

1.2.1. Качественная картина микроброуновского движения в отдельной полимерной цепи

Наиболее просты закономерности микроброуновского движения в полимерных цепях, не содержащих гибких боковых цепей или радикалов. Основные формы микроброуновского движения в таких цепях —

* В случае неэквивалентных поворотных изомеров ($\Delta U \neq 0$) средняя скорость установления равновесия между населенностями различных поворотных изомеров контролируется наименьшим из потенциальных барьеров.

это изменение во времени конформации основной цепи и поступательная и вращательная подвижность цепи как целого

Типичные примеры таких „динамически простых” цепей — это макромолекулы карбоцепных полимеров [полиэтилен, поливинилгалогениды (поливинилхлорид, -бромид, ...), поливинилиденхлорид и подобные им полимеры]; простейшие гетероцепные полимеры (полиоксиэтилен, алифатические полиамиды, полиакрилонитрил и т. д.).

Повторяющийся элемент основного скелета гомо- или гетероцепных полимеров не обязательно является столь простым, как в перечисленных примерах. Он может включать фенильные циклы (как в ароматических полиамидах или полиэфирах) или еще более массивные диаминовые или диангидридные группировки в полиимидах или полиэфирэмидах. Однако и в таких полимерах при наличии гибких, „шарнирных” —S— или —C— сочленений между массивными группами может осуществляться микроброуновское движение основной цепи полимера [31, 33]. Правда, в твердом состоянии это движение (например, в полиимидах) оказывается весьма заторможенным из-за сильных межмолекулярных взаимодействий циклических групп. В растворах полиимидов или в растворах полиамидокислот (форполимеров полиимидов) движения основной цепи — сегментальные движения — также проявляются в полной мере.

Наличие гибких боковых радикалов или цепей осложняет динамические свойства макромолекул и добавляет новые типы движения. В большинстве случаев в таких системах движение основной цепи может быть в хорошем приближении отделено от движения в боковых радикалах или цепях*.

Для подавляющего большинства полимеров различного химического строения движение основной цепи является наиболее универсальной формой внутримакромолекулярной подвижности. Закономерности движения основной цепи — наиболее специфичные и чувствительные к полимерной природе макромолекул. Именно их в основном мы рассматриваем в данной монографии.

В реальной макромолекуле можно выделить сравнительно жесткие внутренние динамические степени свободы: валентные углы и связи, и мягкие — углы внутреннего вращения. Естественно, что подобное деление относится лишь к сравнительно термодинамически и кинетически гибким полимерам, в которых внутреннее вращение действительно существует. Оно не относится к жесткоцепным полимерам или к полимерам в упорядоченном жесткоцепном состоянии, где внутреннее вращение вообще отсутствует по стереохимическим или стерическим причинам или подавлено из-за специфического конформационного состояния (лестничные полимеры, некоторые полиизоцианаты, биополимеры в упорядоченной спиральной или β -формах).

* Конечно, возможны ситуации, например, в полимерах с сильно взаимодействующими между собой мезогенными группами в боковых цепях, когда движения боковых групп сильно сцеплены с движением основной цепи, и следует рассматривать лишь согласованные движения основной и боковых цепей.

Наиболее высокочастотный тип атомных движений в полимерных цепях обусловлен малыми колебаниями валентных углов и связей. Эти движения ответственны за колебательные (инфракрасные) спектры. Как следует из теоретической ИК-спектроскопии [39], соответствующие колебания образуют широкие ветви, их частоты зависят от строения и симметрии основной цепи и боковых групп, от конкретных значений масс, силовых постоянных атомов цепи.

Для карбоцепных полимеров „оптическая” ветвь колебаний, преимущественно отвечающая валентным колебаниям связей, соответствует частотам $\approx 1000 \text{ см}^{-1}$ (10^{13} Гц). Смешанная ветвь, отвечающая в основном колебаниям валентных углов и связей, является „акустической” и простирается до нулевых частот. Однако ее наибольшие характерные (дебаевские) частоты отвечают $\approx 600 \text{ см}^{-1}$.

Энергии соответствующих колебательных квантов $h\nu$ оказываются больше, а для высокочастотных СН-колебаний ($3000\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$) много больше средней энергии теплового движения. При $300 \text{ }^\circ\text{K}$ характерная частота кванта или волновое число $\nu^* = (k_B T/hc) \approx 210 \text{ см}^{-1}$. Это означает, что даже сравнительно мягкие колебания валентных углов (а тем более – валентных связей) должны трактоваться не основе квантовой механики и вообще не могут описываться ни классическими уравнениями движения, ни классической физической кинетикой – уравнениями Фоккера – Планка или диффузионным уравнением Смолуховского.

