

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
Том (A) XXI
1979

№ 5

УДК 541.64:532.5:543.422.23

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ
НА ЛОКАЛЬНЫЕ ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ
(ПОЛЯРИЗОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ЯМР)

Готлиб Ю. Я., Светлов Ю. Е., Торчинский И. А.

Проведено теоретическое исследование влияния гидродинамического взаимодействия на закономерности поляризованной люминесценции и ядерной магнитной релаксации макромолекул в растворе. Получены зависимости степени деполяризации люминесценции $Y(T/\eta)$ (где T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя) и выражения для времени спин-решеточной релаксации T_1 (в области высоких частот) для цепей с сильным гидродинамическим взаимодействием, состоящих из 10, 30, 100 сегментов на модели гауссовых субцепей. Показано, что для $N \geq 10$ (N – число сегментов цепи) $Y(T/\eta)$ не зависит от N . Показано, что изменение гидродинамического взаимодействия, обусловленное наличием объемных эффектов, не оказывается на форме зависимости $Y(T/\eta)$ в интервале $1 < Y \leq 3$. Показано, что молекулярно-массовая зависимость подвижности (определенной методом поляризованной люминесценции) $\Theta_w(N)$ для цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием в области малых N характеризуется поведением, сходным с поведением для свободнопротекаемой цепи. Переход к области, где $\Theta_w(N)$ практически не зависит от N , при наличии гидродинамического взаимодействия наблюдается при $N \sim 5-6$.

Локальные высокочастотные движения полимерной цепи определяют закономерности релаксационных процессов, проявляющихся в поляризованной люминесценции, ядерной магнитной релаксации и диэлектрической релаксации. Теоретический анализ влияния термодинамической и кинетической жесткости (внутреннего трения) цепи, вязкости и качества растворителя, концентрации полимера на локальные релаксационные свойства был проведен в ряде исследований [1–6]. Однако до настоящего времени оставался сравнительно мало изученным вопрос о влиянии гидродинамического взаимодействия на локальные высокочастотные процессы. Влияние гидродинамического взаимодействия на крупномасштабные низкочастотные релаксационные процессы (динамическая вязкость, двойное лучепреломление), зависящие от молекулярной массы полимера, хорошо изучено и является чрезвычайно сильным [7].

В одной из первых работ [8], посвященных учету влияния гидродинамического взаимодействия на мелкомасштабные моды движения, отмечалось, что это влияние также может быть весьма значительным. Вопрос о роли гидродинамического взаимодействия в закономерностях ЯМР был рассмотрен Ульманом и Будтовым в работах [9, 10].

В настоящей работе изучено влияние гидродинамического взаимодействия на локальные формы внутримолекулярной подвижности на основе наиболее строгого расчета спектра времен релаксации на модели гауссовых субцепей, проведенного недавно Тёрстоном [11], при различных значениях параметра гидродинамического взаимодействия.

Модель гауссовых субцепей была введена для описания таких типов сегментального движения цепи, масштаб которых превышает размеры «гауссовых» участков цепи, состоящих из нескольких статистических сегментов. Однако использование модели гауссовых субцепей для описания локальных движений, проявляющихся в поляризованной люминесценции или ядерной магнитной релаксации, целесообразно и оправдано по следующим соображениям.

1. Как было показано рядом авторов [1], усредненные уравнения движения для проекций на выделенное направление звеньев модельных цепей, состоящих из жестких (недеформируемых, негауссовых) элементов, для термодинамически гибких цепей близки по своей структуре к уравнениям движения для модели гауссовых субцепей.

2. Из сопоставления теории и экспериментальных данных по поляризованной люминесценции в работе [3] был сделан вывод, что для таких полимеров, как ПММА, размеры эффективно жесткой кинетической единицы, ответственной за локальные формы сегментального движения, оказываются близкими к размерам статистического сегмента цепи.

3. Из анализа экспериментальных данных по поляризованной люминесценции [4, 12] следует, что высокочастотный вклад наиболее мелких локальных движений (с временами $\tau \leq 10^{-9}$ сек) может быть выделен из экспериментальных зависимостей. Тогда остающаяся основная часть релаксационных процессов, наблюдавшихся в поляризованной люминесценции, определяется уже локальными движениями метки, совершамыми за счет уже упомянутого сегментального движения основной цепи.

