

УДК 541.64:539.199

ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ И ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ¹

© 1995 г. Ю. Я. Готлиб*, И. А. Торчинский**, В. А. Шевелев*

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Северо-Западный заочный политехнический институт
191065 Санкт-Петербург, Миллионная ул., 5

Поступила в редакцию 18.07.94 г.

Теоретически изучено влияние эффектов внутреннего трения в макромолекулах на локальные времена релаксации, определяемые методами диэлектрической релаксации, поляризованной люминесценции, ЯМР. В качестве модели полимерной цепи выбрана модель из жестких звеньев с тетраэдрическим валентным углом, движение в которой осуществляется двумя механизмами: континуальным и дискретным (сочетание однобарьерного перехода звена с континуальным подстраиванием соседей). Показано, что по мере роста барьеров внутреннего вращения локальные времена релаксации, определяемые указанными экспериментальными методами, становятся близкими по величине и пропорциональными фактору внутреннего трения, экспоненциально зависящему от высоты барьера, а их значения – равными времени релаксации кинетического сегмента.

Теория локальных релаксационных свойств макромолекул в растворе или в расплаве предсказывает, что характерные времена релаксации, определяемые методами диэлектрической релаксации, ЯМР или поляризованной люминесценции (ПЛ), для одних и тех же (или сходных) макромолекул могут заметно различаться. В ряде случаев эти различия обусловлены неодинаковой чувствительностью релаксационных методов к подвижности разных звеньев полимерной цепи. Однако подобные отличия наблюдаются для химически и структурно однородных макромолекул; они имеют место как для макромолекул с боковыми группами, жестко связанными с основной цепью, так и для макромолекул с гибкими боковыми группами. К числу основных причин различий характерных времен релаксации, получаемых различными методами для макромолекул однородной структуры, можно отнести следующие.

1. Отличие самих релаксационных (временных или частотных) функций и корреляторов, проявляющихся в данном методе.

2. Различия в ориентации "маркеров" (дипольных моментов в диэлектрической релаксации, межъядерных векторов в ЯМР, осцилляторов излучения люминесцирующей метки в ПЛ), проявляющихся в данном экспериментальном методе, относительно скелета основной цепи макромолекулы или характера распределения "маркеров".

Характер и масштабы этих различий, предсказываемые теорией, зависят от механизма внутрен-

молекулярной подвижности, от специфики динамических моделей макромолекулы. В частности, наличие барьеров внутреннего вращения и обусловленных ими эффектов внутреннего трения в полимерной цепи по-разному сказываются на значениях характерных времен для разных типов релаксационных процессов.

Эффекты, обусловленные различной ориентацией "маркеров" относительно остова полимерной цепи для тетраэдрической решеточной модели с равновероятными поворотными изомерами и трехзвенной кинетической единицей, были рассмотрены авторами в работах [1 - 5].

Задача настоящей работы – сопоставление векторных и тензорных характеристик макромолекул, проявляющихся в диэлектрической релаксации, ПЛ и ЯМР при наличии эффектов внутреннего трения в полимерных цепях.

Мы ограничимся рассмотрением продольных (вдоль основной цепи) компонент соответствующих "маркеров".

Поведению векторных характеристик, проявляющихся прежде всего в диэлектрической релаксации полимеров, посвящено большое количество работ, подробный обзор которых проведен в монографии [6]. Поведение продольных компонент "маркеров" применительно к закономерностям ПЛ, ЯМР и эффекту Оверхаузера на основе решеточной тетраэдрической модели исследовано в работах [7 - 10]. В работах [11, 12] анализировалось проявление термодинамической и кинетической гибкости макромолекул в ПЛ, однако в них, как и в большинстве цитированных выше работ, использовалась такая зависимость времен релаксации от волнового числа, которая строго соблюдается в ограниченном интервале

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797) и Международной ассоциации поддержки сотрудничества с учеными независимых государств бывшего Советского Союза (INTAS) (грант 93-2502).

времен или частот (если речь идет о ЯМР) или при больших значениях параметра T/η , где T – абсолютная температура, а η – вязкость растворителя (если речь идет о ПЛ).

