

УДК 541.64:536.7:532.77

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ
ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

*Бирштейн Т. М., Гриднев В. Н., Готлиб Ю. Я.,
Скворцов А. М.*

Методом имитации на ЭВМ для модели самонепересекающейся цепи на простой кубической решетке изучено динамическое поведение изолированной макромолекулы. Поворотно-изомерное движение макромолекулы задавалось посредством пересеков групп из двух и трех звеньев. Качество растворителя варьировали путем изменения энергии внутримолекулярного контакта ε . Расчеты проведены для $\varepsilon=0$ (хороший растворитель), $-\varepsilon=0,3$ (θ -растворитель) и $-\varepsilon=-0,5; 0,8$ (осадитель). Установлено, что времена корреляции крупномасштабных флуктуаций цепи слабо зависят от качества растворителя, а закономерности крупномасштабных релаксационных процессов в модельной цепи с поворотно-изомерным механизмом подвижности и внутримолекулярным взаимодействием сходны с соответствующими закономерностями для модели гауссовых субцепей. Мелкомасштабные флуктуации в цепи сильно зависят от качества растворителя, что обусловлено определяющим влиянием локальной плотности цепи на времена корреляции. Рассчитаны динамические характеристики цепи, измеряемые экспериментально методами поляризованной люминесценции и диэлектрической релаксации.

Нерешенной проблемой теории релаксационных свойств полимеров в растворе является установление механизма и закономерностей влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий на подвижность макромолекулярной цепи и ее участков. Как известно, учет объемных взаимодействий — сложная задача даже при анализе равновесных характеристик макромолекул. Решение соответствующей динамической задачи аналитическими методами наталкивается на еще большие трудности.

При описании равновесных свойств макромолекул в растворе единственным параметром взаимодействия является эффективный исключенный объем сегмента v_0 , обращающийся в нуль в θ -точке. Поэтому равновесные характеристики цепи в θ -точке эквивалентны характеристикам в отсутствие объемных взаимодействий.

С другой стороны, в условиях θ -растворителя в макромолекуле имеется значительное число внутримолекулярных контактов (см., например, работу [1]), что должно приводить к дополнительной взаимосвязи движений разных звеньев цепи. Поэтому релаксационные характеристики цепи в θ -точке могут оказаться не эквивалентными аналогичным характеристикам в отсутствие объемных взаимодействий.

Для исследования динамического поведения макромолекулы мы использовали метод имитации на ЭВМ. Рассматривалась решеточная модель с дискретными пересеками подвижных единиц и следующим механизмом влияния локального окружения на вероятности пересеков подвижных участков. Предполагалось, что существует концентрационный эффект заполнения пространства вокруг рассматриваемой подвижной единицы другими звеньями цепи, случайно подошедшими в результате теплового движения. Вследствие таких (стерических) ограничений кинети-

ческая единица теряет возможность попасть в занятое место пространства. Помимо этого, учитывали, что в плохих растворителях внутрицепные контакты приводят к появлению дополнительной энергии, необходимой для разрыва контакта, и к связанному с этим эффекту возрастания энергии активации для движений участков цепи, окруженных другими звеньями.

Модель и метод. Для исследования динамического поведения решеточных модельных цепей метод Монте-Карло был впервые применен в 1962 г. Вердье и Штокмайером [2]. Однако до последнего времени реализация метода базировалась в основном на недостаточно полном наборе элементарных подвижных единиц [2–4]. Это приводило к некорректному описанию системы, наиболее отчетливо проявляющемуся в простых предельных случаях, которые допускают независимое теоретическое рассмотрение, в частности для гауссовой цепи без объемных взаимодействий (модель Каргина – Слонимского – Рауза [5, 6]).

В работах [7–9], базирующихся на предположениях работы [10], было показано, что для модели гибкой полимерной цепи необходимо учесть по крайней мере два типа элементарных подвижных единиц. Отметим наиболее существенные черты модели (ее детальное описание см. в работе [7]).

Рассматривалась самонепересекающаяся цепь на простой кубической решетке с равной вероятностью транс- и гош-составленный звеньев. Движение участков цепи происходило путем перескоков на 180° двух типов элементарных подвижных единиц цепи – «уголков» (Г-элементы) и «воротиков» (П-элементы). Для концевых звеньев допускалась переорIENTATION связей на 90° . В работе [7] показано, что такая система элементарных подвижных единиц является достаточно полной. В частности, молекулярно-массовые зависимости времен крупномасштабных перестроек в клубкообразных цепях согласуются с результатами для модели Каргина – Слонимского – Рауза.

В работах [2–4, 7, 8] объемные взаимодействия объяснялись лишь наличием у звеньев цепи твердого непроницаемого ядра (собственного объема), т. е. фактически рассматривались свойства макромолекул в хорошем растворителе. Вариация качества растворителя требует введения энергии ε , приписываемой каждой паре сближившихся звеньев и представляющей собой разность свободных энергий контакта полимер – полимер и полимер – растворитель. Равновесные свойства таких модельных цепей хорошо исследованы [11–13]. В частности, показано, что для цепей на простой кубической решетке θ -растворителю отвечает небольшое притяжение звеньев ($-\varepsilon_0 \approx 0,3^*$), значения $-\varepsilon < -\varepsilon_0$ соответствуют хорошему растворителю, $-\varepsilon > -\varepsilon_0$ – осадителю (индивидуальная цепь в этих условиях сжимается, колапсирует).

Значение энергии контакта звеньев ε , очевидно, влияет и на средние частоты элементарных движений. Согласно принципу детального равновесия, между вероятностями прямого $w(m \rightarrow m')$ и обратного $w(m' \rightarrow m)$ перескоков должно выполняться соотношение

$$\frac{w(m \rightarrow m')}{w(m' \rightarrow m)} = \exp\{(m-m')\varepsilon\}, \quad (1)$$

где m и m' – число контактов подвижной единицы в двух состояниях.

Дальнейшая конкретизация зависимости $w(m \rightarrow m')$ требует введения определенных модельных представлений о движении и характере взаимодействия подвижной единицы со средой. Мы предположили, как и в работах [14–16], где рассматривалась кинетика процесса ассоциации – диссоциации модельных цепей на квадратной решетке, что вероятность перехода определяется лишь энергией начального состояния и не зависит от конечного при условии, что конечное состояние не занято

$$w(m \rightarrow m') = w(m) = C \exp(-me) \quad (2)$$

В литературе рассматривались и другие предположения о влиянии объемных взаимодействий на подвижность цепи. Так, в работе [17] считалось, что вероятность перескока подвижной единицы определяется лишь ее конечным состоянием $w(m \rightarrow m') = w(m')$. В этом случае вероятность перескока оказывается функцией v_0 . Мы полагаем, однако, что такое предположение нереалистично.

