

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1975

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64+541.515

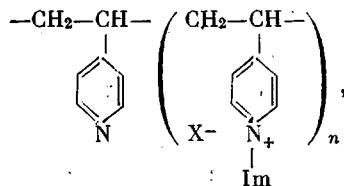
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗВЕНЬЕВ В МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКАХ МЕТОДОМ СПИНОВЫХ МЕТОК

А. И. Конорин, Ю. Э. Кирш, К. И. Замараев

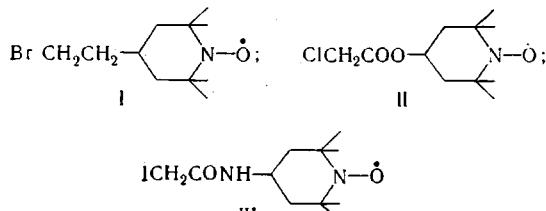
Предложен метод определения локальной концентрации звеньев и объема макромолекулярных клубков в застеклованных растворах, основанный на измерении величины диполь-дипольного взаимодействия между иминоксильными спиновыми метками, присоединенными к полимеру. Метод проверен на ряду производных поли-4-винилпиридина. Проведен анализ возможных ошибок измерения.

В предыдущих работах нами было показано различие в механизмах комплексообразования ионов Cu^{2+} с низкомолекулярным (4-этилпиридин) и полимерным (частично кватернизированным поли-4-винилпиридин (ПВП)) лигандами в водных и водно-спиртовых растворах [1, 2]. Особенность реакции комплексообразования в случае ПВП состояла в преимущественном образовании тетрапиридинатного комплекса $\text{Cu}(\text{Py})_4$ при любых соотношениях полимера и меди. Своеобразие этого процесса в отличие от низкомолекулярного аналога было объяснено высокой локальной концентрацией пиридиновых групп в объеме макромолекулярного клубка [1]. Дальнейшее изучение особенностей взаимодействия ионов металлов с полимерными лигандами требует непосредственного измерения этой величины.

Настоящая работа посвящена определению размеров макромолекулярного клубка ряда производных ПВП, а также локальных концентраций звеньев в объеме полимера. Для решения поставленной задачи были использованы спин-меченные производные ПВП следующего строения:

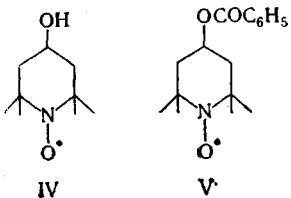


где n — число алкилированных пиридиновых звеньев в одной макромолекуле, X^- — галоидный ион, а Im — соответствующая иминоксильная спиновая метка



Метки присоединяли к ПВП определенного молекулярного веса по реакции без затрагивания неспаренного электрона [3, 4]. Свободную метку удаляли многократным осаждением полимера из раствора, а степень кватернизации пиридиновых групп определяли методом ПМР в D_2O [5]. В качестве растворителя использовали этанол, хорошо стекающийся при 77°K . Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-2 ИХФ. Чтобы исключить взаимодействие между метками, присоединенными к разным молекулам ПВП, концентрация ПВП в растворе не превышала 10^{-4} моль/л.

Известно [6, 7], что увеличение концентрации парамагнитных частиц в твердом растворе приводит к уширению линий их спектров ЭПР, а также к возрастанию второго центрального момента спектров M_2 . Изучение застеклованных при 77°К растворов иминоксильных радикалов



в этаноле, толуоле и 50%-ной водно-глицериновой матрице показало, что к изменению концентрации радикалов весьма чувствителен характерный параметр их спектров ЭПР d_1/d (рис. 1, a), равный величине отношению суммарной интенсивности