Использование различных приближений при анализе временного поведения тензорных характеристик макромолекул обусловлено тем, что большинство рассматриваемых динамических моделей цепи допускает достаточно простое решение только для векторных характеристик и соответствующих корреляционных функций. Такими характеристиками и функциями являются коррелятор $G(t) = \langle 3/l^2 \rangle \langle U_j(0)U_j(t) \rangle$ для средних проекций элементов цепи на выделенное направление (для вязкоупругих моделей гибких полимерных цепей) и средний косинус угла поворота единичного вектора жесткого элемента $P_1(t) = \langle \cos\theta(t) \rangle$ для динамических моделей цепей из жестких элементов (например, для решеточных моделей).

Для нахождения тензорных характеристик, в частности коррелятора для среднего квадрата косинуса угла поворота "маркера" за время $t - P_2(t) = \langle 1/2(3\cos^2(\theta(t)) - 1) \rangle$, необходимо использовать определенные представления о связи между P_2 , P_1 и G , которые зависят от свойств модели, масштаба движений и т.п. Свойства коррелятора P_2 проявляются в ЯМР и ПЛ. Особые проблемы возникают для динамических моделей с квазиупругими элементами (субцепями), в которых релаксационные свойства средних проекций, средних квадратов и единичных векторов, направленных вдоль субцепей, существенно отличаются [13].

Пусть коррелятор, описывающий динамику вектора I_j , направленного вдоль упругого элемента цепи (со средней длиной l), есть

$$G(t) = \langle I_j(0)I_j(t) \rangle / \langle l_j^2(0) \rangle = \langle 3/l_j^2 \rangle \langle U_j(0)U_j(t) \rangle,$$

тогда

$$P_1(t) = \langle \cos\theta(t) \rangle = \langle \langle I_j(0)I_j(t) / \langle l_j(0)l_j(t) \rangle \rangle,$$

$$P_2(t) = \langle 3/2 \rangle \langle (I_j(0)I_j(t))^2 / l_j^2(0)l_j^2(t) \rangle - 1/2.$$

Самая простая связь между P_1 и P_2 имеет место для тетраэдрической решеточной модели: $P_2 = P_1$ [7]. Для жесткой частицы, например для жесткой гантели, которой можно сопоставить субцепь, $P_2 = P_1^3$. Для вязкоупругих моделей Валем [10], Ульманом [9] и авторами [11, 12] использовалось соотношение $P_2 = (G(t))^2$, являющееся справедливым при достаточно больших t . С помощью численного эксперимента методами молекулярной и броуновской динамики для макромолекул показано, что по крайней мере до времен спада $P_1(t)$ и $P_2(t)$ в e раз соблюдается соотношение $P_2 = P_1^3$. В работе Хазановича [8] по теории ядерной магнитной релаксации в жидких полимерах на основе модели гауссовых субцепей было получено аналитическое выражение для $P_2(t)$ как функции $G(t)$. Свет-

ловым независимо был предложен оригинальный (не публиковавшийся) вывод аналогичной формулы взаимосвязи $P_2(t)$ и $G(t)$, и кроме того, дано выражение $P_1(t) = f(G(t))$. Позднее эти соотношения были получены Перико в работе [13]. Выражения для P_1 и P_2 как функции $G(t) = G$ имеют вид

$$P_1(t) = (2 - 1/G) (1 - (2/\pi) \times \\ \times \arccos(G)) + (2/\pi) \sqrt{1 - G^2}/G, \quad (1)$$

$$P_2(t) = 4 - 3/G^2 + (3/G^3) (1 - G^2)^{3/2} \arcsin(G).$$

Хотя соотношения (1) выведены для модельных цепей из квазиупругих элементов, в соответствии с их физическим смыслом они могут применяться и к другим динамическим моделям с континуальным механизмом движения, в частности к моделям, учитывающим реакции связей и фиксацию валентных углов, так как при малых t соотношение (1) дает правильное значение $P_2 = P_1^3$, а при больших t выражение (1) ведет к асимптотически верному соотношению $P_2 = (G(t))^2$. В настоящей работе мы используем связь между P_1 и P_2 , задаваемую формулами (1), для установления соотношений между характерными временами релаксации, описывающими векторные и тензорные характеристики цепи при наличии эффектов внутреннего трения.

