

УДК 541.64:539.199:543.422.27

**ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
И ЛОКАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ЗВЕНЬЕВ
ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА В РАСТВОРЕ
МЕТОДОМ СПИНОВОЙ МЕТКИ**

Вассерман А. М., Александрова Т. А., Кирш Ю. Э.

Из температурных зависимостей ширин линий ЭПР 1%-ных растворов спин-меченого поли-4-винилпиродина в этаноле определены дипольные и обменные вклады во внутримолекулярное концентрационное уширение, рассчитаны локальные плотности звеньев и локальные коэффициенты поступательной диффузии. Локальные плотности звеньев равны 0,2–0,4 моль/л и в отличие от средних слабо зависят от молекуллярной массы полимера. Локальная вращательная и поступательная подвижность спиновых меток не зависит от ММ полимера при $M \geq 5 \cdot 10^4$ и в ~10–20 раз меньше подвижности спинового зонда в том же растворителе.

Внутримолекулярная подвижность и локальная плотность звеньев являются важнейшими характеристиками, определяющими молекулярную динамику и структуру растворов полимеров [1–3]. Эти характеристики позволяют изучать метод спиновых меток. Вращательная подвижность исследуется при небольшом содержании меток на полимерной цепи [4]. Локальную концентрацию и поступательную подвижность звеньев можно определить, разделив дипольный и обменный вклад в ширину линий ЭПР растворов спин-меченых полимеров с большим содержанием меток. Из дипольного вклада определяется локальная концентрация, т. е. плотность звеньев в небольшом объеме вблизи звена, содержащего метку, из обменного — константа скорости внутримолекулярных столкновений звеньев и коэффициенты их локальной поступательной диффузии, т. е. параметры, характеризующие динамику макромолекулы.

В настоящей работе исследуется локальная плотность, вращательная и трансляционная внутримолекулярная подвижность звеньев в разбавленных растворах поли-4-винилпиродина (ПВП).

Разделение дипольных и обменных вкладов в ширины линий ЭПР спин-меченых полимеров. При большой концентрации радикалов с шириной линии ЭПР определяется дипольными и обменными взаимодействиями неспаренных электронов и записывается в виде [5]

$$\Delta H = \Delta H_0 + Kc = \Delta H_0 + \delta H, \quad (1)$$

где ΔH_0 — постоянный, не зависящий от концентрации вклад в ширину линии, δH — концентрационное уширение, $K = K_{\text{дип}} + K_{\text{обм}}$ — коэффициент уширения, состоящий из дипольной ($K_{\text{дип}}$) и обменной ($K_{\text{обм}}$) частей.

Для разделения дипольных и обменных вкладов в уширение необходимо использовать зависимость ширины линии от температуры или вязкости [5]. При низких температурах (или больших вязкостях) концентрационное уширение обусловлено в основном диполь-дипольным взаимодействием. Оно определяется характером распределения и локальной концентрацией радикалов, не зависит от температуры и вязкости. Для про-

стейшего нитроксильного радикала — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила — это условие выполняется при коэффициентах поступательной диффузии $D_{\text{п}} \leq 1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ [6].

Локальные концентрации $c_{\text{лок}}$ можно определить из дипольного уширения по соотношению

$$\delta H_{\text{дип}} = c_{\text{лок}} K_{\text{дип}}, \quad (2)$$

где $K_{\text{дип}} = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-20} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3$ [5, 6].

При высоких температурах (или малых вязкостях) концентрационное уширение обусловлено в основном обменным взаимодействием в короткоживущих радикальных парах при встречах радикалов. Этот вклад преобладает при $D_{\text{п}} \geq 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Константа скорости спинового обмена K_e связана с обменным уширением $\delta H_{\text{обм}}$ соотношением

$$\delta H_{\text{обм}} = \frac{2K_e c}{\sqrt{3} \gamma} = \frac{32\pi}{\sqrt{3} \gamma} p f r D_{\text{п}} c \quad (3)$$

Здесь $\gamma = 1,76 \cdot 10^7$ — гиromагнитное отношение для электрона, $K_e = pfK_d$, $K_d = 16\pi r D_{\text{п}}$ — диффузионная константа скорости двойных столкновений, $r \approx 1 \text{ \AA}$ — эффективный радиус спинового обмена, p — средняя эффективность одного столкновения, f — стерический фактор (для нитроксильных радикалов $pf \approx 1$).

