

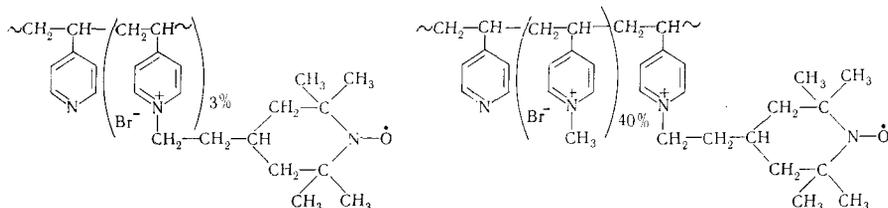
А. И. КОКОРИН, Ю. Э. КИРШ, К. И. ЗАМАРАЕВ,  
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ  
В ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНАХ В СИСТЕМАХ С РАЗЛИЧНОЙ  
РАСТВОРЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ МЕТОДОМ  
ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТОК**

В последнее время для изучения локальных конформационных изменений в синтетических полимерах все шире применяется метод парамагнитных меток (п.м.) (<sup>1-6</sup>). В данной работе сделана попытка использовать этот метод для исследования конформационного поведения синтетических макромолекул в растворе и при осаждении из растворов. В качестве объектов использовали спин-меченый поли-4-винилпиридин (ПВП) и частично алкилированный метилбромидом ПВП (ПВПМ). Для первого полимера применяли растворитель этанол (абс.) и осадители: гептан (перегнанный) и H<sub>2</sub>O (дистиллированная); для второго — растворители: этанол и H<sub>2</sub>O, осадитель — гептан.

Получение фракции ПВП с мол. вес. 45 000 описано в (<sup>7</sup>). Присоединение п.м. к ПВП проводили по реакции с 2,2,6,6-тетраметил-4-бромэтилпиперидин-1-оксидом в среде нитрометана в отсутствие кислорода в течение 20 час при 50° (<sup>5</sup>). Спин-меченый полимер содержал около 3 иминоксильных радикалов на 100 пиридиновых звеньев. Синтез п.м. проводили из 2,2,6,6-тетраметил-4-бромэтилпиперидина солянокислого по методу, описанному в (<sup>8</sup>). Спин-меченый ПВП затем алкилировали метилбромидом в этаноле при 0°. Степень кватернизации пиридиновых звеньев ( $\beta = 40\%$ ) определяли методом я.м.р. в D<sub>2</sub>O.

Строение спин-меченого ПВП и алкилированного метилбромидом ПВП можно представить следующими формулами:



Спектры э.п.р. регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-2. Из спектров определяли значение константы изотропного взаимодействия  $a_0$ , считывали величину времени корреляции  $\tau$

$$\tau = 6,65\Delta H_{(+1)} \{ [I_{(+1)} / I_{(-1)}]^{1/2} - 1 \} \cdot 10^{-10} \quad (1)$$

и параметр  $\varepsilon$

$$\varepsilon = [T_{2(+1)}^{-1} - T_{2(0)}^{-1}] / [T_{2(-1)}^{-1} - T_{2(0)}^{-1}], \quad (2)$$

характеризующий степень анизотропности вращательного движения п.м. (<sup>9, 10</sup>). Здесь  $T_{2(0, \pm 1)}^{-1}$ ,  $I_{(\pm 1)}$  и  $\Delta H_{(+1)}$  — время поперечной спиновой релаксации, интенсивность и ширина соответствующих компонент сверхтонкой структуры спектра э.п.р. иминоксильного радикала. В случае

$\tau > 10^{-9}$  сек. при его определении мы учитывали поправку по графикам работы (9).

Следует заметить, что для простоты расчета  $\tau$  мы не учитывали изменения числового коэффициента в уравнении (1), связанного с изменением параметров  $g$ -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия при вариации состава растворителя, однако проведенные оценки показали, что при

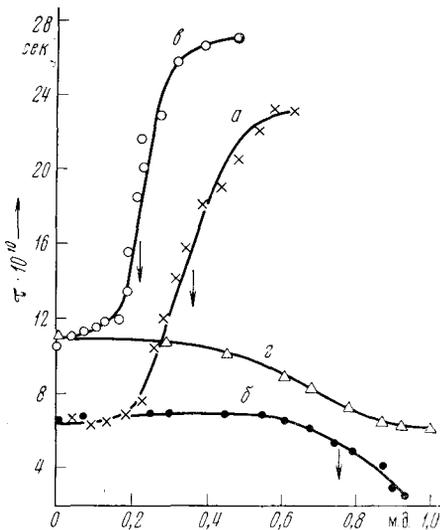


Рис. 1

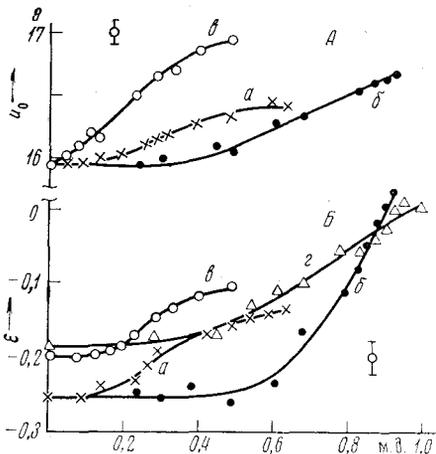


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времени корреляции  $\tau$  метки от количества второго компонента в бинарных системах,  $t = 25^\circ \text{C}$ :  $a$  — ПВП в системе этанол — гептан,  $б$  — ПВП в системе этанол —  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $в$  — ПВПМ в системе этанол — гептан,  $г$  — ПВПМ в системе этанол —  $\text{H}_2\text{O}$ . Стрелка указывает на осаждение полимера