Разным типам релаксационных процессов отвечают различные характерные времена. В качестве таких времен выбраны минимальное время спектра времен релаксации (корреляции) функции $P_1(t) - t$ ($\psi = \pi$), где значение волнового числа $\psi = \pi$ соответствует самой высокочастотной mode, при которой соседние звенья цепи смещаются в противофазе; времена начального наклона $P_1(t=0)$ и $P_2(t=0) - \tau_{\text{н.н.}}^{(1)}, \tau_{\text{н.н.}}^{(2)}$, являющиеся величинами обратными средним обратным временем соответствующего релаксационного спектра; и времена убыли P_1 и P_2 в e раз – $\tau_e^{(1,2)}$. Кроме того, выбрано некоторое характерное время убыли P_1 и P_2 на порядок $\tau_{0,1}^{(1,2)}$ и, наконец, характерное время $\tau(T_{\text{min}})$, определяемое из экстремума частотной (или температурной) зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 , и $\tau(\epsilon_{\text{max}}^{\prime\prime})$, определяемое из максимума частотной зависимости фактора диэлектрических потерь.

Время $\tau(\pi)$ характеризует диэлектрическую релаксацию полимерной цепи с регулярным альтернирующим распределением диполей вдоль цепи. Время $\tau_{\text{н.н.}}^{(2)}$ характеризует начальный наклон временной зависимости $r(t)$ – анизотропии излучения люминесцентной метки [14]. Величина $r(t)$ определяется как отношение $r_0(I_{\parallel}(t) - I_{\perp})/(I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp})$, где I_{\parallel} и I_{\perp} – интенсивности люминесценции в продольном и поперечном направлении по отношению

к направлению поляризации возбуждающего излучения, r_0 – предельная анизотропия. Время $\tau_{\text{н.и.}}^{(2)}$ характеризует также начальный наклон зависимости фактора деполяризации люминесценции $Y(T/\eta)$ при малых (T/η). Фактор деполяризации Y определяется как отношение $(1/P + 1/3)/(1/P_0 + 1/3)$, где P – степень поляризации люминесценции, P_0 – предельная степень поляризации (при $T/\eta = 0$). Времена $\tau_e^{(2)}$ и $\tau_{0.1}^{(2)}$ также являются характеристиками $r(t)$.

В настоящее время предложен ряд динамических моделей, учитывающих эффекты внутреннего трения, преимущественно связанные с преодолением барьеров внутреннего вращения. Мы используем результаты подхода, развитого Эвансом на основе метода проекционного оператора Мори [15] и примененного в работе [16]. Согласно этой работе, внутримолекулярная подвижность цепи из жестких элементов обусловлена однобарьерными перескоками в сочетании с континуальным движением, а спектр времен релаксации (корреляции) для среднего косинуса угла поворота ($P_1(t)$) в хорошем приближении представляется в виде

$$\tau(\psi) = \tau_{\text{нep}}(U) + \tau_{\text{ca}}(\psi). \quad (2)$$

В формуле (2) $\tau_{\text{ca}}(\psi)$ имеет смысл времени релаксации для данной нормальной моды ψ цепи со свободным внутренним вращением. Величина $\tau_{\text{нep}}(U)$ характеризует среднее время перехода через потенциальный барьер внутреннего вращения в вязкой среде. Справедливость формулы (2) подтверждается численным экспериментом на ЭВМ [6, 16]. Форма дисперсионной зависимости типа (2) является достаточно общей и выполняется для более простых моделей, чем рассматриваемая. Так, для модельной цепи из жестких свободносочлененных элементов с трением, сосредоточенным в узлах-сочленениях, получено [17]

$$\tau(\psi) = \tau_0/2 + \tau_0/(1 - \cos\psi), \quad (3)$$

где $\tau_0 = \zeta l^2/6kT$, ζ – коэффициент трения жесткого элемента, l – его длина, k – постоянная Больцмана, T – температура. В этом случае зависимость (3), сходная с выражением (2), является следствием наличия реакций жестких связей, а не факторов, связанных с преодолением барьеров внутреннего вращения. С другой стороны, для модели квазиупругих гауссовых субцепей с простейшим близкодействующим внутренним трением [18] также выполняется соотношение вида (2)

$$\begin{aligned} \tau(\psi) &= \tau_0(2\zeta_1/\zeta) + \tau_0/(1 - \cos\psi) = \\ &= \zeta_1 l^2/3kT + (\tau_0/(1 - \cos\psi)). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь τ_0 имеет то же значение, что и в формуле (3), l – средняя длина субцепи, ζ – коэффициент трения центра вязкого сопротивления. Первый член в уравнении (4) имеет смысл времени внутренней релаксации сегмента, не зависящего от ψ и определяемого отношением коэффициента внутрен-

него трения ζ_1 к внешнему ζ и величиной τ_0 , пропорциональной вязкости растворителя.