При анализе спинового обмена меток, ковалентно связанных с полимерной цепью, уравнение (3) следует модифицировать. Необходимо учесть, что вероятность столкновений с данным звеном звеньев, далеко удаленных по цепи, значительно меньше, чем для близлежащих звеньев.

В работе [3] рассмотрена теоретическая схема столкновений для любой пары звеньев в статистически свернутом клубке и на примере внутримолекулярного тушения флуоресценции показано, что полное число столкновений z меток с соседними метками определяется соотношением

$$z = 16\pi r D_{\text{п(лок)}} c_{\text{лок}}, \quad (3a)$$

где $D_{\text{п(лок)}}$ — коэффициент локальной поступательной диффузии меток. Комбинируя уравнения (3) и (3a) имеем

$$\delta H_{\text{обм}} = \frac{32\pi}{\sqrt{3} \gamma} p f r D_{\text{п(лок)}} c_{\text{лок}} \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что основной вклад во внутримолекулярное обменное уширение дают столкновения близлежащих спиновых меток. Это означает, что обменное уширение определяется не средней (в объеме полимерного клубка), а локальной концентрацией меток.

Таким образом, из дипольного уширения линий ЭПР раствора спин-меченого полимера (при низких температурах или высоких вязкостях) по уравнению (2) можно найти локальную концентрацию меток, которая связана с локальной плотностью звеньев $\rho_{\text{лок}}$ соотношением

$$\rho_{\text{лок}} = (100/\beta) \cdot c_{\text{лок}}, \quad (5)$$

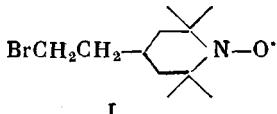
где β — содержание спиновых меток на полимерной цепи (мол. %).

Следует подчеркнуть, что локальные концентрации меток и звеньев, определенные в настоящей работе, соответствуют элементарному объему вблизи спиновой метки диаметром $\sim 30 \text{ \AA}$; этот объем определяется расстоянием между радикалами, при котором диполь-дипольное взаимодействие дает заметный вклад в спектры ЭПР.

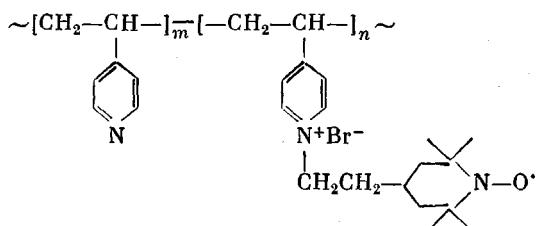
Используя значение $c_{\text{лок}}$, определенное из дипольного уширения при низкой температуре, из обменного уширения (при высокой температуре) по уравнению (4) можно найти константу скорости внутримолекулярных столкновений меток и значения $D_{\text{п(лок)}}$.

В промежуточной области молекулярных подвижностей (при $1 \cdot 10^{-7} \leq D_n \leq 5 \cdot 10^{-6}$ см²/сек) вклады дипольных и обменных взаимодействий в концентрационное уширение соизмеримы. При исследовании локальной поступательной подвижности спиновых меток в этой области необходимо использовать значение $c_{лок}$, определенное при низких температурах, и из концентрационного уширения рассчитать параметр $\delta H/c$. Значение $D_{n(лок)}$ меток можно найти по приведенной в работе [6] зависимости параметра $\delta H/c$ от коэффициента поступательной диффузии нитроксильного радикала — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила.

Исследовали фракции ПВП с $M=1,5 \cdot 10^4$, $5 \cdot 10^4$ и $25 \cdot 10^4$. Спиновую метку — стабильный нитроксильный радикал I



вводили в полимер по методике, описанной в работе [7]. Строение спин-меченого полимера приведено ниже



Содержание меток на полимерной цепи (β) составляло 0,25; 0,5; 1,0; 10 и 20 мол.%. Содержание меток определяли, сравнивая спектры ЭПР спин-меченых полимеров с эталоном — раствором радикала I известной концентрации.

Спектры регистрировали на ЭПР-спектрометре с диапазоном 3 см (частота модуляции 100 кгц). При измерении ширины линий в качестве эталона использовали водный раствор соли Фреми ($a_N=13,091$ гс). Точность термостатирования $\pm 0,5^\circ$.