Условием перехода к классическому описанию является $(h\nu/k_B T) < 1$. При квантово-механических расчетах колебания валентных связей и углов должны считаться вырожденными, а их среднеквадратичные амплитуды малыми.

На первый взгляд все же наиболее естественным первым приближением было бы условие, что валентные связи и углы являются абсолютно жесткими, а углы внутреннего вращения мягкими как „классические” естественные внутренние координаты цепи.

Строгое решение проблемы о вкладе квантово-механических степеней свободы в классическую молекулярную динамику и статистику цепных молекул с жесткими углами и связями до настоящего времени дискуссионно [23, 40–42].

Статистические свойства и кинетика жестких квантово-механических и мягких классических степеней свободы оказываются взаимосвязанными и не разделяются. Так, при вычислении статистического интеграла Z при интегрировании по квантово-механическим переменным получаем:

$$Z = \exp \left[- \sum_j (h\nu_j^0/k_B T) \right] \prod_p \{ 1 - \exp [- (h\nu_p/k_B T)] \}^{-1}$$

Частоты нулевых валентно-деформационных колебаний для жестких степеней свободы (валентных связей и углов) оказываются функцией от конформации цепи, которая в свою очередь зависит от набора мягких координат – углов внутреннего вращения. С другой стороны, при решении

в чисто классическом статистико-кинетическом приближении задачи о выборе оптимального, наиболее быстрого пути элементарного акта преодоления потенциального барьера внутреннего вращения в макромолекуле выяснилось, что оптимальный путь при так называемых однопольных перескоках обязательно сопровождается не только накоплением классических крутильно-колебательных смещений вокруг связей близких к той, вокруг которой происходит внутреннее вращение, связанное с переходом через барьер, но и накоплением деформаций в валентных углах (и в меньшей степени, в валентных связях), примыкающих к „возбужденному” звену [40, 43–46].

Создается мнение, хотя окончательного ответа пока нет, что при конкретном рассмотрении молекулярной динамики полимеров с точностью, значительно превышающей необходимую при сопоставлении теории и опыта (учитывая другие погрешности классической теории), мы вправе считать валентные связи жесткими (или исключительно мало деформируемыми). Деформации валентных углов можно считать либо классическими, но малыми (в меру их силовых постоянных); а в ряде приближений – просто полагать валентные углы жесткими.

Таким образом, при описании скелетного движения основной цепи цепочка из N атомов основной цепи характеризуется $N-2$ мягкими внутренними естественными координатами – углами внутреннего вращения φ_j и $(N-1)$ -й более жесткой координатой (валентными углами α_j). Если α_j также полагать абсолютно жесткими, то остается $N-2$ переменных.

Наиболее высокочастотными движениями для мягких внутрицепных динамических степеней свободы являются крутильные колебания, не связанные с преодолением барьеров внутреннего вращения и происходящие в пределах сравнительно узких потенциальных ям.

Крутильные колебания заведомо не являются движениями чисто релаксационного вязкоупругого типа, а принадлежат к общему классу инерционных движений. В механических уравнениях движения для набора координат атомов цепи, описывающих крутильные колебания, должны учитываться силы инерции, пропорциональные произведению масс на ускорения, упругие силы, возникающие при отклонениях углов внутреннего вращения от их равновесных значений и, наконец, диссипативные силы, зависящие от трения о растворитель или от внутреннего трения в цепи.

В низкочастотных инфракрасных колебательных спектрах полосы неплоских крутильных колебаний основной цепи находятся в интервале волновых чисел $100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ [39, 47]. Наблюдаемые на опыте ИК-полосы отвечают предельным, наиболее высокочастотным колебаниям акустической крутильно-колебательной ветви. Подавляющее число более низкочастотных колебаний этой ветви в силу правил отбора неактивно в ИК-спектре, а проявляется в колебательной теплоемкости полимера.