Согласно формуле (2), энергия переходного активированного состояния не зависит от энергий состояний, между которыми совершается переход. Это означает, что переходному состоянию подвижной единицы отвечает разрыв всех внутримолекулярных контактов и полное погружение в растворитель, взаимодействие подвижной единицы с которым включается в параметр C в формуле (2) (в общем случае фактор C может быть функцией различных параметров, например вязкости растворителя (см., например, работу [18])). Такое предположение представляется нам разумным при не слишком высокой локальной плотности звеньев, причем растворитель должен быть достаточно «мелкозернистым» и более подвижным, чем ки-

* Здесь и далее энергия взаимодействия ε выражается в единицах kT .

нетическая единица цепи. Гидродинамические взаимодействия в цепи не учитывались, т. е. рассматривалась свободнопротекаемая цепь.

Имитация движения цепи проводилась аналогично работе [7]. Мерой времени $t=v/N$ являлось число попыток движения (циклов) в расчете на каждое звено (v – полное число циклов). Как и в работе [7], рассматривались флуктуации различных характеристик A системы и рассчитывались автокорреляционные функции

$$K_A(t) = \frac{\langle A(t_0)A(t_0+t) \rangle - \langle A(t_0) \rangle^2}{\langle A^2(t_0) \rangle - \langle A(t_0) \rangle^2}, \quad (3)$$

где t_0 – произвольный момент времени (см. подробнее в работе [8]).

Были рассмотрены флуктуации как крупномасштабных величин цепи (автокорреляционные функции вектора h расстояния между концами цепи, его квадра-

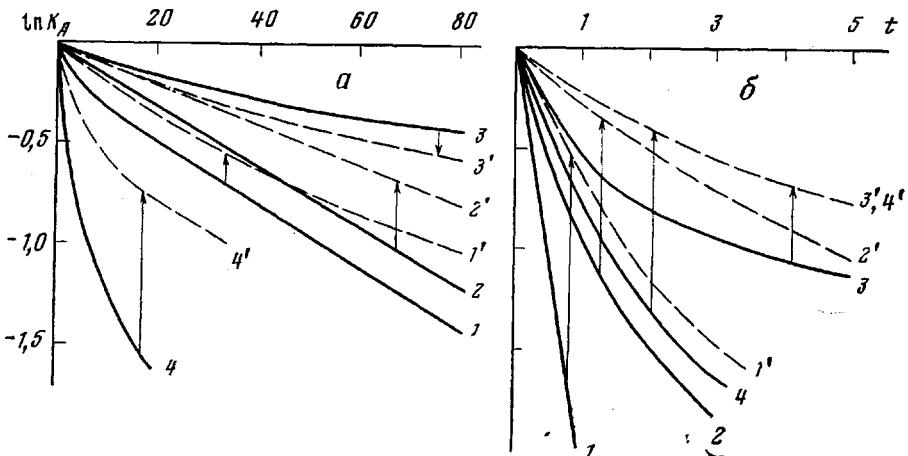


Рис. 1. Автокорреляционные функции $K_A(t)$ для характеристик A цепи из $N=32$ звеньев в хорошем растворителе (1–4) и в осадителе (1'–4'). Стрелками показано изменение автокорреляционных функций при переходе от хорошего растворителя к осадителю. Здесь и на рис. 2 m , $\cos^2 \theta$ и $\cos \theta$ даны для среднего звена цепи

a: $A = h^2$ (1), R^2 (2), h (3) и M (4); б: $A = \mu$ (1), $\cos^2 \theta$ (2), $\cos \theta$ (3) и m (4)

та h^2 , квадрата радиуса инерции R^2 и полного числа контактов между звеньями цепи M), так и мелкомасштабных, прежде всего флуктуации вектора μ суммарного дипольного момента макромолекулы при альтернирующем расположении дипольных моментов звеньев вдоль цепи (параллельно и антипараллельно связям цепи), которым соответствует наиболее высокочастотная мода коллективного движения. Были изучены также флуктуации локальной плотности вблизи среднего и крайнего звеньев и флуктуации ориентации отдельных звеньев. Они определяются автокорреляционными функциями числа контактов m выделенного звена с другими звеньями, а также автокорреляционными функциями для величин $\cos \theta$ и $\cos^2 \theta$, где θ – угол между выбранным звеном и некоторой фиксированной осью (см. подробнее в работе [8]). Расчеты проводили для цепей из $N=16$, 32 и 64 звеньев в условиях хорошего растворителя ($\varepsilon=0$), θ -растворителя ($-\varepsilon=0,3$) и осадителя ($-\varepsilon=0,5$ и 0,8).

В последнем случае исследовалась поджимающаяся на себя, глобуляризующаяся изолированная цепь. Такие условия, легко моделируемые в машинном эксперименте, не являются стандартными для реальных экспериментов в случае гомополимеров, поскольку при конечной концентрации полимера в условиях ниже θ -точки обычно происходит межмолекулярная агрегация. Анализ данных машинного эксперимента о влиянии внутримолекулярного сжатия на подвижность макромолекулы полезен как с точки зрения выявления физического механизма процесса, так и в связи с внутримолекулярной глобуляризацией блок-сополимеров в селективных растворителях, биологических макромолекул (белков), их моделей и т. п.

Автокорреляционные функции. На рис. 1 приведены автокорреляционные функции для цепи из 32 звеньев в хорошем растворителе ($\varepsilon=0$) и в осадителе ($\varepsilon=-0,5$). Рис. 1, а характеризует поведение крупномасштабных флуктуаций, затрагивающих макромолекулу в целом, рис. 1, б отве-

чает мелкомасштабным флуктуациям. Как видно из рисунка, ухудшение качества растворителя уменьшает скорость спада автокорреляционных функций со временем, т. е. замедляет флуктуации указанных характеристик (см. переход от сплошных к штрихованным кривым). Исключением является лишь поведение автокорреляционных функций вектора \mathbf{h} , для которых при переходе от $\varepsilon=0$ к $-\varepsilon=0,5$ наблюдается небольшое увеличение наклона (кривые 3 и 3' на рис. 1, а). В то же время масштаб эффектов оказывается существенно разным для различных характеристик.