Исследовали растворы спин-меченых полимеров в этаноле с концентрацией не больше 1 вес.%. Уменьшение концентрации полимера в растворе в 2–3 раза не приводит к изменению ширины линии спектра; это означает, что ширина ее при выбранной концентрации полимера определяется взаимодействиями меток внутри макромолекулярного клубка. Среднюю плотность звеньев, т. е. плотность звеньев в объеме полимерного клубка $\langle n \rangle$, определяли из значений характеристической вязкости $[\eta]$, измеренной при 20° в этаноле, по соотношениям [8]

$$\langle n \rangle = N/V, \quad V \approx 0,42[\eta]M/\Phi', \quad (6)$$

где N — степень полимеризации, V — средний объем клубка, Φ' — константа, равная $3,1 \cdot 10^{24}$; M — молекулярная масса полимера.

Локальная плотность звеньев. Спектры ЭПР 1%-ных растворов спин-меченого ПВП с разным содержанием меток на полимерной цепи приведены на рис. 1. Видно, что для полимеров с $M=5 \cdot 10^4$ и $25 \cdot 10^4$ ширина линии возрастает при увеличении содержания меток (рис. 2), так как при этом увеличивается вклад в ширину, обусловленный их дипольными и обменными взаимодействиями. Следует подчеркнуть, что при $\beta \leq 1$ мол.% ширина линии определяется главным образом вращательной подвижностью меток и не зависит от β . Внутримолекулярное концентрационное уширение находили по уравнению (1) как разность ширин линий ЭПР растворов полимеров при большом ($\beta=10$ или 20 мол.%) и малом ($\beta \leq 1$ мол.%) содержании спиновых меток.

Температурные зависимости концентрационного уширения для полимеров с $M=5 \cdot 10^4$ и $25 \cdot 10^4$ ($\beta=20$ мол.%) приведены на рис. 3. Ниже 20° концентрационное уширение не зависит от температуры и определяется в основном дипольным взаимодействием, которое не усредняется трансляционной подвижностью меток. Локальные плотности звеньев, рассчитан-

ные по уравнениям (2) и (5) из дипольного удлинения, представлены в таблице. Здесь приведены также локальные плотности звеньев, найденные по способу, предложенному в работе [7]. Этот способ основан на анализе спектров ЭПР застеклованных растворов спин-меченных полимеров при -196° . При замораживании раствора, однако, возможны структурные и фазовые превращения вплоть до расслаивания и образования гетерофазных систем [9], которые могут сопровождаться изменением локальной

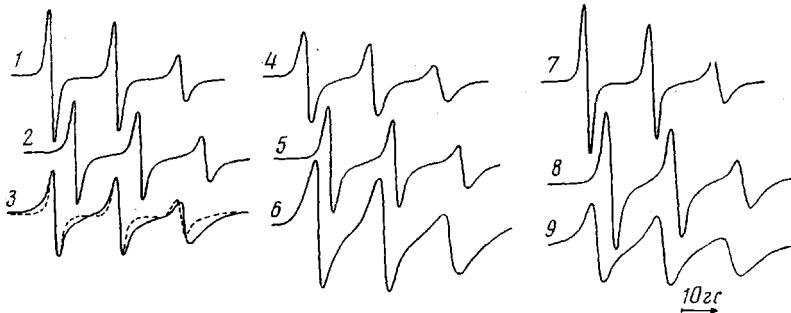


Рис. 1. Спектры ЭПР 1%-ных растворов спин-меченных полимеров при 20°C

$M=1,5 \cdot 10^4$ (1—3), $5 \cdot 10^4$ (4—6) и $25 \cdot 10^4$ (7—9). Содержание метки 1 (1, 4, 7), 10 (2, 5, 8) и 20 мол.-% (3, 6, 9). Пунктиром обозначен спектр ЭПР полимера с $M=1,5 \cdot 10^4$ при $\beta=0,5$ мол.-%

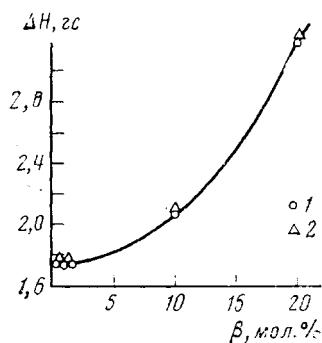


Рис. 2. Зависимость ширины ΔH линии ЭПР от содержания спиновых меток β на полимерной цепи с $M=5 \cdot 10^4$ (1) и $25 \cdot 10^4$ (2); 20°C