Из соотношения (2) следует, что существует некоторое характерное значение волнового числа ψ такое, что при $\psi > \psi^*\tau(\psi) < \tau_{\text{нep}}(U)$. Для движений с $\psi > \psi^*$ τ слабо зависит от волнового числа. Из равенства $\tau_{\text{ca}}(\psi^*) = \tau(U)$ можно оценить величину кинетического сегмента [6]. Для движений, масштаб которых меньше длины кинетического сегмента, τ не зависит от масштаба движения, а для более крупномасштабных движений дисперсионная зависимость (2) сходна с зависимостью для цепи из свободносочлененных кинетических сегментов. Для модели цепи из жестких звеньев с тетраэдрическим валентным углом и барьерами внутреннего вращения, находящейся в вязкой среде (когда инерционными эффектами можно пренебречь), в случае равновероятных поворотных изомеров выражение (2) имеет вид [6, 16]

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_{\text{rot}} \exp(\Delta U/kT) + \\ &+ 4\tau_0 / [(5 - 3\cos\psi)(1 - \cos\psi)]. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\tau_0 = \zeta l^2/6kT$, где ζ и l – коэффициент трения и длина звена цепи, ΔU – барьер внутреннего вращения, τ_{rot} – величина, близкая к времени вращательной диффузии звена цепи в пределах потенциальной ямы. Коэффициент трения ζ также пропорционален вязкости η , а вязкость η в свою очередь определяется барьером вязкого трения ΔU_η , $\eta \sim \exp(\Delta U_\eta/kT)$. Из сказанного следует, что величину τ_{rot} можно представить в виде $\tau_{\text{rot}} = \gamma\tau_0$, где $\gamma \sim 1$. В дальнейшем удобно представить выражение (5) следующим образом:

$$\tau = \tau_0 \{\gamma_1 + 4/[(5 - 3\cos\psi)(1 - \cos\psi)]\}, \quad (6)$$

где γ_1 имеет смысл отношения эффективного коэффициента внутреннего трения к внешнему. Величину γ_1 мы будем называть фактором внутреннего трения. Корреляционная функция среднего косинуса угла поворота “маркера”, направленного вдоль звена модельной цепи, была получена в форме [6]

$$P_1(t) = 4/\pi \int_0^\pi \frac{\exp[-t/\tau(\psi)] dt}{5 - 3\cos\psi}. \quad (7)$$

Здесь τ определяется формулой (5), а знаменатель в подынтегральном выражении связан с термодинамической жесткостью, определяемой наличием фиксированного валентного (тетраэдрического) угла. Вид корреляторов $P_1(t/\tau_0)$ и $P_2(t/\tau_0)$ представлен на рис. 1.

Диэлектрическая релаксация

Зная $P_1(t)$, можно найти как ранее перечисленные характерные времена, так и частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости [6, 13]. Зависимости $\epsilon''(\omega\tau_0)$ для уединенного диполя, направленного вдоль

звена цепи, или для цепи со случайным расположением диполей вдоль цепи приведены на рис. 2.

Что касается ПЛ и времени спин-решеточной релаксации T_{1H} , то их закономерности, как отмечалось, определяются коррелятором P_2 . Для нахождения P_2 воспользуемся выражением (1). Для достаточно длинной цепи можно пренебречь зависимостью $G(t)$ от положения элемента в цепи, поэтому в дальнейшем будем пользоваться усредненными по положению в цепи корреляторами.

Поляризованная люминесценция

Величина анизотропии излучения $r(t)$ определяется непосредственно из коррелятора P_2 [14]:

$$r(t)/r_0 = P_2(t). \quad (8)$$

Характерные времена находятся из начального наклона $P_2(t)$:

$$1/\tau_{\text{н.н.}}^{(2)} = -dP_2(t)/dt \quad (9)$$

и из значения $P_2(t) = e^{-t/\tau_{\text{н.н.}}^{(2)}}$ и $P_2(t) = 0.1(\tau_{0.1}^{(2)})$.