Условное время корреляции. Введем, как и ранее [7], условное время корреляции τ_A величины A , определив его как время убывания соответ-

Таблица 1
Времена корреляции для различных характеристик исследуемых модельных цепей

ε	N	Суммарные характеристики цепей					Локальные характеристики звена					
							среднего			крайнего		
		τ_{h^2} $(N/16)^2$	τ_{R^2} $(N/16)^2$	τ_h $(N/16)^2$	τ_M	τ_μ	τ_m	$\tau_{\cos^2\theta}$	$\tau_{\cos\theta}$	τ_m	$\tau_{\cos^2\theta}$	$\tau_{\cos\theta}$
0	16	14	15	54	2,4	0,4	0,9	1,0	2,4	0,9	0,5	0,8
	32	13	16	68	4,8	0,4	1,1	1,0	2,7	1,1	0,5	0,8
	64	16	22	72	8,0	0,4	1,1	1,0	2,7	1,1	0,5	0,8
-0,3	16	13	15	49	4,5	0,7	1,6	1,5	3,1	2,0	0,6	0,9
	32	16	22	50	19,2	0,7	2,4	1,7	3,8	2,4	0,6	1,0
	64	19	28	62	55,0	0,8	3,0	2,0	4,4	3,0	0,7	1,2
-0,5	16	17	19	53	7,2	1,0	2,6	2,4	4,2	3,3	0,8	1,1
	32	18	27	46	33,2	1,5	5,0	3,5	7,0	5,3	0,9	1,5
	64	-	-	-	-	2,3	12,0	6,2	10,0	12,0	1,1	1,8
-0,8	16	19	24	49	12,0	3,6	6,0	7,1	9,0	6,5	1,4	2,0
	32	-	-	-	-	6,4	23,0	16,0	30,0	23,0	2,5	16,0

вующей автокорреляционной функции в $\varepsilon=2,71$ раз, так что $\ln K_A(\tau_A) = -1$. Полное описание корреляционных функций одним временем корреляции возможно лишь при линейной зависимости $\ln K_A$ от t , когда $K_A(t) = \exp(-t/\tau_A)$. Как видно из рис. 1, это более или менее строго выполняется для величин \mathbf{h} и R^2 при различных значениях ε (рис. 1, а, кривые 2, 3, 2', 3'), а также для вектора μ при $\varepsilon=0$ (рис. 1, б; кривая 1). Близкими к линейным оказываются приведенные далее зависимости $\ln K_A$ от t для флуктуаций ориентации крайних звеньев. Для всех остальных величин наблюдается заметная кривизна $\ln K_A(t)$, т. е. наличие спектра времен корреляции. Величина τ_A является в таких случаях эффективной характеристикой.

В табл. 1 представлены значения τ_A для всех рассчитанных нами величин в цепях различной длины и в растворителях разного качества. Относительные изменения времен корреляции $\tau_A(\varepsilon)/\tau_A(0)$ представлены на рис. 2 для цепей из $N=16, 32$ и 64 звеньев. Как видно из рис. 1, 2 и табл. 1, наиболее сильная зависимость от качества растворителя наблюдается для времен корреляции чисел контактов. Это касается как полного числа M контактов в цепи (рис. 2, кривая 7), так и числа контактов отдельных звеньев (среднего (рис. 2, кривая 6) и крайнего в цепи). Сильную зависимость от ε имеют также времена корреляции мелкомасштабных движений: флуктуации дипольного момента цепи μ (рис. 2, кривая 5) и переориентации выделенного (среднего) звена (рис. 2, кривые 4, 5). Значительно слабее оказывается возрастание τ_A с ростом $-\varepsilon$ для переориентации

ции крайних звеньев. Во всех случаях возрастание τ_A с $-\varepsilon$ усиливается с ростом молекулярной массы (рис. 2, кривые 4–6).

В наименьшей степени меняются с изменением качества растворителя времена корреляции для размеров и ориентации цепи как целого. Величины τ_{h^2} и τ_{R^2} слабо возрастают с ростом $-\varepsilon$, а τ_θ слегка убывает (рис. 2, кривые 1–3).

Длительность счета составляла $(2-5) \cdot 10^4 \cdot (N^3/256)$ циклов, что позволило рассчитать автокорреляционные функции мелкомасштабных движе-

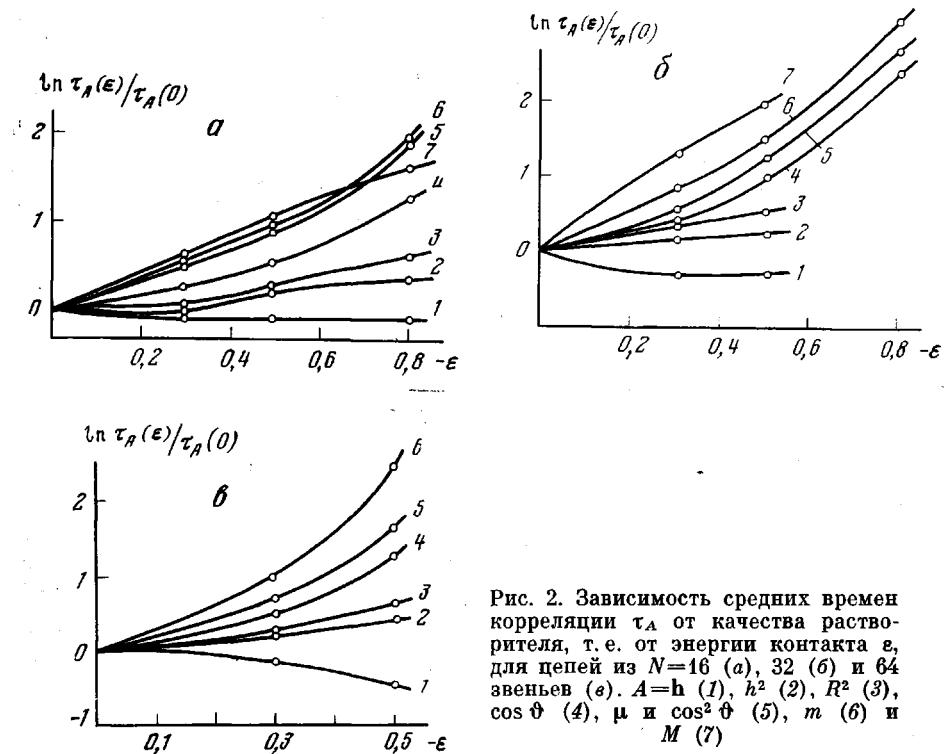


Рис. 2. Зависимость средних времен корреляции τ_A от качества растворителя, т. е. от энергии контакта ε , для цепей из $N=16$ (α), 32 (β) и 64 звеньев (γ). $A=h$ (1), h^2 (2), R^2 (3), $\cos \theta$ (4), μ и $\cos^2 \theta$ (5), m (6) и M (7)

ний при $t \leq \tau_A$ с точностью в несколько процентов. Для больших времен t ошибка расчета автокорреляционных функций растет примерно как \sqrt{t} . Поэтому погрешность определения времен крупномасштабных движений $\sim 20\%$.