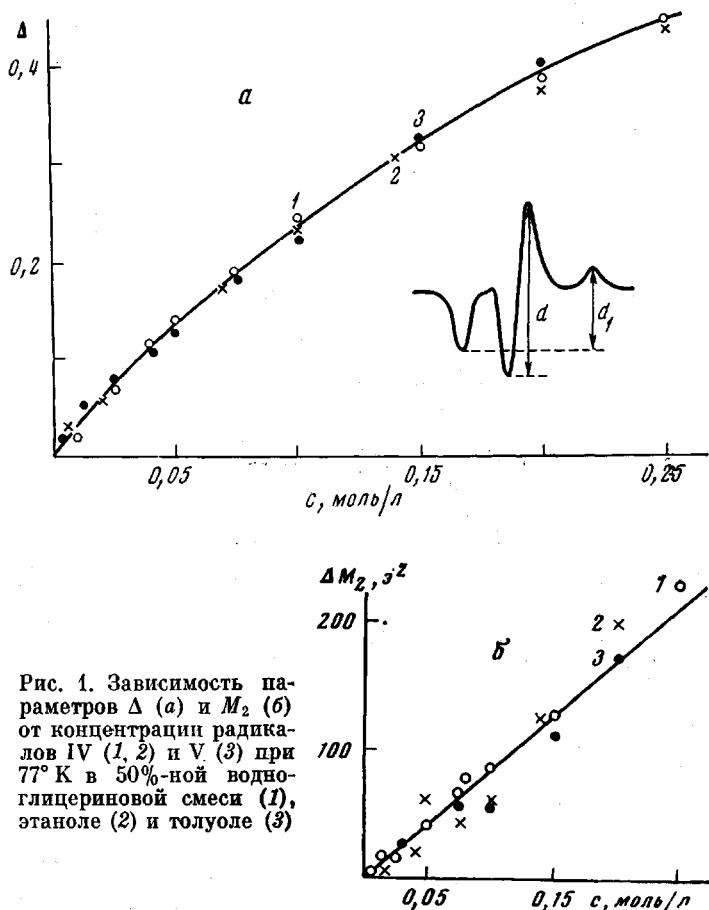


Рис. 1. Зависимость параметров Δ (а) и M_2 (б) от концентрации радикалов IV (1, 2) и V (3) при 77°К в 50%-ной водно-глицериновой смеси (1), этаноле (2) и толуоле (3)

крайних компонент спектра к интенсивности центральной компоненты, который может быть измерен с высокой точностью [8].

Ранее была получена эмпирическая зависимость параметра $\Delta = d_1/d - (d_1/d)_0$ (рис. 1, а), с помощью которой удобно определять локальную концентрацию $c_{\text{л}}$ радикалов в твердом растворе [9]. Величина $(d_1/d)_0$ постоянна для всех радикалов с одинаковой конфигурацией пиперидинового кольца и зависит лишь от природы растворителя. Для этанола $(d_1/d)_0 = 0,48$ [9].

Кроме того, из полученных спектров ЭПР были вычислены значения M_2 , точность которых составляла $\pm 8\%$. Зависимость M_2 от концентрации радикалов IV и V (рис. 1, б) линейна (в данном диапазоне концентраций) и может быть представлена уравнением

$$M_2 = M_2(0) + Bc_{\text{л}}, \quad (1)$$

где для каждого растворителя параметры B и $M_2(0)$ постоянны и равны 1000 ± 280 и 340 ± 7 соответственно в случае этанола [9].

На рис. 2 приведены спектры ЭПР застеклованных растворов спин-меченых полимеров. Значения локальных концентраций спин-меток в объеме макромолекулы определены двумя независимыми способами: из параметра d_1/d с точностью $\pm 0,01$ и из значения M_2 с помощью соотношения (1) (табл. 1).

Значения локальной концентрации меток, полученные обоими способами, весьма близки. Более надежной следует, видимо, считать величину $c_{\text{л}}$, полученную из параметра d_1/d , так как относительная интенсивность компонент спектра измеряется с большей точностью, чем M_2 [9].

Из величины характеристической вязкости частично алкилированных ПВП, близкой к $[\eta]$ гибкоцепных макромолекул исходного ПВП, следует, что в растворе они имеют, по-видимому, форму клубка. Теперь из известной величины $c_{\text{л}}$ без каких-либо предположений о форме макромолекулярного клубка ПВП в растворе могут быть рассчитаны некоторые важные характеристики: средний объем полимерного клубка V , средняя концентрация неалкилированных пиридиновых групп \bar{c}_N (значение которой необходимо для расчета термодинамических характеристик комплексообразования ПВП с ионами металлов) в объеме макромолекулы, ее эффективный удельный вес в растворе ρ , среднее расстояние между пиридиновыми группами \bar{r} , а если представить полимерный клубок в виде сферы, то и эффективный радиус макромолекулы $R_{\text{эф}}$.

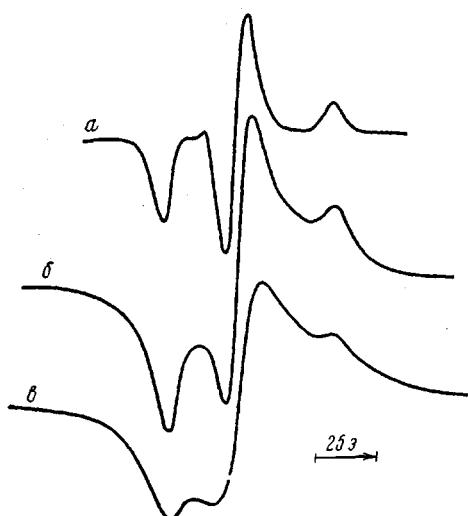


Рис. 2. Спектры ЭПР застеклованных растворов спин-меченых ПВП со степенями алкилирования 2 (a), 25 (b) и 35% (c) в этаноле при 77°К

