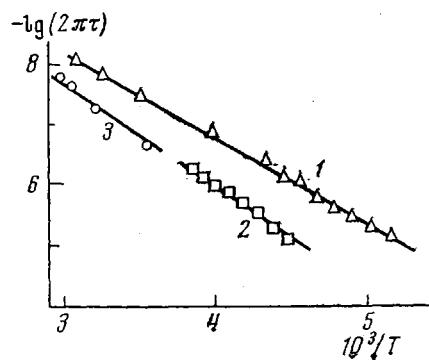


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость характеристической величины ориентации от концентрации для образцов атактического ПС различного молекулярного веса в бромоформе. Характеристические вязкости $[\eta] \cdot 100 \text{ мл/г}$ образцов: 6,9 (1); 5,9 (2); 3,9 (3); 2,4 (4).

Рис. 3. Концентрационная зависимость времен диэлектрической релаксации для *n*-хлорстиrola ($M=1,8 \cdot 10^6$) в «хорошем» растворителе — толуоле

Рис. 4. Температурная зависимость времен диэлектрической релаксации для *n*-хлорстиrola в «хорошем» растворителе — толуоле; ($[\eta]=1,35 \text{ мл/г}$) при $c=0,05 \text{ г/см}^3$ (1) и $c=c_T=0,22 \text{ г/см}^3$ (2) и в «плохом» растворителе — изопропилбензоле; ($[\eta]=0,5 \text{ мл/г}$) при $c=0,05 \text{ г/см}^3$

чтобы времена диэлектрической релаксации в нем совпали с временами релаксации этого полимера в разбавленном растворе в «плохом» растворителе при экстраполяции к одинаковой температуре (рис. 4 построен по данным работы [10]). Предположим, далее, что локальная плотность в концентрированном «хорошем» растворителе $\rho_{лок}$ (c) складывается из плотности «своих звеньев», равной плотности в изолированной цепи $\rho_{лок}(0)$ и плотности «чужих звеньев», которая близка к средней концентрации добавляемого полимера c

$$\rho_{лок}(c) \approx \rho_{лок}(0) + c \quad (20)$$

Величина $\rho_{лок}(c_T)$ может служить оценкой $\rho_{лок}$ в плохих растворителях. Как видно из рис. 4, эта величина составляет $0,05 + 0,22 \approx 0,3 \text{ г/см}^3$, т. е. $\sim 1/4$ от плотности сухого полимера.

Таким образом, в гибких полимерах могут наблюдаться большие значения локальной плотности, причем по мере приближения к θ -условиям величина $\rho_{лок}$ резко возрастает (рис. 1, б). В «хороших» растворителях $\rho_{лок}$ от молекулярного веса практически не зависит, напротив, в осадителях локальная плотность растет с увеличением молекулярного веса. В полимерах повышенной жесткости или при увеличении размеров минимально возможной петли $|j-i|_{\min}$ следует ожидать существенно меньшей локальной плотности [11].

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
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. N. Goodman, H. Morawetz, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1657, 1971.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
5. F. L. McCrackin, J. Mazur, C. M. Guttman, Macromolecules, 6, 859, 1973.
6. I. Mazur, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 49, 648, 1968.
7. А. М. Ельяшевич, А. М. Скворцов, Молек. биол., 5, 204, 1971.
8. Т. М. Бурштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A17, 1962, 1975.
9. В. Г. Баранов, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 5, 1072, 1963.
10. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973.
11. Т. М. Бурштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 1978 1976.