Процессы ориентации и деформации цепи. Как уже говорилось, флюктуации вектора h характеризуются узким спектром времен релаксации; автокорреляционная функция K_h хорошо описывается соотношением $K_h(t) = \exp(-t/\tau_h)$ с одним временем релаксации (рис. 1). В этом отношении поведение рассматриваемой цепи с внутримолекулярными взаимодействиями сходно с поведением модели гауссовых субцепей [5, 6].

Как известно, время τ_θ практически совпадает с наибольшим временем в релаксационном спектре цепи. Согласно работам [19, 20], максимальное время коллективных движений макромолекулы τ_{\max} связано с временем перескока τ_0 соотношением

$$\tau_{\max} \sim \tau_0 N \langle h^2 \rangle \quad (4)$$

Выражение (4) определяет τ_{\max} как среднее время взаимной диффузии двух половин цепи на расстояние $\sim \langle h^2 \rangle^{1/2}$ при эффективном коэффициенте диффузии каждой из этих частей макромолекулы $D_{\text{eff}} \sim (\tau_0 N)^{-1}$. Хотя соотношение (4) получено для гауссовых субцепей, можно полагать, что оно

имеет более общий характер [20]. Оценим времена τ_{\max} . Поскольку переориентация Г-единиц представляет собой наиболее частый тип перехода (средняя частота перескоков Г-элементов в ~ 5 раз больше, чем П-элементов), то среднее время перескока τ_0 можно оценить как $1/w_g$, где w_g — вероятность перескока Г-единицы. Она определяется вероятностью наличия свободного места в конечном состоянии и вероятностью разрыва связей

Таблица 2

Некоторые равновесные и динамические характеристики исследуемых модельных цепей

N	ε	$\langle h^2 \rangle$	ρ	w_g	$\frac{\tau_{\max}(N, \varepsilon)}{\tau_{\max}(N, 0)}$	$\frac{\tau_h(N, \varepsilon)}{\tau_h(N, 0)}$
16	0	27,6	0,079	0,55	1,00	1,00
	-0,3	21,4	0,128	0,46	0,94	0,91
	-0,5	17,7	0,163	0,39	0,92	0,98
	-0,8	12,6	0,217	0,28	0,90	0,91
32	0	64,1	0,094	0,54	1,00	1,00
	-0,3	49,4	0,163	0,42	0,99	0,74
	-0,5	33,5	0,236	0,31	0,91	0,68
64	0	150	0,098	0,54	1,00	1,00
	-0,3	98	0,180	0,41	0,87	0,86
	-0,5	53	0,310	0,25	0,76	0,63

зей в начальном состоянии. Предполагая, что заполнение свободных мест вблизи Г-элемента другими звеньями цепи происходит независимо, можно написать

$$w_g \approx 0,6(1-\rho)[1-\rho+\rho e^\varepsilon]^4 \quad (5)$$

Здесь $\rho = \langle m \rangle / 4$ — средняя локальная плотность, т. е. степень заполнения первой координационной сферы (4 вакансии) около выделенного (например, среднего) звена цепи, а численный множитель 0,6 — вероятность встретить Г-единицу при произвольном выборе узла цепи (оценки показывают, что эта вероятность слабо зависит от ε).

Расчет τ_{\max} по формулам (4) и (5) предполагает знание равновесных характеристик цепи $\langle h^2 \rangle$ и ρ . Они были получены нами в результате усреднения по времени и во всех случаях, когда возможно сопоставление, полностью согласовались с данными, полученными для этой системы [1, 13] путем усреднения по ансамблю (табл. 2). Значения w_g , рассчитанные по формуле (5) при использовании приведенных в табл. 2 значений $\rho(N, \varepsilon)$, согласуются с величинами вероятностей перескоков, определенными непосредственно из «динамического машинного эксперимента».

В табл. 2 приведены рассчитанные по формулам (4), (5) значения $\tau_{\max}(N, \varepsilon) / \tau_{\max}(N, 0)$. Видно, что τ_{\max} слабо убывает с ухудшением качества растворителя. Аналогичное поведение обнаруживают определенные нами из рис. 2 времена τ_h .

Таким образом, выражение (4) оказывается качественно справедливым для исследуемых цепей с внутримолекулярным взаимодействием. Оно показывает, что слабая зависимость максимального времени корреляции от качества растворителя обусловлена существованием компенсационного эффекта: по мере ухудшения качества растворителя время τ_0 элементарного перескока растет, но одновременно уменьшается масштаб флуктуаций размеров цепи.

Малые значения и узкая область изменения N не позволили нам точно определить асимптотическое поведение τ_h . Для качественных оценок мо-

молекулярно-массовой зависимости τ_b в растворителях разного качества можно воспользоваться формулой (4). Как известно, $\langle h^2 \rangle \sim N^{1+\delta}$, где δ меняется от нуля в θ -растворителе до 0,2 в хорошем растворителе. С другой стороны, времена перескока τ_0 слабо меняются с N (табл. 2). Поэтому можно ожидать, что $\tau_{\max} \sim N^{2+\delta}$ [20]. Значения τ_b для $\varepsilon=0$ и $\varepsilon=-0,3$ (табл. 1) в целом согласуются с такой зависимостью.

Перейдем теперь к условным временам корреляции τ_h и τ_{R^2} . Подобно τ_b они характеризуются слабой зависимостью от качества растворителя, что связано с рассмотренным компенсационным эффектом. Качественно эффект можно описать соотношением, аналогичным формуле (4).

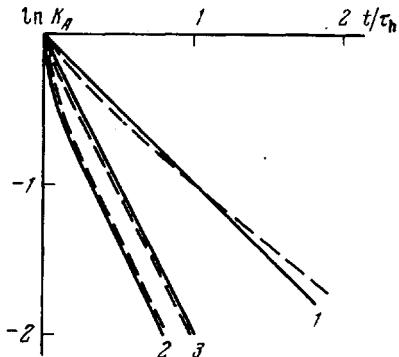


Рис. 3. Автокорреляционные функции K_A в исследуемой модели (сплошные линии) и в модели гауссовых субцепей (штриховые линии) для цепи из $N=32$ звеньев в θ -растворителе. $A=h^2$ (1), R^2 (2) и h (3)

На рис. 3 сопоставлены автокорреляционные функции K_h , K_{h^2} и K_{R^2} для модели гауссовых субцепей (построенные по формулам из работы [21]) и для рассматриваемой решеточной цепи в θ -растворителе ($\varepsilon=-0,3$). Видно, что между ними наблюдается хорошее согласие, причем поведение $\ln K_A$ в обоих случаях характеризуется заметной кривизной. Определенные из рис. 3 отношения условных времен корреляции оказались близкими в обеих моделях: $\tau_b/\tau_h \approx 3$; $\tau_b/\tau_{R^2} \approx 2$. Отметим, что в используемой нами модели эти отношения уменьшаются с ухудшением качества растворителя.