При переходе от высокочастотных к более низкочастотным движениям крутильно-колебательной ветви уменьшается вклад инерционных

сил по сравнению с вязкими силами. Как показывают простые оценки [40], значительная часть движений крутильно-колебательной ветви уже принадлежит к движениям релаксационного типа, т. е. контролируется вязкостью и упругостью системы. Релаксационные крутильно-колебательные движения простираются от времен $\approx 10^{-12}$ с и уже попадают в интервал, изучаемый высокочастотными релаксационными методами (ЭПР, ЯМР, диэлектрическая релаксация, поляризованная люминесценция). Эти движения могут внести вклад в изменение конформаций участков цепей и в изменение их ориентаций в лабораторной системе отсчета. За счет крутильно-колебательных движений может реализоваться крутильно-колебательный механизм кинетической гибкости или внутримолекулярной подвижности, являющийся экстраполяцией на динамические свойства крутильно-колебательного механизма статистической гибкости (Бреслер — Я. Френкель).

При крупномасштабных колебательных процессах, даже при сравнительно малоамплитудных („гармонических“) колебаниях в пределах каждого угла внутреннего вращения, вследствие накопления угловых колебательных смещений, происходит значительный пространственный изгиб цепи. В теории релаксационных явлений, в отличие от теории ИК-спектров, приходится рассматривать не только малые колебания около закрепленной в пространстве конформации цепи, но и крупномасштабные изгибные и крутильные движения цепи для масштабов, превышающих длину колебательного статистического сегмента [29, 30, 34–36, 40].

Мы уже упоминали полимеры с подавленным поворотным-изомерным механизмом подвижности. Это, прежде всего, — полимеры (или длинные фрагменты, например, в белках), которые характеризуются уникальной регулярной конформацией, упорядоченной по вторичной (поворотной-изомерной) структуре. Конформации таких цепей могут изменяться за счет сравнительно плавных кручений или изгибов (не исключается и накопление валентно-угловых смещений). Статистические свойства таких полимеров характеризуются либо единственным параметром — персистентной длиной (или длиной сегмента Куна), а в случае спиральных полимеров (особенно у ДНК) — существен и второй параметр, характеризующий кривизну за счет закручивания [34–36, 48].

Мы рассматриваем релаксационные эффекты, обусловленные накоплением изгибных колебательных смещений лишь для однопараметрических динамических моделей. В последние годы уже появились работы, в которых рассматриваются релаксационные процессы изгиба и закручивания в отдельности [34–36, 48].

Для статистически закрученных, нерегулярных по конформации полимеров теоретически возможны и реализуются в немногих известных авторам случаях состояния замороженных клубков, когда поворотная изомеризация в данном интервале температур или частот отсутствует, а крутильно-колебательный механизм для локальных движений становится основным. Подобная ситуация характерна для полисульфонов [49]

и полиацеталорхлоридов [50] в определенном температурно-частотном интервале [51]. Однако в этих случаях крутильные колебания проявляются на фоне неупорядоченных поворотных-изомерных конформаций цепи, и теоретическое рассмотрение динамики становится сложным. Крутильно-колебательная релаксация на опыте в подобных случаях маскируется ориентацией цепи как целого. Однако есть намеки [49, 50] на возможность экспериментального наблюдения собственного крутильно-колебательного вклада в полиолефинсульфонах.

1.2.2. Поворотный-изомерный механизм внутримолекулярной подвижности в полимерной цепи

Крутильно-колебательный или деформационно-колебательный механизм конкурирует с другим — поворотным-изомерным механизмом подвижности, через который, соответственно, и реализуется поворотный-изомерный механизм равновесной статистической гибкости.

В длинных цепях гибкоцепных полимеров с заторможенным внутренним вращением поворотная изомеризация является основным процессом, контролирующим скорости локальных конформационных перестроек.

Согласно представлениям последних 10–20 лет можно выделить, по крайней мере, два предельных типа элементарных динамических процессов, за счет которых изменяются поворотный-изомерный состав и последовательность.

В 30-е гг. было высказано мнение (Кун, Кирквуд и Фуосс), что переход через какой-либо выделенный энергетический барьер внутреннего вращения сопровождается крупномасштабным увлечением „хвостов“ цепи (рис. 1.4, а). Из этого следовало, что средняя скорость перехода через барьер внутреннего вращения в данном звене (вокруг выделенной связи) зависит от молекулярной массы цепи и положения звена в цепи. Но подобный механизм подвижности может быть реализован лишь для конформационных перегруппировок сравнительно коротких цепей с большими энергетическими барьерами внутреннего вращения.