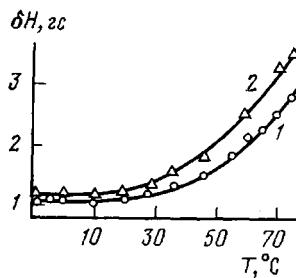


Рис. 3. Зависимость концентрационного удлинения от температуры для полимеров с $\beta=20$ мол.-% и $M=5 \cdot 10^4$ (1) и $25 \cdot 10^4$ (2)

плотности звеньев, размеров и формы макромолекулы. Поэтому представляет интерес сопоставление значений локальных плотностей звеньев, определенных разными способами. Спектры ЭПР записывали при -196° и измеряли эмпирический параметр $\Delta=d_1/d-(d_1/d)_0$, где d_1 и d соответственно интенсивности центральной компоненты и сумма интенсивностей крайних компонент спектра, в котором проявляется диполь-дипольное взаимодействие радикалов, $(d_1/d)_0$ — отношение тех же параметров при таких концентрациях радикалов, когда диполь-дипольное взаимодействие не проявляется в спектре. Локальные концентрации спиновых меток находили по приведенной в работе [7] зависимости параметра Δ от концентрации радикала.

Для полимера с $M=1,5 \cdot 10^4$ в таблице приведены локальные плотности звеньев, определенные только при -196° . Это связано с тем, что ширины линий ЭПР растворов этого полимера при большом содержании меток в исследованном интервале температур (-10 — $+70^{\circ}$) незначительно отли-

чаются от ширин линий слабомеченого полимера, хотя линии имеют менее крутые спады (рис. 1); это затрудняет определение локальных концентраций по способу, описанному выше.

Анализ результатов, приведенных в таблице, приводит к следующим выводам. Во-первых, локальные плотности звеньев составляют 0,2–0,4 моль/л, что для высокомолекулярного полимера примерно на порядок больше, чем средняя плотность звеньев в клубке (в твердом полимере плотность звеньев ~ 10 моль/л). В соответствии с теорией [1, 2] локальная плотность звеньев слабо зависит, хотя и немного возрастает, тогда как средняя — резко уменьшается при увеличении ММ полимера. Для ПВП

Локальные ($\rho_{лок}$) и средние ($\langle n \rangle$) концентрации звеньев ПВП в растворе

$M \cdot 10^{-4}$	β , мол. %	$\langle n \rangle$, моль/л	$\delta H \pm 0,05$, эс	$\rho_{лок}(20^\circ)$, моль/л	$d_1/d(-196^\circ)$	$\rho_{лок}(-196^\circ)$, моль/л
25	20	—	1,22	0,30	0,68	0,40
25	10	—	0,40	0,20	0,56	0,27
25	1,0	0,05	—	—	0,48	—
5,0	20	—	1,16	0,28	0,67	0,36
5,0	10	—	0,36	0,20	0,54	0,20
5,0	0,5	0,20	—	—	0,48	—
1,5	20	—	—	—	0,66	0,34
1,5	10	—	—	—	0,53	0,18
1,5	1,0	0,50	—	—	0,48	—

с $M=1,5 \cdot 10^4$ значение $\langle n \rangle$ оказывается больше, чем $\rho_{лок}$. Это связано, по-видимому, с тем, что значение Φ' , используемое при расчете $\langle n \rangle$ по формулам (6), может быть иным для клубков с малой ММ. Во-вторых, локальные плотности звеньев, определенные разными способами (при 20 и -196°) для полимера с одинаковым содержанием меток отличаются незначительно. По-видимому, при замораживании разбавленных растворов ПВП в этаноле не происходит резких изменений размеров и формы макромолекулы. В-третьих, локальная плотность звеньев для полимера с $\beta=20$ мол. % в $\sim 1,5$ раза больше локальной плотности звеньев для полимера с $\beta=10$ мол. %. По-видимому, присоединение большого числа меток, являющихся объемными заместителями, приводит к некоторым изменениям структуры полимерного клубка.