Ядерная магнитная релаксация

Время спин-решеточной релаксации для продольной (вдоль основной цепи) компоненты межъядерного вектора определяется коррелятором $P_2(t)$ через спектральные плотности $I(\omega)$ [19]

$$1/T_{1H} = (3/20)(\gamma_H^4 h^2/r^6)[I(\omega) + 4I(2\omega)], \quad (10)$$

где γ_H – гиромагнитное отношение для протонов, r – среднее расстояние между протонами, а $I(\omega)$ имеет вид

$$I(\omega) = 2Re \int_0^\infty P_2(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (11)$$

По положению минимума зависимости $T_{1H}(\omega)$ (или максимума $1/T_{1H}(\omega)$) определяется $\tau(T_{1\min})$. Для процесса с одним временем корреляции (релаксации) в экстремуме T_{1H} произведение $\omega\tau(T_{1\min}) = 0.6157$, т.е. $\omega = 0.6157/\tau(T_{1\min})$. Для конкретной модели цепи теория дает некоторое значение $\omega\tau_0 = x$, соответствующее экстремуму T_{1H} . Отсюда находится значение $\tau(T_{1\min}) = (0.6157/x)\tau_0$. Зависимости $1/T_{1H}(\omega\tau_0)$ как функции внутреннего трения (высоты барьера ΔU) приведены на рис. 3. Значения времен $\tau(\pi)$, $\tau_{\text{н.н.}}^{(1)}$, $\tau_{\text{н.н.}}^{(2)}$, $\tau_e^{(1)}$, $\tau_e^{(2)}$, $\tau_{0.1}^{(1)}$, $\tau_{0.1}^{(2)}$, а также $\tau(T_{1\min})$ и $\tau(\epsilon_{\max}^{\prime\prime})$ как функции внутреннего трения представлены на рис. 4. Из данных рис. 4 следует, что увеличение фактора внутреннего трения γ_1 ведет к росту характерных времен. Исключение составляет время $\tau_{0.1}^{(1)}$, на которое в рассматриваемой области движений внутреннее трение начинает оказывать влияние лишь со значений $\gamma_1 = 50$, что соответствует

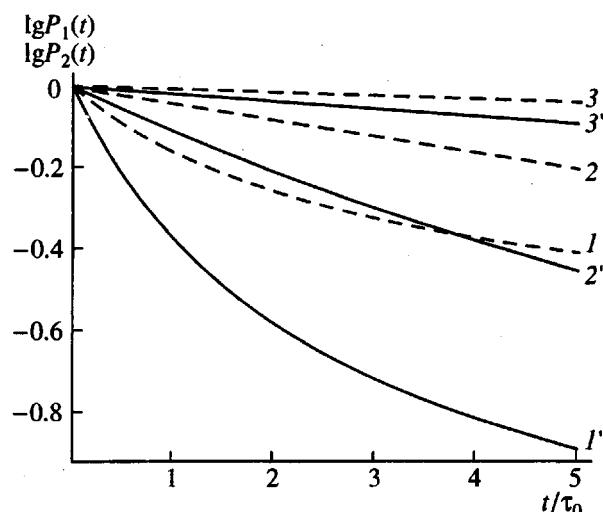


Рис. 1. Зависимости $\lg P_1(t)$ (1 - 3) и $\lg P_2(t)$ (1' - 3') для "маркера", ориентированного вдоль звена цепи, при значениях фактора внутреннего трения $\gamma_1 = 0.546$ (1, 1'); 5.46 (2, 2') и 54.6 (3, 3').

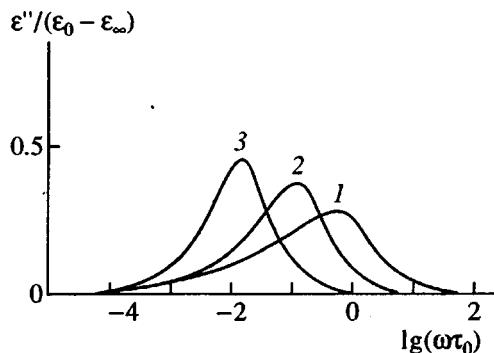


Рис. 2. Зависимости $\epsilon''/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ от $\lg(\omega t_0)$ при значениях фактора внутреннего трения $\gamma_1 = 0.546$ (1); 5.46 (2) и 54.6 (3).