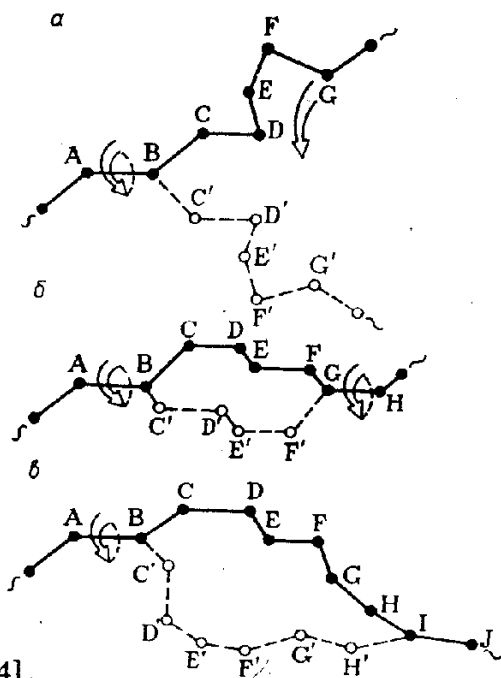
Однако для длинных цепей такие переходы с увлечением хвостов цепи осуществляются за столь большие времена (которые фактически и оценены в упомянутых классических работах!), что они оказываются неконкурентноспособными по сравнению с более быстрыми локальными кооперативными переходами, охватывающими ограниченное число звеньев цепи.

Следует отметить, что в основе всех ныне принятых моделей конформационных перестроек лежит одно общее положение: каждый элементарный перескок происходит так, что в него вовлекается малый участок цепи конечной длины, примыкающий к тому звену, в котором происходит переход через потенциальный энергетический барьер, а хвосты цепи остаются неподвижными*.

* Описанный в литературе гипотетический тип локальных перескоков, при котором длинный хвост цепи перемещается параллельно самому себе, ближе к переходам с увлечением цепи и менее вероятен.

Рис 1.4. Основные типы переходов через потенциальный барьер внутреннего вращения:

а – переход с увлечением хвоста цепи; *б* – двухбарьерный переход кранкшафтного типа; *в* – однобарьерный переход с крутильно-колебательным подстраиванием.



Такие локализованные элементарные перескоки подразделяются на многобарьерные „чисто“ поворотные-изомерные переходы и однобарьерные переходы с колебательным подстраиванием примыкающих участков цепи (рис. 1.4, *б* и *в*). Наиболее простые переходы первого типа описали Шацкий, Бойер и подробно рассмотрены в работах Пеххольда, Блазенбрея, Готлиба и Даринского [46; 52, с. 68, 156; 53, 54].

В этих переходах типа „коленчатого“ вала (кранкшафтные переходы) наличествуют одновременно два (или более) внутренних „поворота“ с полным преодолением энергетических барьеров на обоих концах „элементарной“ кинетической единицы вокруг двух (в простейшем случае параллельных и соосных) связей.

Внутри кинетической единицы в наиболее выгодном случае проворотов не происходит – она вращается как целое. Такая ситуация возможна лишь для специальных конформаций цепи. В более общем случае дискретные перескоки через барьеры на краях кинетической единицы из одного равновесного конформера в другой сопровождаются крутильными колебаниями или возникновением и рассасыванием внутренних напряжений на валентных углах и связях кинетической единицы. Наиболее короткие кранкшафты могут состоять всего из трех связей (трехзвенная единица Шацкого). Кранкшафтные кинетические единицы оказываются очень удобными для описания динамики дискретных решеточных динамических моделей цепи, в которых только такие перескоки оказываются совместимыми с моделью!

Салихов и Готлиб [55] показали, что если рассматривать только геометрические ограничения (связи и валентные углы), то уже участок из 5 связей способен к перестройке при произвольном фиксированном положении и ориентации крайних (0-й и 6-й) связей при наличии одной кооперативной степени свободы. Перестройка такого участка происходит за счет согласованного перераспределения углов внутреннего вращения. Однако при фиксации крайних связей в произвольной конформации переход из начальной, по предположению, устойчивой конформации в дру-

гую может оказаться затрудненным или вовсе невозможным. Так, для *транс*-конформации движение невозможно вовсе. Позже подобный вариант механизма подвижности был изучен Приссом и Гамлицким [56].

Двух- или многобарьерным переходам должна была бы отвечать высокая энергия активации $\sim nU$, где U – энергия активации при переходе через один барьер, n – кратность перехода. Этот результат теории противоречил экспериментальным данным по значениям энергии активации для времен релаксации, полученным методами диэлектрической релаксации, поляризованной люминесценции и др. (см. гл. VI) [14, с. 7].