Поступательная подвижность звеньев. Концентрационное уширение для полимера с $\beta=20$ мол. % (рис. 3) возрастает при повышении температуры выше 20° ; это вызвано увеличением обменного вклада в ширину линии с ростом температуры.

Коэффициенты локальной поступательной диффузии меток для полимеров с $M=5 \cdot 10^4$ и $25 \cdot 10^4$ практически совпадают (рис. 4). Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными в работе [3] с использованием флуоресцентных меток, согласно которым константа скорости внутримолекулярных звеньев не зависит от ММ полимера в интервале $1 \cdot 10^4$ – $3 \cdot 10^6$.

Коэффициенты поступательной диффузии спинового зонда — радикала 1, не связанного с полимерной цепью, — определенные из обменного уширения, приблизительно на порядок выше значения $D_{n(лок)}$ спиновых меток. Таким образом, ковалентное связывание стабильного радикала с полимерной цепью приводит к существенному уменьшению его поступательной подвижности. Энергии активации и предэкспоненциальные множители равны: для метки $E=8,7$ ккал/моль, $D^0=5 \cdot 10^{-1}$ см²/сек для зонда $E=3,3$ ккал/моль, $D^0=2 \cdot 10^{-3}$ см²/сек. Существенно, что для зонда значение предэкспоненциального множителя близко к «нормальному», рассчитанному по соотношению $D^0=\lambda^2/6\tau$, где $\tau=10^{-12}$ сек., $\lambda \approx 1$ Å — сред-

неквадратичная длина «прыжка» в диффузионном акте, тогда как для спиновой метки — на два порядка больше «нормального». Большое значение предэкспоненциального множителя компенсируется, однако, большой энергией активации. Наблюдаемый компенсационный эффект позволяет предположить, что внутримолекулярные столкновения спиновых меток происходят в результате сложного кооперативного процесса, состоящего из элементарных стадий перемещения и сближения отдельных участков полимерной цепи.

Вращательная подвижность. Вращательную подвижность исследовали на образцах ПВП с содержанием меток меньше 1 мол. %. При таком со-

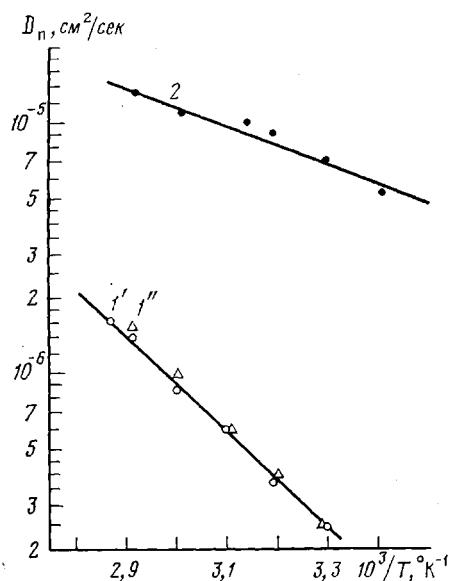


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость коэффициента поступательной диффузии спиновых меток ПВП с $\beta=20$ мол. % и $M=5 \cdot 10^4$ (1') и $25 \cdot 10^4$ (1''), а также спинового зонда (2) от температуры

Рис. 5. Температурные зависимости времени корреляции вращения спинового зонда (1) и метки ПВП с $\beta=0,5$ мол. % и $M=1,5 \cdot 10^4$ (2), $5 \cdot 10^4$ (3) и $25 \cdot 10^4$ (3')

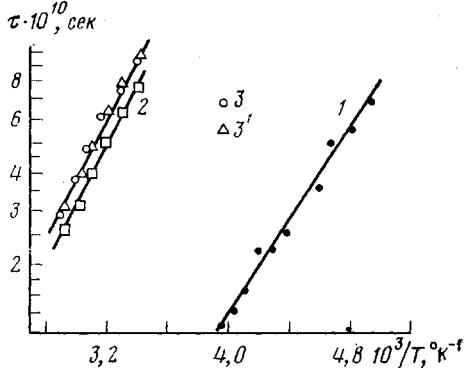


Рис. 5

держании меток дипольные и обменные взаимодействия не дают заметного вклада в ширины линий ЭПР. Температурные зависимости времени корреляции вращения метки и зонда приведены на рис. 5. Для ПВП с $M=5 \cdot 10^4$ и $25 \cdot 10^4$ времена корреляции совпадают, для ПВП с $M=1,5 \cdot 10^4$ — немного меньше, чем для двух других полимеров. Эти отличия могут быть связаны как с тем, что при уменьшении ММ полимера возрастает вклад во время корреляции метки вращения всей макромолекулы [4], так и с различиями локальных плотностей звеньев для полимеров с разной ММ (таблица).