$\Delta U/(kT) = 4$ при $\gamma = 1$. Зависимость различных характерных времен от внутреннего трения ослабевает в следующем ряду: $\tau(\pi)$, $\tau_{\text{н.н.}}^{(1)}$, $\tau_{\text{н.н.}}^{(2)}$ (в нашей модели $\tau_{\text{н.н.}}^{(2)} = 1/3 \tau_{\text{н.н.}}^{(1)}$), $\tau_e^{(2)}$, $\tau_e^{(1)}$, $\tau(T_{1\min})$, $\tau(\epsilon_{\max}^{\prime\prime})$, $\tau_{0.1}^{(2)}$, $\tau_{0.1}^{(1)}$.

Отметим некоторые особенности полученных зависимостей характерных времен от внутреннего трения. При малом внутреннем трении $\tau(\pi)$ меньше всех остальных характерных времен корреляторов P_1 и P_2 . Для каждого из корреляторов P_1 и P_2 различие времен нивелируется по мере роста фактора γ_1 . Времена $\tau_{\text{н.н.}}^{(1)}$, $\tau_e^{(1)}$ становятся близкими к $\tau(\pi)$ (рис. 4). В то же время значения $\tau_{\text{н.н.}}^{(2)}$, $\tau_e^{(2)}$ всегда в 2 - 3 раза меньше соответствующих времен коррелятора P_1 . Поэтому с увеличением внутреннего трения времена $\tau_{\text{н.н.}}^{(2)}$, $\tau_e^{(2)}$

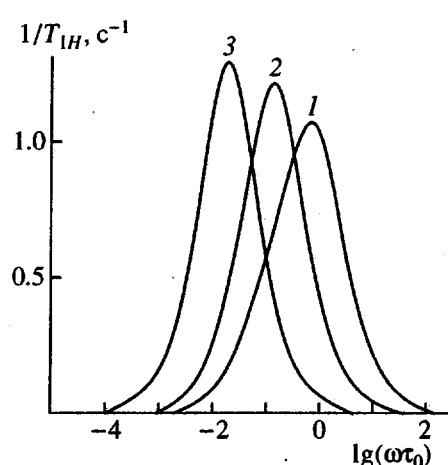


Рис. 3. Зависимости $1/T_{1H}$ от $\lg(\omega\tau_0)$ при значениях фактора внутреннего трения $\gamma_1 = 0.546$ (1); 5.46 (2) и 54.6 (3).

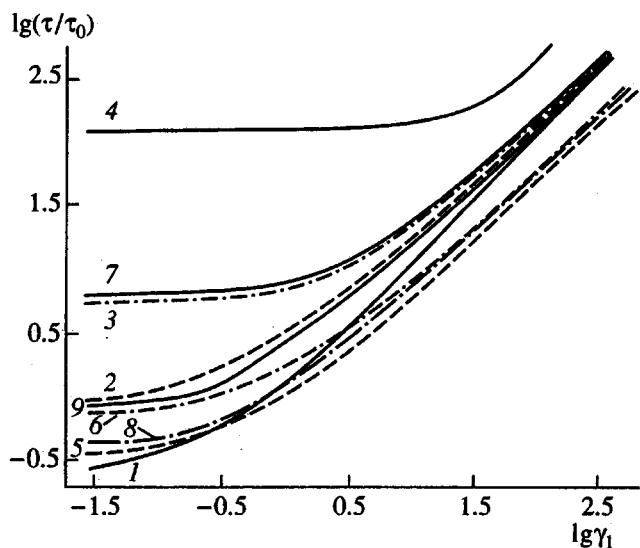


Рис. 4. Зависимости логарифма характерных времен релаксации от логарифма фактора внутреннего трения $\tau(\pi)$ (1), $\tau_{\text{н.н}}^{(1)}$ (2), $\tau_e^{(1)}$ (3), $\tau_{0.1}^{(1)}$ (4), $\tau_{\text{н.н}}^{(2)}$ (5), $\tau_e^{(2)}$ (6), $\tau_{0.1}^{(2)}$ (7), $\tau(T_{1\min})$ (8) и $\tau(\epsilon''_{\max})$ (9).