Таким образом, полученные результаты показывают, что закономерности крупномасштабных релаксационных процессов в модельной цепи с дискретным поворотно-изомерным механизмом подвижности оказываются сходными с соответствующими закономерностями для модельной цепи, состоящей из квазиупругих сегментов, погруженных в вязкую матрицу (модель гауссовых субцепей). Это касается как зависимости времен корреляции от N , так и соотношения времен корреляции и поведения автокорреляционных функций, отвечающих процессам пульсации и переориентации цепи. Набухание цепи при переходе к хорошему растворителю сравнительно слабо сказывается на ее крупномасштабных флуктуациях, и в первом приближении сохраняется сходство с поведением гауссовой цепи. При этом, однако, становятся более заметными и отклонения от характеристик гауссовой модели. Сюда относятся рост τ_b/N^2 с N , а также изменение соотношения автокорреляционных функций $K_h(t)$ и $K_{h^2}(t)$, проявляющееся, в частности, в изменении величины τ_b/τ_{h^2} (табл. 1).

Ранее [22, 23] была показана эквивалентность динамического поведения модели гауссовых субцепей и бесстелесных решеточных моделей цепей без объемных взаимодействий. Наши результаты позволяют распространить этот вывод на более реалистический случай цепей с внутримолекулярными взаимодействиями и дают основание предположить, что закономерности крупномасштабных релаксационных процессов макромолекул в хороших и идеальных растворителях не зависят от деталей структуры гибких полимерных цепей. С другой стороны, в области осадите-

ля $-\varepsilon > -\varepsilon_0$, когда происходит внутримолекулярная глобуляризация, динамические характеристики рассматриваемой модели обнаруживают заметные отклонения от характеристик гауссова клубка.

Отметим, что в модели гауссовых субцепей, как и в решеточной модели, рассматриваются лишь внутримолекулярные локальные перестройки звеньев. Поэтому рассчитанные значения τ_μ по существу представляют собой лишь вклад в τ_μ , полуза счет таких перестроек. В реальных полимерных цепях в растворе помимо внутримолекулярных перестроек может осуществляться поступательное и вращательное движение цепи как жест-

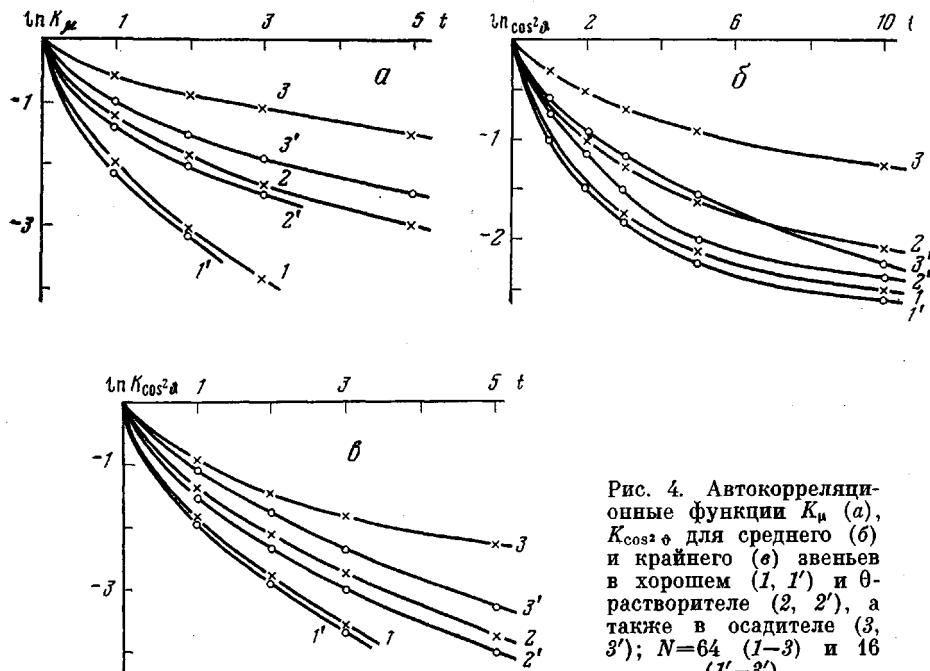


Рис. 4. Автокорреляционные функции K_μ (a), $K_{\cos^2 \phi}$ для среднего (б) и крайнего (в) звеньев в хорошем (1, 1') и θ -растворителе (2, 2'), а также в осадителе (3, 3'); $N=64$ (1-3) и 16 (1'-3')

кого целого. При компактизации цепи, когда пульсация цепи замедляется, вращение цепи как жесткого целого будет вносить преобладающий вклад, и $\tau_\mu \approx \tau_{vp}$, где τ_{vp} — время вращательной диффузии цепи как целого. Аналогичная картина будет наблюдаться для коротких жестких полимерных цепей со значительными барьерами внутреннего вращения.

Автокорреляционные функции и времена корреляции мелкомасштабных флуктуаций. В дополнение к автокорреляционным функциям цепи с $N=32$ (рис. 1, a) на рис. 4 приведены корреляторы K_μ и $K_{\cos^2 \phi}$ для цепей с $N=16$ и 64 в хорошем ($\varepsilon=0$), θ -растворителе ($\varepsilon=-0,3$) и в осадителе ($\varepsilon=-0,5$). Видно, что для всех рассматриваемых мелкомасштабных флуктуаций характерны следующие особенности.

1. Ухудшение качества растворителя замедляет спад автокорреляционных функций, т. е. увеличивает времена корреляции. Эффект тем сильнее, чем больше степень полимеризации макромолекулы.

2. В условиях хорошего растворителя ($\varepsilon=0$) автокорреляционные функции не зависят от N , молекулярно-массовая зависимость проявляется в условиях θ -растворителя и особенно заметна в поджатых макромолекулах в осадителе.

3. Автокорреляционные функции обладают заметной кривизной в координатах рис. 1 и 4, что указывает на наличие спектра времен корреляции. Наиболее близка к линейной зависимость $\ln K_\mu(t)$ при $\varepsilon=0$, с ухудшением качества растворителя кривизна $K_\mu(t)$ возрастает, т. е. рас-

ширяется спектр времен корреляции. Кривизна автокорреляционных функций $K_{\cos^2 \phi}$ для среднего звена при всех ε существенно больше, чем для крайнего, где отклонения от линейности сравнительно невелики.