Энергии активации и предэкспоненциальные множители вращения метки равны: для полимеров с $M=5 \cdot 10^4$ и $25 \cdot 10^4$ $E=4,7$ ккал/моль, $\tau^0 = 3 \cdot 10^{-13}$ сек., для полимера с $M=1,5 \cdot 10^4$ $E=4,7$ ккал/моль, $\tau^0 = 2,3 \cdot 10^{-13}$ сек. Для спинового зонда в этаноле $E=3,5$ ккал/моль, $\tau^0 = 1,3 \cdot 10^{-13}$ сек. Времена корреляции вращения метки и зонда отличаются в ~20 раз, т. е. приблизительно так же, как и их коэффициенты поступательной диффузии. Большие энергии активации (и меньшие частоты вращения) метки по сравнению с зондом вызваны, очевидно, тем, что движение метки, в отличие от зонда, определяется не только микровязкостью окружения, но и барьерами внутреннего вращения в макромолекуле.

Результаты настоящей работы показывают, что исследование температурных зависимостей спектров ЭПР спин-мечены полимеров позволяет разделить дипольные и обменные вклады во внутримолекулярное концен-

трационное уширение, определить локальные плотности и коэффициенты локальной поступательной диффузии звеньев. Локальная плотность звеньев, т. е. плотность звеньев в небольшом объеме близи содержащего метку звена, характеризует микроструктуру макромолекул в растворе. В отличие от средней (в объеме макромолекулярного клубка) локальная плотность звеньев слабо зависит от ММ полимера. Для разбавленных растворов ПВП локальная плотность звеньев составляет $0,2\text{--}0,4$ моль/л и приблизительно на порядок выше средней плотности для полимера с $M=25 \cdot 10^4$. Динамика макромолекул в растворе характеризуется локальной вращательной и поступательной подвижностью звеньев. Для ПВП с $M \geq 5 \cdot 10^4$ локальная вращательная и поступательная подвижность спиновых меток практически не зависит от ММ полимера и в 10–20 раз меньше подвижности спинового зонда в том же растворителе.

Авторы выражают признательность А. Л. Бучаченко, Ю. Я. Готлибу и А. А. Даринскому за обсуждение результатов работы и критические замечания.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
13 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A18, 1971, 1976.
2. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A18, 1978, 1976.
3. Ю. Я. Готлиб, Н. Р. Павлова, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов. Высокомолек. соед., A19, 1150, 1977.
4. A. T. Bullock, G. G. Cameron, В кн. Structural studies of macromolecules by spectroscopic methods. London, 1976, p. 273.
5. К. И. Замараев, Ю. Н. Молин, К. М. Салихов, Спиновый обмен, «Наука», 1977.
6. А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко, Теорет. и эксперим. химия, 13, 30, 1977.
7. А. И. Йокорин, Ю. Э. Кирш, К. И. Замараев, Высокомолек. соед., A17, 1618, 1975.
8. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
9. Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 137, 1977.

THE STUDY OF INTRAMOLECULAR MOBILITY AND OF LOCAL DENSITY OF POLY-4-VINYLPYRIDINE UNITS IN SOLUTION WITH SPIN MARK METHOD

Vasserman A. M., Aleksandrova T. A., Kirsh Yu. E.

Summary

Using the temperature dependences of the EPR line expand of 1% the spin-marked poly-4-vinylpyridine solution in ethanol, the dipol and exchange contributions in intramolecular expanding have been obtained; the local densities of the units and local translation diffusion coefficients have been calculated. The local densities of the units are equal $0,2\text{--}0,4$ mole/l and, in contrast to the averages, they slightly depend on polymer molecular mass. The local rotational and translational mobilities of the spin marks do not depend upon polymer molecular mass under $M \geq 5 \cdot 10^4$ and they are 10–20 times less than the spin sonde mobility in the same solvent.