становятся меньше $\tau(\pi)$, что проявляется в пересечении кривых 1 и 5, 6. Другая особенность связана с поведением времен $\tau(T_{1\min})$, $\tau(\epsilon''_{\max})$. Видно, что их зависимости от внутреннего трения подобны зависимостям времен $\tau_{\text{н.н}}^{(2)}$ и $\tau_{\text{н.н}}^{(1)}$, а отношение указанных времен близко к двум, начиная с $\gamma_1 \sim 0.5$. Из полученных результатов следует близость времен $\tau_{\text{н.н}}^{(2)}$ и $\tau(T_{1\min})$, которые определяются разными экспериментальными методами (ПЛ и ЯМР). Это позволяет сравнивать времена, полученные этими методами, в тех случаях, когда ориентации "маркеров" совпадают. При невозможности

определения времени $\tau_{\text{н.н}}^{(2)}$ из начального наклона $Y(T/\eta)$ можно использовать значение $\tau(T_{1\min})$. Как известно [6, 11], увеличение внутренней вязкости ведет к сужению спектра времен релаксации. Релаксационный спектр может быть охарактеризован шириной области максимума частотных зависимостей T_1 и ϵ'' на полувысоте соответствующего пика. С ростом величины γ_1 от 0.0272 до 54.6 ширина пика $\epsilon''(\omega t)$ уменьшается от 2.8 до 1.3 декады, а $1/T_{1H}(\omega t)$ от 1.8 до 1.3 декады. Значения указанных параметров в пределе ограничены величинами $\epsilon''(\omega t)$ и $1/T_{1H}(\omega t)$ для жесткой частицы (с одним временем релаксации), которые соответственно равны 1.14 и 1.22 декады. Большее значение ширины области максимума $1/T_{1H}(\omega t)$ в последнем случае обусловлено вкладами двух составляющих на частотах ω и 2ω .

Для процесса с одним временем корреляторы P_1 и P_2 описываются простыми экспонентами ($P_2 = P_1^3$) и их характерные времена отличаются в 3 раза. Так как процесс с одним временем релаксации является предельным случаем узкого спектра, представляет интерес сопоставление отношений характерных времен для этого случая с соответствующими отношениями для рассмотренной модели цепи при разных значениях фактора внутреннего трения. Для процесса с одним временем релаксации имеют место соотношения $\tau_e^{(1)}/\tau_{\text{н.н}}^{(1)} = 1$, $\tau_{0.1}^{(1)}/\tau_{\text{н.н}}^{(1)} = 2.3$, $\tau_e^{(2)}/\tau_{\text{н.н}}^{(2)} = 1$, $\tau_{0.1}^{(2)}/\tau_{\text{н.н}}^{(2)} = 2.3$, $\tau(T_{1\min})/\tau_{\text{н.н}}^{(2)} = 1$, $\tau(\epsilon''_{\max})/\tau(T_{1\min}) = 3$. Соответствующие соотношения для рассмотренной модели в зависимости от фактора внутреннего трения меняются следующим образом:

$$\tau_e^{(1)}/\tau_{\text{н.н}}^{(1)} = 5.25 (\gamma = 0) - 1.034 (\gamma = 1, \Delta U/kT = 6),$$

$$\tau_{0.1}^{(1)}/\tau_{\text{н.н}}^{(1)} = 120 (\gamma = 0) - 2.63 (\gamma = 1, \Delta U/kT = 6),$$

$$\tau_e^{(2)}/\tau_{\text{н.н}}^{(2)} = 2.2 (\gamma = 0) - 1.336 (\gamma = 1, \Delta U/kT = 6),$$

$$\tau_{0.1}^{(2)}/\tau_{\text{н.н}}^{(2)} = 19 (\gamma = 0) - 3.34 (\gamma = 1, \Delta U/kT = 6),$$

$$\tau(T_{1\min})/\tau_{\text{н.н}}^{(2)} = 1 (\gamma = 0) - 1.327 (\gamma = 1, \Delta U/kT = 6),$$

$$\tau(\epsilon''_{\max})/\tau(T_{1\min}) = 1.9 - 2.1 (\gamma = 0.01 - 1, \Delta U/kT = 4).$$

Видно, что при значительном факторе внутреннего трения (больших барьерах внутреннего вращения) соотношения между локальными временами (при том, что по абсолютной величине они растут с увеличением γ_1) становятся все более близкими к соотношениям, характерным для жесткой частицы. Этот эффект свидетельствует о том, что при росте барьеров внутреннего вращения характерные времена $\tau_{\text{н.н}}$, τ_e , $\tau(T_{1\min})$, $\tau(\epsilon''_{\max})$ и в меньшей степени $\tau_{0.1}$ определяются временем $\tau_{\text{нep}} \sim \exp(\Delta U/kT)$, которое фактически становится