Указанные соображения дают весьма веские основания использовать для описания влияния гидродинамических взаимодействий на локальные сегментальные движения модель гауссовых субцепей, допускающую к тому же наиболее простое математическое рассмотрение как линейных, так и квадратичных функций от косинусов углов ориентации элементов цепи.

Влияние гидродинамического взаимодействия на параметры поляризованной люминесценции в области начального наклона ($Y = T/\eta$) и на поведение времени спин-решеточной релаксации T_1 при $\omega t \gg 1$. Релаксационные свойства выделенного элемента в длинной гауссовой полимерной цепи, изучаемые методами поляризованной люминесценции и ядерной магнитной релаксации, определяются [9, 13, 14] временным поведением величины

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

где $\langle \cos^2 \theta(t) \rangle$ – средний квадрат косинуса угла поворота выделенного элемента цепи за время t . Связь между поляризованной люминесценцией и $G(t)$ задается соотношением [14]

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

где P – поляризация люминесценции, P_0 – предельная поляризация, τ_Φ – среднее время жизни осциллятора излучения люминесцирующей метки в возбужденном состоянии. В работах [15, 16] для $G(t)$ получено

$$G(t) = \frac{1}{N^2} \sum_p \sum_q \exp(-\sigma_0 [\lambda_p + \lambda_q] t), \quad (3)$$

где $\sigma_0 = \frac{3kT}{b^2 \zeta}$, ζ – коэффициент трения сегмента цепи, b^2 – среднеквадратичная длина сегмента.

При наличии гидродинамического взаимодействия между сегментами цепи, описываемого на основе метода Озенна,

Кирквуда и Райзмана, величины λ_n являются собственными числами матрицы НА [7], где H – матрица гидродинамического взаимодействия

$$H_{ij} = \frac{\sqrt{2} h}{|i-j|^{\eta}} \quad i \neq j \quad H_{ii} = 1, \quad (4)$$

$$A_{ij} = 2\delta_{ij} - \delta_{ij-1} - \delta_{i-1,j}, \quad (5)$$

h – параметр гидродинамического взаимодействия [7, 9, 11]

$$h = \sqrt{\frac{1}{12\pi^3 b \eta}} \zeta \quad (6)$$

Отсутствию гидродинамического взаимодействия отвечает $h=0$. Начальный наклон зависимости Y от безразмерного параметра $x=\sigma_0 \tau_\phi$ может быть выражен через сумму диагональных элементов (след) матрицы НА и не требует вычисления собственных значений матрицы. След матрицы НА вычисляется точно и для dY/dx получаем

$$\frac{dY}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{2}{N} \sum_p \lambda_p = \frac{2}{N} \sum_p \frac{1}{\sigma_0 \tau_p} = \frac{2}{N} Sp(HA) = 4(1 - \sqrt{2} h), \quad (7)$$

где N – число сегментов цепи, λ_p – собственные числа матрицы НА и $Sp(HA)$ (сумма диагональных элементов НА).

Параметр $x=\sigma_0 \tau_\phi$ пропорционален T/η , где T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя, поскольку $\sigma_0 \sim T/\zeta$, а $\zeta \sim \eta b$.

Для отношения $(dY/dx)_{h=0}$ при наличии гидродинамического взаимодействия к значению $(dY/dx)_{h=0}$ при $h=0$, получаем

$$\left(\frac{dY}{dx} \right)_{h \neq 0} / \left(\frac{dY}{dx} \right)_{h=0} = (1 - \sqrt{2} h) \quad (8)$$

Среднее обратное время релаксационного спектра, проявляющееся в поляризованной люминесценции, получаемое из начального наклона зависимости Y от T/η

$$\frac{1}{\tau_{-1}} = 2 < \frac{1}{\tau} > = \frac{2}{N} \sum_p \frac{1}{\tau_p} = \sigma_0 (dY/dx) \quad (9)$$

Параметр гидродинамического взаимодействия h пропорционален отношению коэффициента трения сегмента ζ к вязкости растворителя. При выполнении соотношения Стокса $\zeta = 3\pi\eta b$ $h=0,5$. Из анализа экспериментальных данных по диффузии малых молекул следует, что коэффициент в соотношении Стокса, как правило, меньше 3 π [17, 18], поэтому величина $h < 0,5$ является параметром теории. Обычно принимают диапазон значений $0,1 < h < 0,3$. Из уравнений (7) и (8) следует, что гидродинамическое взаимодействие уменьшает начальный наклон $Y(x)$, начиная со значения $(dY/dx)=4$ при свободном протекании ($h=0$) до значения $(dY/dx)=2,1$ для $h=0,3$ (при $h=0,5 (dY/dx)$ уменьшается до величины $dY/dx=1,2$).

