

УДК 541.64:539.199:543.422.27:532.77

**ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ЗВЕНЬЕВ
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРАХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА
МЕТОДОМ СПИНОВОЙ МЕТКИ**

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

Методом спиновой метки определена локальная плотность собственных звеньев макромолекулы ρ_1 в растворах поли-4-винилпиримидина в этаноле. В разбавленных растворах $\rho_1 \approx 0,3\text{--}0,4$ моль/л и при изменении концентрации полимера от 0,5 до 100 вес. % возрастает не более чем на 30%. Это означает, что микроструктура полимерного клубка (взаимное расположение звеньев вблизи некоторого звена) в разбавленных и концентрированных растворах отличается незначительно. Локальная плотность звеньев соседних («чужих») макромолекул ρ_2 сильно зависит от концентрации полимера в растворе: в разбавленных растворах $\rho_1 > \rho_2$, при высоких концентрациях полимера (выше 2–3 вес. %) макромолекулярные клубки перекрываются и взаимопроникают, локальная плотность звеньев соседних макромолекул возрастает и монотонно увеличивается с ростом концентрации полимера. Концентрационная зависимость локальной вращательной и поступательной подвижности звеньев макромолекулы определяется локальной плотностью звеньев соседних макромолекул.

Одной из важнейших проблем физической химии полимеров является выяснение особенностей молекулярной структуры и динамики полимеров в концентрированных растворах и блоке. Интерес к этой проблеме вызван прежде всего тем, что конформационное состояние и подвижность макромолекул в значительной степени определяют их механические свойства и реакционную способность. В последние годы для решения этой проблемы успешно используется малоугловое рентгеновское рассеяние, рассеяние нейтронов [1–3], а также теоретические методы машинного эксперимента [4, 5]. В настоящей работе для исследования и молекулярной динамики и структуры в концентрированных растворах полимеров используется метод спиновой метки.

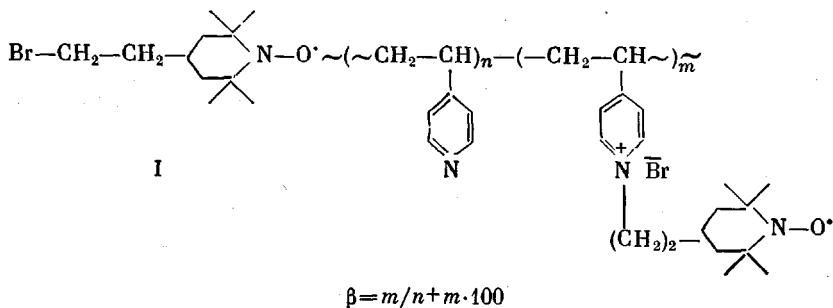
Метод спиновой метки позволяет определять локальную плотность звеньев в небольшом объеме, их вращательную и поступательную подвижность.

Локальная плотность характеризует микроструктуру полимерного клубка, число и взаимное расположение звеньев в небольшом объеме вблизи некоторого звена цепи.

В разбавленных растворах поли-4-винилпиримидина (ПВП) локальная плотность звеньев, их вращательная и трансляционная подвижность слабо зависят от ММ полимера; локальная плотность звеньев приблизительно на порядок выше средней в объеме полимерного клубка [6].

Задача настоящего исследования — установить, как изменяется локальная плотность звеньев собственных и «чужих», т. е. звеньев соседних макромолекул, их вращательная и трансляционная подвижность при взаимодействии макромолекул в концентрированных растворах.

Исследовали растворы в 96%-ном этаноле фракции ПВП ($\bar{M}_n=2,5 \cdot 10^5$, $[\eta]=1,28 \text{ дL/g}$ в этаноле, средняя степень полимеризации 2380). Синтез спин-меченого полимера с содержанием спиновых меток $\beta=1$ мол.% (1 метка на 100 мономерных звеньев) и $\beta=20$ мол.% (1 метка на 5 мономерных звеньев) проводили по методике, изложенной в работе [6].



Концентрированные растворы и образцы полимера в блоке получали из разбавленных растворов медленным испарением растворителя. Все образцы изучали при атмосферном парциальном давлении кислорода; методика регистрации и анализа спектров ЭПР аналогична использованной ранее [6].

Локальная плотность собственных звеньев. Локальная плотность собственных звеньев ρ_1 характеризует степень заполнения небольшого объема вблизи звена, содержащего метку, звеньями той же макромолекулы. Значения ρ_1 определяли из спектров ЭПР спин-меченого полимера, помещенного в раствор ПВП, не содержащего спиновых меток. Концентрация спин-меченого ПВП в растворе составляла ~0,5 вес.%, общая концентрация полимера в растворе изменялась от 0,5 (разбавленные растворы) до 100 вес.% (ПВП в блоке). При концентрации спин-меченого полимера ≤ 1 вес.% в спектре ЭПР не проявляются взаимодействия спиновых меток, принадлежащих разным макромолекулам, т. е. спектр определяется только локальной плотностью меток и их подвижностью [6].