Указанное обстоятельство побудило ряд исследователей, в частности авторов (еще в 1969–70 гг.), высказать другую гипотезу. Согласно последней возможны кооперативные локальные конформационные перестройки, при которых перескок через барьер происходит при вращении только вокруг одной связи (в „середине“ кинетической единицы), а в примыкающих участках цепи возникает подстраивание за счет накопления крутильных колебаний.

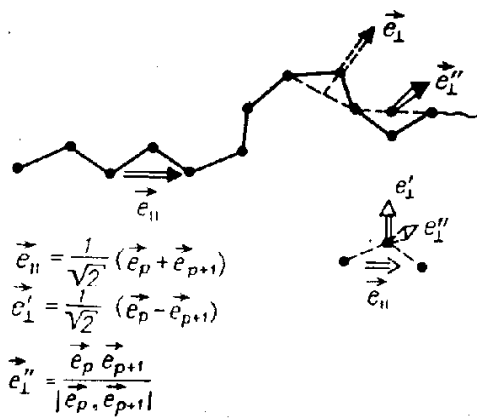
Готлиб и Даринский [46] рассмотрели на более простой модели плоских ротаторов вариант однобарьерного перескока. Были проведены прямые конформационные расчеты барьеров внутреннего вращения в некоторых полимерах [14, с. 20]. Гипотеза о существовании таких однобарьерных переходов в растворах подтверждается рядом экспериментальных методов (см. гл. VI), а также путем прямого моделирования движения на ЭВМ методом БД (см. гл. V) [43–45, 57].

Таким образом, элементарные локальные движения в рассматриваемом классе полимеров могут включать и накопление „релаксационных“ крутильных колебаний, и поворотные-изомерные перескоки, и комбинированные кооперативные перестройки, сочетающие переходы через барьер и крутильные (и валентные) колебания. Минимальные времена движений релаксационного типа для крутильных движений могут быть весьма малыми (вплоть до 10^{-12} с), а для поворотной изомеризации в зависимости от высоты барьера и вязкости растворителя η времена релаксации могут простираться от 10^{-11} до 10^{-8} с для барьеров от $U_0 \approx \approx k_B T$ до $U_0 \approx 10k_B T$, и $\eta \approx 10^{-3}$ Па·с (при $T = 300$ К). (Напомним, что комнатной температуре соответствует $k_B T = U_0 = 2,5$ кДж/моль (0,6 ккал/моль).

Динамические свойства макромолекул обычно рассматриваются в рамках нескольких определенных гипотетических идеальных модельных цепей, приспособленных как к определенному механизму, так и к определенным типам, масштабам движений, к определенной форме или анизотропии молекулярной подвижности.

Штокмайер [51] показал, что в линейной полимерной цепи в силу локальной анизотропии основного скелета цепи следует выделять две основные предельные формы релаксационных процессов, связанных с ориентацией элементов цепи: продольные и поперечные (рис. 1.5). Такое разделение является в значительной мере „интуитивным“ и более строго дается для конкретных моделей или для цепей с определенной микро-

Рис. 15. Единичные векторы продольных \vec{e} и поперечных \vec{e}'_1 релаксационных процессов.



структурой. При интуитивном подходе к продольным процессам следует относить те, при которых заметно изменяется ориентация элементов, направленных вдоль основного скелета (или остова цепи). Напротив, поперечными следует считать релаксационные процессы, при которых изменяется ориентация элементов, нормальных к остову цепи (фиксированных в молекулярной системе отсчета нормально к цепи). Крупномасштабные изгибные движения цепи осуществляются в основном за счет продольных релаксационных процессов. Мелкомасштабные изгибы и кручения происходят как за счет продольных, так и поперечных процессов.

Релаксационные спектры для продольных динамических процессов, связанных с изгибным движением цепи, особенно с его крупномасштабными модами, обладают свойствами, отличающимися от свойств поперечных релаксационных спектров. Форма и наибольшие времена продольных релаксационных спектров оказываются сильно зависящими от молекулярной массы, внутри- и межмакромолекулярных взаимодействий (гидродинамических и объемных) и от термодинамического качества растворителя. В то же время поперечные релаксационные спектры вообще являются узкими, их характерные времена либо вовсе не зависят (или слабо зависят) от крупномасштабных характеристик макромолекул, их параметры определяются в основном локальной динамической и статистической микроструктурой цепи. Соответственно, и наиболее простые динамические модели цепи, адекватно описывающие продольные и поперечные релаксационные спектры, различаются.

Прежде чем рассматривать конкретные динамические модели полимерной цепи, остановимся на описании многочастичного диффузионного уравнения для полимерной цепи в растворе, справедливого для широкого класса динамических моделей.