Уменьшение начального наклона (или увеличение «начального» времени τ_{-1}) при включении гидродинамического взаимодействия вызывается тем, что наименьшие времена в релаксационном спектре, дающие основной вклад в τ_{-1} , растут с ростом гидродинамического взаимодействия. Это следует из результатов Тёрстона [11].

$$\tau_p = (\tau_p)_{\text{св. протек}} \frac{1}{k} \left(\frac{p}{N+1} \right)^{-p}, \quad (10)$$

где k и ρ — функции от h , табулированные в работе [11],

$$(\tau_p)_{\text{св.протек}} = \frac{1}{8\sigma_0 \sin^2 \frac{\pi p}{2(N+1)}} \quad (11)$$

Из уравнений (10) и (11) сразу следует, что наименьшие времена $\tau_{\min}(p \sim N)$ возрастают с ростом параметра h

$$(\tau_p)_{\min} = \frac{1}{k(h)} (\tau_p)_{\min, \text{св.протек}}, \quad (12)$$

поскольку $k(h)$ — убывающая функция от h . При $h=0$, $\rho=0$, $k=1$, а, например, при $h=0,3$, $\rho=-0,53$ и $k=0,4$.

Влияние гидродинамического взаимодействия на большие времена релаксации имеет, как известно, характер, противоположный влиянию на малые времена. Так, например, при $p=1$

$$\tau_{\max} = (\tau_{\max})_{\text{св.протек}} \frac{1}{k} N^\rho \quad (13)$$

и при $h=0,3$, $\rho=-0,53$ (и $\tau_{\text{св.протек}}^{\max} \sim N^{1/2}$) τ_{\max} характеризуется более слабой зависимостью от N , чем τ_{\max} при $h=0$; при больших N $\tau_{\max}/\tau_{\max, \text{св.протек}} \ll 1$. На различие в поведении больших и малых времен релаксации при введении гидродинамического взаимодействия указывалось еще в работе [8].

Высокочастотная область релаксационного спектра $\{\tau_p\}$ в случае ядерной магнитной релаксации будет сказываться на поведении времени спин-решеточной релаксации T_1 в области $\omega\tau_0 \gg 1$, где ω — ларморова частота прецессии спинов (или резонансная частота переменного магнитного поля), τ_0 — характерное время релаксации

$$\tau_0 = \frac{1}{\sigma_0} = \frac{\zeta b^2}{3kT} \quad (14)$$

Соотношение $\omega\tau_0 > 1$ имеет место для сильно вязких растворителей (или соответственно в области низких температур). Выражение для $1/T_1$ в области $\omega\tau_0 > 1$ может быть приведено к форме [9]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{12}{5} \left(\frac{\gamma^4 h^2}{b^2} \right) \frac{1}{N^2} \tau_0 \frac{1}{(\omega\tau_0)^2} \sum_{k,p} (\lambda_k + \lambda_p), \quad (15)$$

содержащей тот же множитель

$$\frac{1}{N^2} \sum_{k,p} (\lambda_k + \lambda_p) = \frac{2}{N} \sum_k \lambda_k = \frac{2}{N} \text{Sp(HA)}, \quad (16)$$

который входит в формулу (7).

Следовательно, при больших $\omega\tau_0$ для $1/T_1$ выполняется соотношение, аналогичное уравнению (8)

$$\frac{(1/T_1)_{\omega\tau_0 \gg 1, h \neq 0}}{(1/T_1)_{\omega\tau_0 \gg 1, h=0}} = (1 - \sqrt{2}h) \quad (17)$$