среднее расстояние между пиридиновыми группами \bar{r} , а если представить полимерный клубок в виде сферы, то и эффективный радиус макромолекулы $R_{\text{эф}}$

$$V = \frac{n}{c_{\text{л}}}, \quad R_{\text{эф}} = \left(\frac{3n}{4\pi c_{\text{л}}} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

$$\bar{c}_N = \frac{N-n}{n} c_{\text{л}}, \quad \rho = \frac{M}{V}$$

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Полученное высокое значение \bar{c}_N подтверждает теоретические оценки, сделанные Тенфордом [10]. Малая величина ρ указывает на то, что даже при 77°К в застекленной этанольной матрице ПВП является рыхлой структурой, т. е. растворитель не вытесняется из объема полимера при стеклование. Отметим, что при определении V , \bar{c}_N , ρ и \bar{r} нами не были использованы какие-либо предположения о форме макромолекулярного клубка, которые неизбежны при измерении аналогичных параметров другими методами (вискозиметрия, светорассеяние и т. д.). Возможная ошибка измерения при этом обусловливается точностью измерения всего двух параметров: n и $c_{\text{л}}$.

Таблица 1

Локальные концентрации спиновых меток в объеме макромолекул ПВП

Степень алкилирования, %	Метка	$M \cdot 10^{-3}$	Общее число винилпиридиновых звеньев в цепи N	Число меток в одной макромолекуле n	d_1/d	$M_2, \text{ э}^2$	$c_{\text{л}}, \text{ моль/л}$	
							из d_1/d	из M_2
2	I	47	430	9	0,485	—	—	—
10	I	47	380	38	0,555	356 ± 8	0,025	$0,016 \pm 0,008$
25	II	65	430	107	0,77	465 ± 15	0,130	$0,12 \pm 0,02$
35	III	48	270	95	0,82	570 ± 43	0,170	$0,23 \pm 0,05$

Таблица 2

Некоторые характеристики макромолекул
спин-меченых ПВП

Степень алкилирования, %	$\bar{V} \cdot 10^{-5}, \text{ \AA}^3$	$\bar{c}_N, \text{ моль/л}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$R_{\text{эфф}}, \text{ \AA}$
10	25	0,23	0,033	84
25	13	0,41	0,083	68
35	9,2	0,32	0,087	60

Представленные данные позволяют, по-видимому, сделать вывод о возможности использования предлагаемого метода определения локальных концентраций звеньев в растворах макромолекул для количественного решения вопросов пространственной организации синтетических полимеров.

Авторы выражают благодарность С. Г. Стародубцеву за предоставление образца ПВП со степенью алкилирования 10% и В. Н. Пармону за полезное обсуждение работы.

Институт химической физики АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кокорин, Н. А. Венгерова, Ю. Э. Кириш, К. И. Замараев, Докл. АН СССР, 202, 597, 1972.
2. Ю. Э. Кириш, В. Я. Ковнер, А. И. Кокорин, К. И. Замараев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 212, 138, 1973.
3. Ю. Э. Кириш, С. Г. Стародубцев, Ю. Б. Гребенщиков, Г. И. Лихтенштейн, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 196, 1357, 1970.
4. А. И. Кокорин, Ю. Э. Кириш, К. И. Замараев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 208, 1391, 1973.
5. Г. М. Луковкин, Диссертация, 1974.
6. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов, «Химия», 1972.
8. А. И. Кокорин, К. И. Замараев, Г. Л. Григорян, В. П. Иванов, Э. Г. Розанцев, Биофизика, 17, 34, 1972.
9. А. И. Кокорин, Диссертация, 1973.
10. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.

УДК 541.64:543.422.4:532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ИК-СПЕКТРОВ

В. В. Лаврентьев, В. Я. Попов, Р. М. Васенин

Разработана методика исследования диффузии низкомолекулярных веществ в граничных слоях полимерных пленок методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения ИК-спектров. Метод позволяет по спектральным характеристикам определять кинетику изменения концентрации диффундирующего вещества в приповерхностном слое в зависимости от состояния последнего. В качестве иллюстрации представлены результаты исследования диффузии ацетона в полизобутилен. Показано, что при повторной диффузии ацетона процесс идет медленнее. Рассмотрены возможности метода в исследованиях диффузионных процессов.

Важность изучения структуры и свойств тонких полимерных пленок и поверхностных или граничных слоев стимулирует развитие специальных физических методов их исследования. Одним из таких методов является метод многократного нару-