

Ю. Б. ГРЕБЕНЩИКОВ, В. И. ИРЖАК, Л. И. КУЗУБ, П. П. КУШ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНЫХ МЕТОК

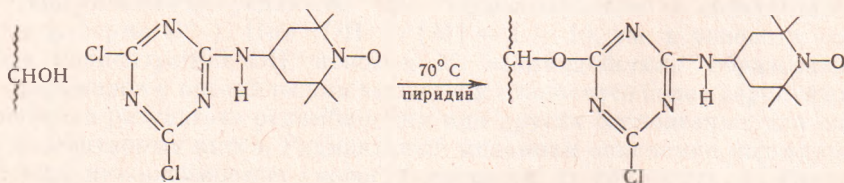
Известно, что в разбавленных растворах макромолекулярная цепь представляет собой свернутый клубок, размеры которого зависят от природы растворителя. При θ -условиях, когда энергии взаимодействия сегментов полимерной цепи между собой и с растворителем равны, цепь представляет собой «статистический» клубок, т. е. конформация цепи описывается статистикой свободно-сочлененной цепи. Можно ожидать, что в концентрированных растворах и блоке полимеров полимерная цепь имеет такую же конформацию, как и в θ -растворителе, поскольку полимерная среда в энергетическом аспекте не отличается от сегментов данной цепи. Это означает, что концентрированное состояние представляет собой систему перепутанных цепей или структуры, состоящие в основном из сегментов, принадлежащих различным цепям.

В последнее время, однако, появились экспериментальные результаты (¹⁻³), которые для своего объяснения потребовали привлечения иной модели строения полимерной системы, так называемой ячеистой (²): полимерные цепи свернуты в значительно большей степени, чем в θ -растворителе, так что в каждом данном элементе объема или структуре концентрация сегментов, принадлежащих одной и той же цепи, существенно превышает концентрацию сегментов, принадлежащих различным цепям.

Нами сделана попытка подойти к решению вопроса о конформации полимерной цепи с помощью метода парамагнитных меток (п.м.), применимость которого для исследования конформационных изменений в полимерах была продемонстрирована ранее (^{4, 5}).

В настоящей работе метод п.м. использован для изучения локальных структурных изменений в макромолекулах поливинилбутираля (ПВБ) в спиртовых растворах в зависимости от состава и концентрации полимера, молекулярный вес которого M составлял $5 \cdot 10^5$, степень ацеталирования $\sim 50\%$.

Парамагнитную метку, 2,2,6,6-тетраметил-4-дихлортриазинпиперидин-1-оксим (I) пришивали к полимерной цепи по реакции при 70° в ра-



створе диоксана в присутствии пиридина в качестве катализатора. Спин-меченый полимер трижды переосаждали гептаном и сушили в вакууме; после обработки полимер содержал 14 меток на цепь. Спектры э.п.р. регистрировали на спектрометре ЭПР-2. Для определения концентрации радикалов в меченом полимере использовали в качестве стандарта раствор

2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксильного радикала в водно-глицериновой смеси, а для оценки расстояний в случае спин-меченого ПВБ — спиртовые растворы радикала (I).

Ранее было показано, что метод двойных п.м. позволяет приближенно оценивать расстояния между парамагнитными центрами на биологических макромолекулах (6, 7). В дальнейшем этот метод был развит в работах (8, 9).

Расстояние между взаимодействующими парамагнитными центрами можно определить, используя эмпирический параметр d_1/d_0 , который представляет собой отношение суммарной интенсивности d_1 крайних компонент спектра к интенсивности центральной компоненты d_0 (рис. 1). Параметр d_1/d_0 характеризует величину диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными центрами, т. е. среднее расстояние между ними (9).

В настоящей работе изучалась зависимость параметра d_1/d_0 от среднего расстояния между парамагнитными центрами в застеклованном растворе при температуре жидкого азота: а) в этиловом спирте, б) в спиртовом растворе немеченого ПВБ (табл. 1) и в) в растворе спин-меченого ПВБ (табл. 2).

Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что в диапазоне концентраций радикала (I) $2,5 \cdot 10^{-4} - 6,3 \cdot 10^{-5}$ мол/л отношение d_1/d_0 сохраняет постоянное значение в пределах ошибки эксперимента. На величину этого отношения добавки немеченого ПВБ влияния не оказывают. Таким образом, среднее значение отношения d_1/d_0 , равное 0,46, может быть принято за меру невзаимодействующего радикала: в этом случае радикалы расположены на расстояниях, когда диполь-дипольное взаимодействие практически отсутствует.