Приведенные расчеты иллюстрируются рис. 1, на котором сопоставлены зависимости степени деполяризации люминесценции \bar{Y} от параметра $\sigma_0\tau_F \sim T/\eta$ для свободнопротекаемой ($h=0$) длинной полимерной цепи ($N \rightarrow \infty$) (модель Каргина — Слонимского — Рауза) и для цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием ($h=0,3$), состоящей из 10, 30 и 100 сегментов (модель Зимма). Зависимость $\bar{Y}(\sigma_0\tau_F)$ для цепей с сильным гидродинамическим взаимодействием, т. е. для гидродинамически непроницаемых при больших N цепей, имеет меньший начальный наклон, чем

$Y(\sigma_0 \tau_\Phi)_{h=0}$, а значения деполяризации Y при заданном значении $T/\eta(\sim \sigma_0 \tau_\Phi)$ уменьшаются при наличии гидродинамического взаимодействия по сравнению с Y при $h=0$. В обычном экспериментально изучаемом интервале значений $1 \leq Y \leq 3-4$ для цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием $Y(\sigma_0 \tau_\Phi)$ практически не зависит от N для $N \geq 10$.

Одним из факторов, влияющих на величину гидродинамического взаимодействия может быть изменение среднего объема макромолекулы при вариации качества растворителя [19]. Переход от хорошего растворителя

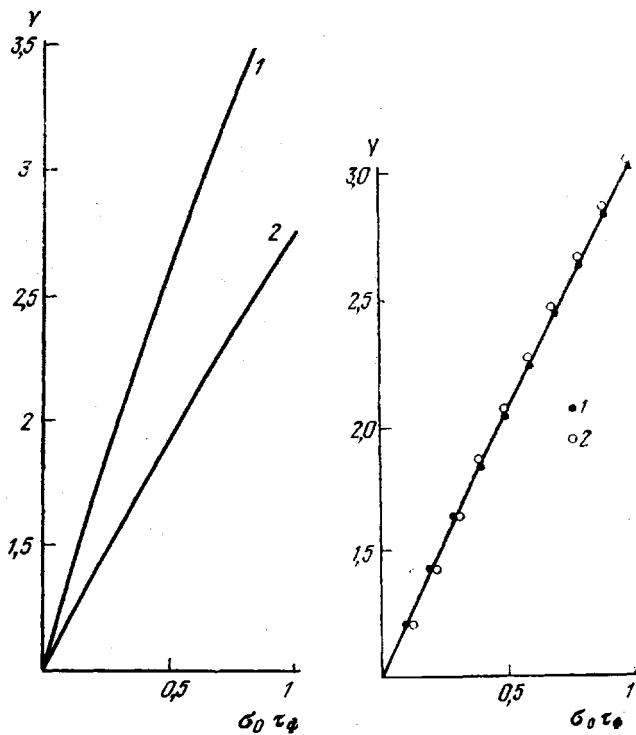


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени деполяризации люминесценции Y от $\sigma_0 \tau_\Phi \sim T/\eta$ для полностью протекаемой длинной цепи (1) и цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием (2)

Рис. 2. Зависимость степени деполяризации люминесценции Y от $\sigma_0 \tau_\Phi$ для цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием, состоящей из 10 сегментов без (1) и при наличии объемных эффектов ($\varepsilon=0.3$) (2)

к θ -растворителю сопровождается поджатием полимерного клубка и ведет к увеличению гидродинамических взаимодействий. Ухудшение качества растворителя может, однако, влиять на изменение внутримолекулярной подвижности из-за увеличения числа контактов (т. е. локальной концентрации звеньев) и прочности контактов между звеньями. Эффект падения внутримолекулярной подвижности при ухудшении качества растворителя действительно наблюдается в сильно разбавленных растворах методом поляризованной люминесценции [14] и в умеренно разбавленных растворах методами диэлектрической релаксации [20] и ядерной магнитной релаксации [21].

Возникает вопрос, каков возможный эффект гидродинамического взаимодействия, который должен был бы сопутствовать ухудшению качества растворителя? Для учета изменения тензора гидродинамического взаимодействия T_{jk} , сопровождающего изменение объемных эффектов, нами проведен расчет, основанный на использовании полученного в работе [22]

выражения для среднего квадрата расстояния между сегментами $r_{ij}^2 = b^2 |i-j|^{1+\epsilon}$.

Как видно из рис. 2, изменение качества растворителя и соответствующее изменение гидродинамического взаимодействия не оказывает практически никакого влияния на зависимость $Y(\sigma_0 \tau_\phi)$. Следовательно, основной причиной экспериментально наблюдаемого падения внутримолекулярной подвижности при ухудшении качества растворителя действительно является увеличение локальной концентрации звеньев макромолекулы и изменение прочности контактов [5, 14, 20, 21].