Наиболее выражены отклонения от линейности для автокорреляционных функций $K_{\cos^2 \phi}$, особенно для среднего звена.

Наряду с условным временем τ_A (табл. 1) рассмотрим также начальное время корреляции τ_{0A} , определенное путем измерения начального спада автокорреляционных функций τ_{0A}' и путем аппроксимации последних в интервале $0 < t < 1$ суммой двух экспонент (τ_{0A}'')

$$K_A(t) = C_1 e^{-t/\tau_{1A}} + C_2 e^{-t/\tau_{2A}} \quad (6)$$

Тогда

$$\frac{1}{\tau_{0A}''} = - \left(\frac{dK_A(t)}{dt} \right)_{t=0} = \frac{C_1}{\tau_{1A}} + \frac{C_2}{\tau_{2A}} \quad (7)$$

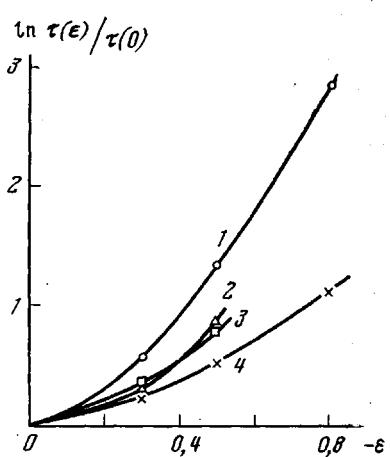


Рис. 5. Зависимость времен корреляции дипольного момента μ от ε для цепи из $N=32$ звеньев: 1 — τ_μ , 2 — $\tau_{0\mu}'$, 3 — $\tau_{0\mu}''$, 4 — τ_μ^0 (формулы (5) — (8))

нным характером равенства в уравнении (6). На рис. 5 показана зависимость условных и начальных времен корреляции τ_μ от качества растворителя для цепи из $N=32$ звеньев.

В решеточной модели без объемных взаимодействий [22] флюктуации вектора μ отвечают наиболее быстрой флюктуационной моде с временем корреляции

$$\tau_\mu^0 \approx (4w_r)^{-1}, \quad (8)$$

поскольку в рассматриваемой модели частота перескоков $w \approx w_r$.

Как видно из рис. 1, б и 4 для цепи в хорошем растворителе зависимость $\ln K_\mu(t)$ приближенно линейна, т. е. для такой цепи флюктуации μ описываются одним временем релаксации, величина которого определяется по формулам (5) и (8). При $-\varepsilon > 0$ рассчитанные по формулам (5) и (8) значения τ_μ^0 (рис. 5, кривая 4) приближенно описывают только начальные времена корреляции $\tau_{0\mu}'$ и $\tau_{0\mu}''$ (рис. 5, кривые 2 и 3). Условное время корреляции τ_μ растет с ростом $-\varepsilon$ сильнее, чем $(w_r)^{-1}$. Это показывает, что τ_μ определяется не только средней частотой перескоков, а, по-видимому, зависит также от подвижности локального окружения кинетической единицы. В качестве одного из возможных объяснений наблюдаемых отклонений τ_μ от τ_μ^0 можно предположить существование двух механизмов, определяющих зависимость автокорреляционной функции K_μ от времени. Первый — это перескок подвижной единицы, происходящий при некотором окружении (заданной локальной плотности). Второй механизм связан с изменением локальной плотности вблизи звена. Поскольку изменение локальной плотности является кооперативным процессом, затрагивающим ряд звеньев цепи, то скорость его меньше, чем скорость отдельных перескоков, и сильнее зависит от ε . Действительно, из табл. 1 следует, что времена корреляции локальной плотности вблизи данного звена τ_m превышают времена τ_μ и характеризуются наиболее сильной зависимостью от ε .

Предлагаемый механизм качественно характеризует также флуктуации ориентаций отдельных звеньев цепи, поскольку закономерности поведения $K_{\cos^2 \phi}$ и $K_{\cos \phi}$ в целом аналогичны закономерностям поведения K_μ .

Зависимость времен корреляции мелкомасштабных флуктуаций от локальных статистических характеристик цепи. В работе [24] было высказано предположение, что времена мелкомасштабных внутримолекулярных движений в полимерах в растворе, проявляющиеся в экспериментах по диэлектрической релаксации, деполяризации люминесценции и др., определяются локальной плотностью, т. е. наличием или отсутствием вокруг подвижной единицы других звеньев цепи. Это предположение позволяет, в частности, объяснить отсутствие молекулярно-массовой зависимости таких времен в случае цепей в хороших растворителях, когда локальная плотность не зависит от длины цепи.

В настоящей работе мы проверили справедливость предположения об определяющем влиянии локальной плотности на внутримолекулярную подвижность изолированной модельной цепи в растворителях различного качества.

Как уже отмечалось, автокорреляционные функции мелкомасштабных флуктуаций (рис. 1, 4) обладают заметной кривизной, т. е. наблюдается спектр времен корреляции. Анализ показывает, что времена, соответствующие различным участкам спектра, по-разному зависят от ϵ и от локальной плотности ρ . Далекие участки спектра, отвечающие крупномасштабным флуктуациям в цепи (флуктуации h^2, R^2, h), практически не зависят ни от энергии контакта, ни от локальной плотности. С другой стороны, начальный ход автокорреляционных функций мелкомасштабных движений и соответствующие времена, например τ_μ^0 , зависят как от ρ , так и от ϵ . При малых ρ и ϵ эти времена хорошо описываются соотношением

$$\ln \tau_\mu^0 \approx a - b\rho\epsilon + c\rho, \quad (9)$$

а условные времена корреляции τ_μ и $\tau_{\cos^2 \phi}$, отвечающие спаду соответствующих автокорреляционных функций в e раз, соотношением

$$\ln \tau_A \approx a_A - b\rho\epsilon, \quad (10)$$

где $a_\mu = -0,78$; $a_{\cos^2 \phi} = 0$ и $b = 11$. Для величины $\cos \theta$ (а также для числа контактов m выделенного звена цепи) времена корреляции заметно больше, т. е. в релаксации участвует большое число звеньев, что проявляется также в сильной кривизне автокорреляционных функций K_m и $K_{\cos \phi}$. В этом случае оказалось приближенно справедливым выражение

$$\ln \tau_A \approx a_A + c_A \rho, \quad (11)$$

не содержащее явной зависимости от ϵ . Здесь $a_{\cos \phi} = 0,4$; $a_m \approx -0,97$; $c_{\cos \phi} \approx -6,1$; $c_m \approx 11,1$. Соотношение (11) оказывается заметно неточным в области больших $-\epsilon$ ($-\epsilon \geq 0,8$).