Таблица 1

Зависимость параметра d_1/d_0 от концентрации радикала I и добавок немеченого ПВБ

$[R] \cdot 10^4$, мол/л	Количество ПВБ, мг	Объем образ- ца, мл	d_1/d_0	$\bar{r}$, Å
2,5	—	0,1	0,46	240
2,5	6,7	0,1	0,46	230
1,87	6,7	0,1	0,47	250
1,25	6,7	0,1	0,46	300
0,62	6,7	0,1	0,46	400

Таблица 2

Зависимость параметра d_1/d_0 от концентрации меченого ПВБ при постоянной общей концентрации полимера

Количество ПВБ, мг		Объем образца, мл	$[R] \cdot 10^4$, мол/л	d_1/d_0
мече- ного	немече- ного			
2,5	7,5	0,3	1,67	0,50
5,0	5,0	0,3	3,35	0,50
7,5	2,5	0,3	5,00	0,50
10,0	—	0,3	6,67	0,50

Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что радикалы, пришитые к полимерной цепи, взаимодействуют друг с другом, величина d_1/d_0 равна 0,50, причем среднее расстояние между метками не зависит от их концентрации и существенно меньше того, которое наблюдается в растворе не пришитых к полимерной цепи радикалов (табл. 1). Это может означать только одно: п.м. сконцентрированы в локальных областях, соответствующих, по-видимому, локальной концентрации сегментов, принадлежащих одной и той же цепи, и расстояние между ними, согласно данным работы (9), не превышает ~ 50 Å.

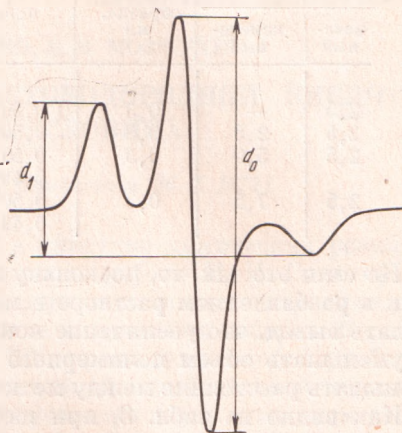


Рис. 1. Спектр э.п.р. иминоксильного радикала в твердой матрице, температура -196°C

Таблица 3

Зависимость параметра d_1/d_0 спектров э.п.р. от общей концентрации полимера

Количество ПВБ, мг		Объем образца, мл	d_1/d_0	Количество ПВБ, мг		Объем образца, мл	d_1/d_0
меченый	немеченый			меченый	немеченый		
2,5	—	0,3	0,50	2,5	10,0	0,3	0,49
2,5	2,5	0,3	0,50				
2,5	5,0	0,3	0,50	2,5	15,0	0,3	0,50
			0,49				0,49
2,5	7,5	0,3	0,50	2,5	20,0	0,3	0,49
			0,49				0,49

Но если это так, то, поскольку концентрация сегментов одной и той же цепи в разбавленном растворе в месте локализации клубка низка, следует сделать вывод, что увеличение концентрации полимера должно закономерно уменьшать объем полимерного клубка и, в случае меченого полимера, уменьшать расстояние между метками.

Как видно из табл. 3, при изменении общей концентрации полимера от 0,83 до 7,5% параметр d_1/d_0 практически остается постоянным.

Полученные данные свидетельствуют о том, что поливинилбутиральные цепи находятся, по-видимому, в сильно свернутом состоянии, так что размеры клубка в концентрированной системе существенно меньше его размеров в разбавленном растворе в θ -растворителе.

Тот факт, что при исследовании вязкости растворов ПВБ не обнаружено никаких аномалий (⁷), позволяет предположить, что «ячеистая» модель структуры полимера, по-видимому, может служить основой для построения теории вязко-упругих свойств полимерных растворов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопан, ДАН, 201, 1382 (1971).
² В. Vollmert, H. Stutz, Angew. Makromolek. Chem., 20, 71 (1971). ³ H. Wesslau, Angew. Makromolek. Chem., 1, 56 (1967). ⁴ Ю. Э. Кирш, С. Г. Стародубцев и др., ДАН, 194, 1357 (1970). ⁵ А. А. Бучаченко, Докторская диссертация, М., 1968. ⁶ Г. И. Лихтенштейн, П. Х. Бободжанов, Биофизика, 13, 757 (1968). ⁷ Г. И. Лихтенштейн, Мол. биол., 2, 234 (1968). ⁸ А. В. Кушков, Г. И. Лихтенштейн и др., Биофизика, 17, 42 (1972). ⁹ А. И. Кокорин, К. И. Замаараев и др., Биофизика, 17, 34 (1972). ¹⁰ В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопан, ДАН, 198, 626 (1971).