Молекулярно-массовая зависимость подвижности полимерной цепи в области малых молекулярных масс. В работе [16] методом поляризованной люминесценции была изучена молекулярно-массовая зависимость подвижности «меченой» ПМАК в воде (0,002 HCl) при малых молекулярных массах.

Эта зависимость объяснена теоретически на основе модели Каргина – Слонимского – Рауза для протекаемой модели цепи, состоящей из конечного (малого) числа сегментов. В настоящей работе мы рассмотрим зависимость подвижности полимерной цепи, определяемой методом поляризованной люминесценции от молекулярной массы при наличии гидродинамического взаимодействия.

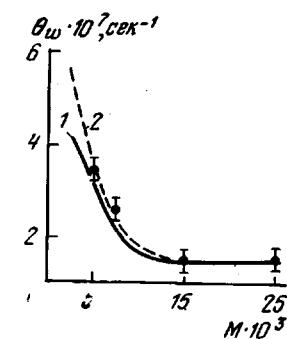


Рис. 3. Сравнение теоретической и экспериментальной зависимостей подвижности $\theta_w(M)$ для ПМАК в воде (0,002 HCl) при 25° для свободно-протекаемой цепи (1) и для цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием (2), точки – экспериментальные данные

Экспериментальные данные, получаемые этим методом, позволяют судить о подвижности цепей по величине коэффициента подвижности $\theta_w = 1/\tau_w$ [16], определяемого из наклона линейного участка $Y(T/\eta)$ при больших значениях T/η , в точке с максимально достижимым на опыте значением T/η_{\max} . Для исследования зависимости $\theta_w^{\text{теор}}(N)$ (или $\theta_w^{\text{теор}}(M)$) так же, как и в работе [16], для цепочек с $N=1-4$ были найдены временные зависимости для квадратов корреляционных функций $\langle U_j(0)U_i(t) \rangle$ (U_i – проекция сегмента на выделенное направление в пространстве), через которые может быть выражено $G(t)$ (см. (1)) [3, 4, 16]. Экспериментально полученным значениям $\theta_w^{\text{эксп}}$ в теории сопоставляются $\theta_w^{\text{теор}}$, которые находятся из уравнения асимптоты $Y(T/\eta)$ при больших $T/\eta (\sigma_0 \tau_\phi > 1)$ для $N=1-4$ [16]. Поскольку при $N \rightarrow \infty$ теоретическая зависимость $Y(\sigma_0 \tau_\phi)$ не имеет асимптоты в конечном интервале Y , то $\theta_w^{\text{теор}}|_{N \rightarrow \infty}$ определяют из уравнения касательной к $Y(\sigma_0 \tau_\phi)|_{N \gg 1}$ при экспериментально заданном значении Y [16].

На рис. 3 сопоставлены зависимости θ_w от молекулярной массы для полностью протекаемой цепи [16] и цепи с сильным гидродинамическим взаимодействием ($h \sim 0,3$) и экспериментальные данные для ПМАК в воде (0,002 HCl). При сравнении $\theta_w(M)_{h=0}$ и $\theta_w(M)_{h=0,3}$ принято, что $\theta_w^{\text{теор}}|_{N \rightarrow \infty} = \theta_w^{\text{эксп}}|_{N \rightarrow \infty} = \theta_w^{\text{эксп}}|_{M > 10^5}$. Как следует из анализа результатов, представленных

на рис. 3, учет гидродинамического взаимодействия практически не изменяет характера зависимости $\theta_w(M)$ и не приводит к сдвигу области перегиба кривой $\theta_w(M)$ по сравнению с положением перегиба на кривой $\theta_w(M)$ для свободно-протекаемой цепи.

В рамках рассмотренной модели полимерной цепи (модели субцепей) наличие гидродинамического взаимодействия звеньев цепи (неполной гидродинамической проницаемости полимерных клубков) не изменяет основных закономерностей поляризованной люминесценции.

1. Сохраняется практически линейная зависимость степени деполяризации Y от T/η в экспериментально изучаемом интервале $1 < Y < 3$.