Соотношения (10) и (11) определяют зависимость времен τ_A от молекулярной массы макромолекул при фиксированном ϵ через зависимость $\rho(N)$, которая детально исследовалась [1]. В хорошем растворителе локальная плотность не зависит от молекулярной массы (исключение составляют лишь короткие цепи), что приводит к независимости от N времен τ_A . В θ -растворителе существует слабая зависимость ρ от молекулярной массы, проявляющаяся тем сильнее, чем она меньше. В работе [24] показано, что для гауссовой цепи

$$\rho = \rho_\infty - \gamma \sqrt{N}, \quad (12)$$

где ρ_∞ — локальная плотность для бесконечно длинной цепи, γ — постоянный коэффициент. Тогда из уравнений (10) и (11) следует, что

$$\ln \tau_A = \ln \tau_{A\infty} - \delta / \sqrt{N} \quad (13)$$

Наиболее сильно в θ -условиях зависит от молекулярной массы время корреляции числа контактов звена τ_m , наиболее слабо — $K_{\cos^2 \phi}$ и τ . В осадителе локальная плотность растет с увеличением молекулярной массы тем быстрее, чем хуже качество растворителя и больше молекулярная масса. Аналогичная зависимость следует из полученных нами результатов.

Моделирование экспериментов по деполяризации люминесценции и диполярической релаксации. До сих пор мы рассматривали поведение автокорреляционных функций K_A и определенных из них времен корреляции τ_A . Эти величины являются прямой характеристикой внутримолекулярной подвижности, однако непосредственно в эксперименте не измеряются. Кинетические характеристики мелкомасштабных движений, получаемые такими экспериментальными методами, как диполярическая релаксация, деполяризация люминесценции, ЯМР, как правило, зависят интегрально от спектра времен корреляции, причем эта зависимость своя для каждого конкретного метода. Поэтому вопрос о существовании и характере зависимости кинетических характеристик от локальной плотности должен решаться отдельно для каждого типа эксперимента.

Деполяризация люминесценции метки, жестко связанной с остовом цепи. Как известно [25], метод поляризованной люминесценции позволяет измерить величину деполяризации $1/P$, которая связана с функцией ориентационной памяти $M_2(t) = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ ($\theta(t)$ — угол поворота звена от начального положения за время t).

$$Y = \frac{1/P + 1/3}{1/P_0 + 1/3} = \tau_\Phi \left[\int_0^\infty e^{-t/\tau_\Phi} M_2(t) dt \right]^{-1} \quad (14)$$

Здесь τ_Φ — время жизни метки в возбужденном состоянии, а $1/P_0$ — фактор деполяризации замороженной метки.

При изотермических экспериментах [25] время релаксации определяют по наклону линейного участка $Y = Y(T/\eta)$, где η — вязкость растворителя, которую меняют в эксперименте, а T — абсолютная температура. При этом предполагается, что все времена в релаксационном спектре цепи пропорциональны вязкости растворителя. Обычно линейный участок зависимости $Y(T/\eta)$ лежит при Y , равном нескольким единицам, а начальная область роста Y характеризуется более крутым наклоном.

Для рассматриваемой нами модельной системы функция ориентационной памяти, входящая в выражение (14), совпадает с $K_{\cos^2 \phi}$ так, что формула (14) позволяет рассчитать Y для метки, включенной в среднее или крайнее звено (рис. 6).

Расчет Y проводили по формуле (14) численным интегрированием. Поскольку автокорреляционные функции рассчитывали в конечном интервале $0 \leq t \leq 60$, а интегрирование в выражении (14) осуществляется от нуля до бесконечности, то функция $K_{\cos^2 \phi}$ при $t > 60$ определялась линейной экстраполяцией $\ln K_{\cos^2 \phi}$. При $Y < 10$ величина Y слабо зависела от способа экстраполяции $K_{\cos^2 \phi}$ на большие t .

Поскольку в машинном эксперименте легко менять время жизни возбужденного состояния метки τ_Φ в формуле (14), то удобно ввести некоторое эффективное время

$$\tau(\tau_\Phi) = (dY/d\tau_\Phi)^{-1} \quad (15)$$

Начальный наклон $Y(\tau_\Phi)$ соответствует времени $(\tau_{\cos^2 \phi}^0)^{-1}$, определенному из начального хода автокорреляционной функции $K_{\cos^2 \phi}$ (см. выше). В качестве «люминесцентного времени» мы использовали величину $(dY/d\tau_\Phi)^{-1}$, рассчитанную при $\tau_\Phi = 20$. При таком τ_Φ для всех рассмотренных случаев $Y < 10$, т. е. лежит в пределах, реализующихся в эксперименте, причем в этой области значений Y отклонения от линейности невелики и ими можно пренебречь.

Рис. 6. Зависимость Y от времени жизни метки в возбужденном состоянии для цепи из $N=64$ звеньев (сплошные линии) и 32 (штриховые линии) в хорошем (1) и в θ -растворителе (2), а также осадителе ($\varepsilon=-0,5$) (3)

Рис. 7. Зависимость $\tau = (dY/d\tau_\Phi)^{-1}$ от локальной плотности для цепи из $N=16$ ($1'-1'''$), 32 ($2'-2'''$), 64 звеньев ($3'-3'''$) в хорошем ($1'-3'$) и θ -растворителе ($1''-3''$), а также в осадителе ($1'''-3'''$)

Рис. 8. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' от частоты для цепи из $N=64$ звеньев в хорошем (1), θ -растворителе (2) и в осадителе (3)