временем релаксации кинетического сегмента [6]. Интересно, что значение $\tau(T_{1\min})/\tau_{\text{н.н}}^{(2)} \approx 1$ является достаточно универсальным не только для рассмотренной модели цепи, для жесткой частицы, но и для других модельных цепей из жестких элементов. Так, для решеточной тетраэдрической модели с равновероятными поворотными изомерами $\tau(T_{1\min})/\tau_{\text{н.н}}^1 = 0.875$, а для цепи из свободносочлененных элементов при учете реакции связей, спектр которой описывается формулой (3), $\tau(T_{1\min})/\tau_{\text{н.н}}^2 = 1.32$.

В заключение отметим, что близость времен релаксации $\tau(T_{1\min})$ и $\tau_{\text{н.н}}^2$ не только в рамках моделей, учитывающих эффекты внутреннего трения, но и для моделей с разными механизмами движения (континуальным, или дискретным) позволяет сопоставлять результаты, полученные различными методами исследования динамических свойств макромолекул (в том числе "меточными"), и, если сопоставление дает существенные отличия, то из этих отличий можно оценить степень влияния "маркера" на локальную динамику.

Слабая зависимость характерных времен релаксации $\tau_{0.1}$ (отвечающих значительному спаду корреляционных функций) от барьеров внутреннего вращения может проявляться в закономерностях поляризованной люминесценции. В частности, этот эффект может проявляться в том, что времена релаксации, определяемые из наклонов экспериментальных зависимостей $Y(T/\eta)$ при больших T/η , могут давать заниженные значения энергии активации по сравнению со значениями, определенными другими методами для тех же полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gotlib Yu.Ya., Neelov I.M., Torchinski I.A., Shevelev V.A. // Acta Polymerica. 1989. B. 40. № 10. S. 643.
2. Готлиб Ю.Я., Неелов И.М., Торчинский И.А., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1799.
3. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М., Торчинский И.А., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 10. С. 45.
4. Gotlib Yu.Ya., Neelov I.M., Torchinski I.A., Shevelev V.A. // Makromol. Chem., Theory and Simul. 1993. V. 2. № 1. P. 1.
5. Gotlib Yu.Ya., Torchinski I.A., Shevelev V.A. // Makromol. Chem., Theory and Simul. 1993. V. 2. № 1. P. 13.
6. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
7. Dubois-Violette E., Geny F., Monnerie L., Parody O. // J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol. 1969. V. 66. P. 1865.
8. Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 112.
9. Ullman R. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 9. P. 3161.
10. Wall P. // Theses. Strasbourg, 1962.
11. Торчинский И.А., Даринский А.А., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 413.
12. Ануфриева Е.В., Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1169.
13. Perico A., Guenza M. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 6. P. 3103.
14. Guillot J. Polymer Photophysics and Photochemistry. An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules. Cambridge: University Press, 1985.
15. Evans G.T. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 8. P. 4621.
16. Даринский А.А., Клушин Л.И., Неелов И.М., Готлиб Ю.Я. // Тр. Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984. Препринт АЗ. С. 92А.
17. Gotlib Yu.Ya., Darinski A.A., Neelov I.M., Klushin L.I. // Acta Polymerica. 1984. B. 35. № 2. S. 124.
18. Cerf R. // J. Polym. Sci. 1957. V. 53. № 103. P. 125.
19. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

Interplay Between Internal Friction and Local Macromolecular Dynamics

Yu. Ya. Gotlib*, I. A. Torchinskii**, and V. A. Shevelev*

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** North-West Polytechnical Institute (Zaochnyi), ul. Millionnaya 5, St. Petersburg, 191065 Russia

Abstract – The interplay between internal motion in macromolecules and local relaxation times measured by dielectric relaxation, polarized luminescence, and NMR is examined theoretically. A polymer chain is described by the model composed of rigid units with a tetrahedral valence angle; the motion of the chain is assumed to occur by two mechanisms: continual and discrete (combining a single-barrier transition of the unit and continual adjustment of neighbors). As the barriers for internal rotation grow, the local relaxation times measured by different methods become closer and finally equal the relaxation time of the kinetic segment. Furthermore, as the relaxation times converge they become proportional to the factor of internal friction, which is an exponential function of the barrier height.