2. Сохраняется форма молекулярно-массовой зависимости величины средней подвижности $\Theta_w = 1/\tau_w$ от числа сегментов в области малых N . Переход к области, где $\Theta_w(N)$ практически уже не зависит от N , наблюдается у клубков с гидродинамическим взаимодействием при тех же значениях $N \sim 5-6$, что и у протекаемых клубков.

3. Гидродинамическое взаимодействие уменьшает начальный наклон зависимости $Y = f(T/\eta)$ примерно вдвое по сравнению со случаем протекаемых клубков, для обычно принимаемых значений параметра гидродинамического взаимодействия, что связано с увеличением малых времен релаксационного спектра. Сильное влияние гидродинамического взаимодействия на большие времена релаксации проявилось бы в различной асимптотической зависимости $Y(T/\eta)$ в области больших Y , недостижаемой на опыте. Вклад гидродинамических взаимодействий в закономерности поляризованной люминесценции практически не изменяется при переходе от хороших растворителей к θ -растворителям.

4. Влияние гидродинамического взаимодействия на поведение времени ядерной магнитной релаксации T_1 при $\omega_{T_0} > 1$, т. е. в сильно вязких растворителях оказывается сходным с влиянием гидродинамического взаимодействия на начальный наклон поляризованной люминесценции и сводится к изменению численного фактора, зависящего от параметра h .

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Готлиб, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия». 1972, стр. 7.
2. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A11, 2400, 1969.
3. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, И. А. Торчинский, Высокомолек. соед., A17, 1169, 1975.
4. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, И. А. Торчинский, Высокомолек. соед., A18, 413, 1976.
5. Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A18, 1971, 1976.
6. K. Freed, S. F. Edwards, J. Chem. Phys., 61, 3626, 1974.
7. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
8. R. E. DeWames, W. F. Hall, M. C. Shen, J. Chem. Phys., 46, 2783, 1967.
9. R. Ullman, J. Chem. Phys., 43, 3161, 1965.
10. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., B16, 852, 1974.
11. G. B. Thurston, Polymer, 15, 569, 1974.
12. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, В. Д. Паутов, Н. С. Шелехов, Высокомолек. соед., A19, 2488, 1977.
13. Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед., 5, 112, 1963.
14. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
15. P. Wall, These Universite de Strasburg, 1962.
16. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. П. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Б. В. Шестopalов, Высокомолек. соед., A15, 2538, 1973.
17. W. Suterland, Philos. Mag., 9, 781, 1905.
18. А. В. Добродумов, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., A17, 2644, 1975.
19. N. W. Tschoegl, J. Chem. Phys., 40, 473, 1964.
20. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 173, 1973.
21. Ю. Я. Готлиб, М. И. Лившиц, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A17, 1850, 1975.
22. A. Peterlin, J. Chem. Phys., 23, 2464, 1955.

THE EFFECT OF HYDRODYNAMICAL INTERACTION
ON LOCAL HIGH-FREQUENCY PROCESSES IN A POLYMERIC CHAIN
(POLARIZED LUMINISCENCE, NMR)

Gotlib Yu. Ya., Svetlov Yu. E., Torchinsky I. A.

Summary

A theoretical study has been performed for obtaining the effect of hydrodynamical interaction on the regularities of polarized luminiscence and nuclear magnetic relaxation of macromolecules in a solution. The relationships of a degree of the luminiscence depolarization $Y(T/\eta)$ (where T is absolute temperature, η is solution viscosity) and the expressions for the time of the spin-lattice relaxation T_1 (in the region of high frequencies) are obtained for the chains with high hydrodynamical interaction consisting of 10, 30, 100 segments at the model of the Gaussian subchains. It is shown that for $N \geq 10$ (N is a number of chain segments) $Y(T/\eta)$ does not depend on N . It is also shown that the variation of hydrodynamical interaction caused by the presence of volume effects does not influence the form of the $Y(T/\eta)$ relationship in the range $1 < Y \leq 3$. It is shown in addition that the mass-molecular relationship of the mobility $\theta_w(N)$ (obtained by the method of polarized luminiscence) for a chain with high hydrodynamical interaction in the region of small N is characterized by the behavior that resembles that for a free conducting chain. A transition to the region where $\theta_w(N)$ is practically independent of N is observed in the presence of hydrodynamical interaction at $N \sim 5-6$.