Рис. 2. Зависимость константы изотропного взаимодействия метки  $a_0$  (А) и параметра анизотропии вращательного движения  $\epsilon$  (Б) от количества второго компонента в бинарных системах для спин-меченых ПВП и ПВПМ. Обозначения те же, что на рис. 1

этом ошибка в определении  $\tau$  не превышает  $\pm 10\%$ . Термостатирование осуществляли с точностью  $\pm 0,5^\circ$ .

Спектры э.п.р. спин-меченых полимеров свидетельствуют о значительной заторможенности и анизотропности вращения меток, степень которых существенно зависит от характера растворителя.

1. Спин-меченый ПВП. На рис. 1 представлены графики зависимости  $\tau$  от состава смеси растворителя и осадителя. При добавлении гептана (осадителя) к спиртовому раствору спин-меченого ПВП наблюдается ярко выраженное изменение структуры макромолекулы, связанное с уменьшением ее объема. Отражением этого служит замедление вращения метки, зависимость которого от мольной доли осадителя имеет S-образный вид (рис. 1а).

Интересно отметить, что, даже выпав в осадок, полимерная молекула продолжает сжиматься, пока не достигнет минимально возможного для нее объема (выход  $\tau$  на плато). Дальнейшее добавление осадителя не изменяет вращения метки. При этом степень анизотропности вращения метки  $\epsilon$  в данной системе велика и меняется сравнительно слабо (рис. 2). Таким образом, характер вращения иминоксильной метки должен описываться в рамках модели анизотропного тензора вращательной диффузии (10).

Сравнительно короткое предельное  $\tau = 2,3 \cdot 10^{-9}$  сек. в присутствии осадителя, а также небольшое увеличение параметра  $\epsilon$  при добавлении гептана свидетельствуют о довольно рыхлой упаковке макромолекул в осадке,

содержащем большое количество как растворителя, так и осадителя. Исследуемый полимер построен из пиридиновых звеньев, способных удерживать молекулы спирта благодаря образованию с ними водородных связей. На присутствие молекул этанола в осаждающихся клубках указывает величина константы изотропного взаимодействия  $a_0 = 16,4$  э, характерная для комплексов радикала со спиртами<sup>(11)</sup>.

Обращает на себя внимание монотонное изменение  $a_0$  (рис. 2) по мере добавления осадителя, обусловленное, по-видимому, изменением свойств среды около N — O-фрагмента метки.

Принципиально иной характер изменения молекулярной подвижности в зоне метки наблюдается для ПВП при добавлении в качестве осадителя воды (рис. 1б). По мере увеличения мольной доли  $H_2O$  в смеси с этанолом  $\tau$  метки остается практически неизменной вплоть до 0,5 м.д., затем  $\tau$  начинает уменьшаться, т. е. подвижность метки возрастает. Из этого следует, что для одного и того же ПВП и растворителя имеется противоположная зависимость  $\tau$  от мольной доли различных осадителей: гептана и  $H_2O$ . Уменьшение  $\tau$  метки сопровождается значительным увеличением параметра  $\epsilon$  от  $-0,25$  до 0 и небольшим ростом константы  $a_0$  (рис. 1б, 2б), причем эти изменения происходят по мере увеличения мольной доли  $H_2O$  в полимере, выпавшем в осадок.

Необходимо подчеркнуть, что при осаждении ПВП водой, так же как и гептаном, осадок является очень рыхлым и содержит большое количество осадителя. Об этом свидетельствует короткое время  $\tau$ . Однако отличительной особенностью систем, содержащих  $H_2O$ , служат практически изотропное вращение метки в осадке (рис. 2б) и значительно более слабая ее заторможенность (рис. 1б), чем при осаждении гептаном.

2. Спин-меченый ПВП, алкилированный метилбромидом ( $\beta = 40\%$ ). Аналогичные исследования были проведены с частично квартернизованным метилбромидом ПВП (ПВПМ).

Обращает на себя внимание более резкое изменение  $\tau$  в этом полимере при разбавлении этанола (растворитель) гептаном (осадитель) (в интервале от 0,2 до 0,3 м.д. гептана) по сравнению с ПВП (изменение  $\tau$  в интервале от 0,2 до 0,5 м.д. гептана). Такое поведение метки в ПВПМ, содержащем значительное количество заряженных звеньев, обусловлено тем, что гептан оказывается для него более сильным осадителем, чем для ПВП. Поэтому добавление гептана сопровождается более резким уплотнением молекулярных клубков и ассоциатов и торможением молекулярного движения. Изменение параметра  $\epsilon$  метки в ПВПМ имеет характер, сходный с изменением их в ПВП (рис. 2).