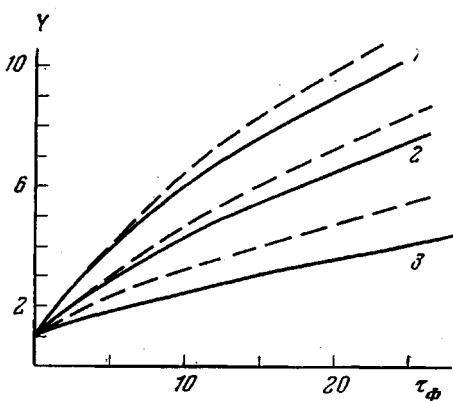


Рис. 6

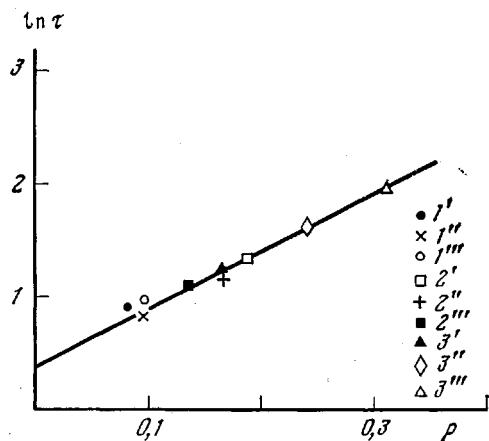


Рис. 7

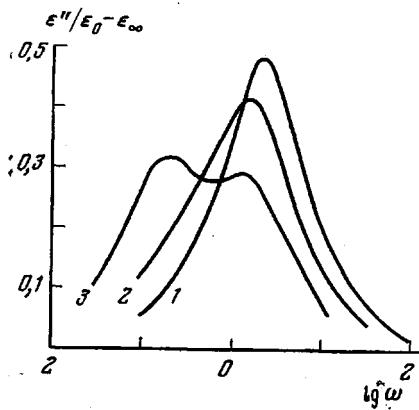


Рис. 8

Рассчитанные значения τ для различных степеней полимеризации и растворителей разного качества ($\varepsilon=0, -0,3, -0,5$) в случае метки в середине цепи меняются в широком интервале (от 3 до 20). При этом все значения с хорошей степенью точности описываются единой зависимостью (рис. 7)

$$\ln \tau \approx a + c\rho, \quad (16)$$

где $a \approx 0,4$; $c \approx 5$. Таким образом, для рассматриваемой модели времена локальных движений, определенные «методом поляризованной люминесценции», характеризуются только локальной плотностью в цепи, а зависимость τ от длины цепи N и качества растворителя ε проявляется в неявном виде через изменение локальной плотности. Этот результат указывает на важность такой характеристики цепи, как локальная плотность. Выше уже отмечалось, что разные области спектра времен корреляции характеризуются различным видом зависимости от ρ и ε . Этим и объясняется тот факт, что зависимость τ от этих параметров отлична от зависимости и начального $\tau_{cos^2 \phi}^0$ и условного времени корреляции $\tau_{cos^2 \phi}$.

Метод диэлектрической релаксации. Определяемые в этом методе действительная ϵ' и мнимая ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости связаны с автокорреляционной функцией K_μ соот-

ношениями [26, 27]

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = 1 - \omega \int_0^\infty K_\mu(t) \sin \omega t dt \quad (17)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty K_\mu(t) \cos \omega t dt,$$

где ε_0 и ε_∞ — диэлектрические проницаемости при $\omega=0$ и ∞ соответственно.

Мы рассчитали функции $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$, используя для этого аппроксимацию автокорреляционной функции K_μ суммой двух экспонент (формула (6)). На рис. 8 приведена зависимость ε'' от ω для цепи из $N=64$ звеньев при $\varepsilon=0, -0,3$ и $-0,5$. Из рисунка видно, что при ухудшении качества растворителя наблюдается сдвиг частоты максимального поглощения ω_{\max} в сторону более низких частот, уширение кривой $\varepsilon''(\omega)$, уменьшение величины $\varepsilon''(\omega_{\max})$ и возникновение второго максимума в осадителе. Все эти закономерности отражают уже отмеченные нами свойства автокорреляционных функций — уменьшение наклона и увеличение их кривизны при ухудшении качества растворителя. Наличие двух максимумов может быть связано с двумя механизмами релаксации, описанными выше. Отметим, что сдвиг и уширение контура $\varepsilon''(\omega)$ при ухудшении растворителя наблюдались экспериментально [28].

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 1978, 1976.
2. P. H. Verdier, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 36, 227, 1962.
3. Ю. А. Таран, Высокомолек. соед., A13, 2020, 1971, Кандидатская диссертация, МГУ, 1971.
4. Ю. А. Таран, Л. Б. Строганов, Высокомолек. соед., A16, 2317, 1974.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 28, 563, 1949.
6. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.
7. Т. М. Бирштейн, В. Н. Гриднев, Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A19, 1398, 1977.
8. M. Laz, C. Brender, J. Chem. Phys., 67, 1785, 1977.
9. Ю. А. Таран, Л. Б. Строганов, Высокомолек. соед., A20, 1787, 1978.
10. H. J. Hilhorst, J. M. Deutch, J. Chem. Phys., 63, 5153, 1975.
11. J. Mazur, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 49, 648, 1968.
12. F. L. McCrackin, J. Mazur, Ch. M. Guttmann, Macromolecules, 6, 859, 1973.
13. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A17, 1700, 1975.
14. Ю. А. Таран, Л. Б. Строганов, Докл. АН СССР, 218, 1393, 1974.
15. Ю. А. Таран, Л. Б. Строганов, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A16, 2388, 1974.
16. Ю. А. Таран, К. К. Чипев, Л. Б. Строганов, Молек. биол., 11, 361, 1977.
17. H. Miyakawa, N. Saito, Polymer J., 8, 601, 1976.
18. Ю. Я. Готлиб, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 7.
19. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 283.
20. P. G. De Gennes, Macromolecules, 9, 587, 1976.
21. P. H. Verdier, J. Chem. Phys., 45, 2118, 1966.
22. Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский, Высокомолек. соед., A11, 2400, 1969.
23. K. Iwata, M. Kurata, J. Chem. Phys., 50, 4008, 1969.
24. Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A18, 1971, 1976.
25. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
26. Р. Кубо, В. сб. Термодинамика необратимых процессов, Изд-во иностр. лит., 1961.
27. Т. Н. Хазанович, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Наука», 1972, стр. 213.
28. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973.

THE EFFECT OF SOLVENT QUALITY ON THE RELAXATION
BEHAVIOR OF POLYMER CHAIN

Birshtein T. M., Gridnev V. N., Gotlib Yu. Ya., Skvortsov A. M.

S u m m a r y

For the model of self-nonintersecting chain on the simple cubic lattice the dynamic behavior of an isolated macromolecule has been studied using a computer simulation. Rotationally-isomeric motion of macromolecule was given by means of jumpings of the groups consisting of two or three units. The solvent quality was varied owing to the variation of the intramolecular contact energy ϵ . Calculations were carried on for $\epsilon=0$ (good solvent), $-\epsilon=0,3$ (θ -solvent) and $-\epsilon=0,5; 0,8$ (precipitant). It was established that the correlation times of large-scale fluctuations weakly depend on the solvent quality, but the regularities of large-scale relaxation processes for a model chain with the rotationally-isomeric mechanism of mobility liken to the corresponding regularities for the Gaussian model of subchains. The small-scale fluctuations in the chain strongly depend on the solvent quality which is stipulated by the significant influence of local chain density on the correlation times. The dynamic chain characteristics were calculated that are measurable by experiment using polarized luminescence and dielectrical relaxation methods.