При добавлении к раствору ПВПМ в спирте воды, являющейся хорошим растворителем для ПВПМ, наблюдается некоторое уменьшение  $\tau$  и увеличение параметров  $\epsilon$  и  $a_0$ . Эти явления, по-видимому, связаны с гидрофильностью молекулы ПВПМ, постепенно разбухающей с увеличением мольной доли  $H_2O$ . При сопоставлении поведения метки в ПВП и ПВПМ в водно-спиртовых смесях особенно привлекает внимание тот факт, что и в осадке (ПВП), и в растворенном полимере (ПВПМ) характер изменений параметров движения меток при добавлении  $H_2O$  идентичен. Этот результат можно понять, приняв во внимание, что метка присоединяется к полимеру по реакции бромэтильной группы иминоксильного радикала с пиридиновым звеном. При этом образуется пиридиновый ион и противоион  $Br^-$ , которые могут сильно сорбировать воду. Последнее, по-видимому, приведет к тому, что  $H_2O$ , являющаяся осадителем для всей макромолекулы, накапливается около указанных групп, влияя на конформационное состояние ближайших участков цепи, что проявляется в высокой подвижности п.м.

Различные состояния метки в указанных полимерах в зависимости от состава раствора характеризуют также температурные зависимости параметра  $\tau$ , из которых можно оценить значения энтальпии  $\Delta H_{эфф}$  и энтропии  $\Delta S_{эфф}$  вращательной диффузии радикала (табл. 1). По-видимому,  $\Delta H_{эфф}$

и  $\Delta S_{эфф}$  зависят от теплового движения соседних с меткой участков макромолекулы и молекул растворителя (<sup>12</sup>). Значения  $\Delta H_{эфф}$  от 4 до 6 ккал/моль характеризуют, видимо, фрагменты с рыхлой структурой, легко изменяющейся при повышении  $t$ , в то время как значения  $\Delta H_{эфф} \approx 2,5$  ккал/моль,

Таблица 1

Полимер	Состав раствора	Интервал т-ры, °С	$\Delta H_{эфф}$ , ккал/моль	$\Delta S_{эфф}$ , э. е.
ПВП	Этанол	5÷61	4,7	58
»	0,52 м. д. гептана	5÷45	2,4	48
ПВПМ	Этанол	19÷65	5,1	58,5
»	0,43 м. д. гептана	19÷65	2,5	48
»	0,93 м. д. H <sub>2</sub> O	5÷65	6,3	63

близкие к значению энтальпии вращательной диффузии иминоксильного радикала в растворе (<sup>13</sup>), характеризуют осажденные макромолекулы, имеющие более жесткую структуру.

Таким образом, на основании приведенных данных можно заключить, что жидкости с различной растворяющей способностью по отношению к макромолекуле могут формировать микрообласти в осадке полимера с сильно различающимися подвижностями звеньев. Кроме этого, представляется интересным также тот факт, что в агрегатах (осадке, геле) полимеров, в которых подвижность основной массы звеньев макромолекулы ограничена, могут реализоваться участки с высокой подвижностью из-за специфического взаимодействия некоторых звеньев с растворителем.

Авторы выражают глубокую признательность Л. Н. Яхонтову за предоставление 4-(бромэтил)-2,2,6,6-тетраметилпиперидина, а также В. П. Панову и Г. М. Луковкину за полезное обсуждение работы.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
13 VII 1972

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> I. D. Ingham, In: Reviews in Macromolecular Chemistry, 1969. <sup>2</sup> G. P. Ribold, J. Polym. Sci., A-1, 1203, 1537 (1969). <sup>3</sup> В. Б. Стрюков, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., Б7, 493 (1967). <sup>4</sup> В. Б. Стрюков, ДАН, 179, 33 (1968). <sup>5</sup> Ю. Э. Кирш, С. Г. Стародубцев и др., ДАН, 196, 1357 (1970). <sup>6</sup> A. T. Bullock, J. H. Butterworth, G. G. Cameron, Europ. Polym. J., 7, 775 (1971). <sup>7</sup> Ю. Э. Кирш, С. К. Плужнов и др., Высокомолек. соед., А12, 186 (1970). <sup>8</sup> Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, М., 1970. <sup>9</sup> A. N. Kuznetsov, A. M. Wasserman et al., Chem. Phys. Letters, 12, 103 (1971). <sup>10</sup> А. М. Вассерман, А. Н. Кузнецов и др., ЖСХ, 12, 609 (1971). <sup>11</sup> А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, ЖСХ, 6, 32 (1965). <sup>12</sup> А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., А10, 1930 (1968). <sup>13</sup> А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., А23, 1647 (1971).