На рис. 1 приведены спектры ЭПР растворов спин-меченых полимеров с содержанием меток 1 и 20 мол.% при общей концентрации полимера в растворе 10 вес.%. Видно, что ширина линий спектра ЭПР раствора полимера с $\beta=20$ мол.% (ΔH_1) больше, чем полимера с $\beta=1$ мол.% (ΔH_2). Это вызвано тем, что с увеличением содержания меток в полимерной цепи возрастает вклад в ширину линии, обусловленный их дипольными и обменными взаимодействиями.

Внутримолекулярное концентрационное уширение находили как разность ширин линий

$$\delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad (1)$$

Примеры температурных зависимостей ширин линий спектров ЭПР приведены на рис. 2; здесь представлены также температурные зависимости внутримолекулярного концентрационного уширения, определенного по соотношению (1). В интервале температур -10 – $+20^\circ$ (для раствора с концентрацией полимера 5,5 вес.%) и в интервале 20 – 70° (для раствора с концентрацией 41 вес.%) концентрационное уширение не зависит от температуры, т. е. определяется главным образом дипольным взаимодействием спиновых меток, которое не усредняется их поступательной подвижностью.

Локальные концентрации меток рассчитывали из дипольного уширения по соотношению

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

где $K_{\text{дип}}=3,5 \cdot 10^{-20} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3$ [7, 8].

Локальные плотности звеньев $\rho_{\text{лок}}$ связаны с локальной плотностью меток $c_{\text{лок}}$ соотношением

$$\rho_{\text{лок}} = (100/\beta) c_{\text{лок}} \quad (3)$$

Собственные локальные плотности звеньев (ρ_i) при разных концентрациях ПВП, рассчитанные по уравнениям (2) и (3), приведены в табл. 1; в таблице указан также интервал температур, в котором внутримолекулярное концентрационное уширение Δ не зависит от температуры.

С увеличением концентрации полимера локальная плотность собственных звеньев растет; по-видимому, происходит небольшое сжатие полимерного клубка, однако изменение ρ_i не превышает 30%, тогда как общая концентрация полимера в растворе возрастает почти на два порядка.

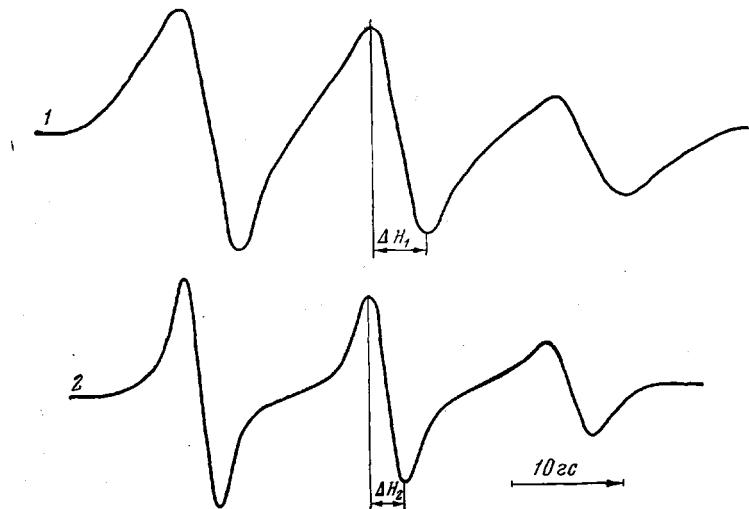


Рис. 1. Спектры ЭПР ПВП с содержанием спиновых меток $\beta=20$ (1) и 1 мол.% (2) при 20° . Концентрация спин-мечены полимеров в растворе 0,5 вес.%, общая концентрация полимера 10 вес.%

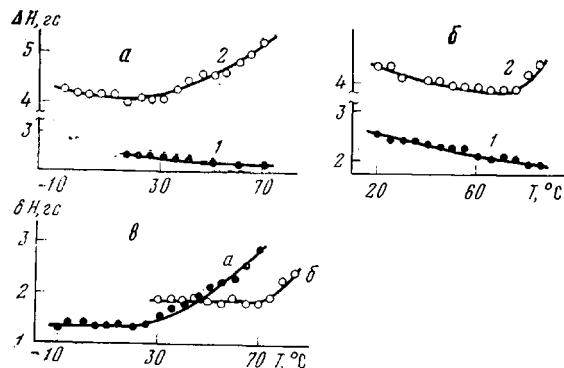


Рис. 2. Зависимости ширин линий ЭПР ΔH (а, б) при $\beta=1$ вес.% (1) и 20 вес.% (2) и внутримолекулярного уширения δH (в) от температуры. Концентрация спин-мечено полимера 0,5 вес.%, общая концентрация полимера в растворе 5,5 (а) и 41 вес.% (б)

Увеличение локальной плотности звеньев (сжатие полимерного клубка) вызвано, по-видимому, изменением полярности окружения макромолекулы. Об этом свидетельствует зависимость параметра сверхтонкого взаимодействия $2A_{zz}$ от концентрации ПВП в растворе (рис. 3). Здесь $A_{zz}=a+2b$, где a — константа изотропного, b — константа анизотропного сверхтонкого взаимодействия. Параметр $2A_{zz}$ определяли из спектров ЭПР (при -196°) слабомечено полимера ($\beta=1$ мол.%), помещенного в раствор ПВП, не содержащего спиновых меток. Константы сверхтонкого

взаимодействия нитроксильных радикалов в сольватирующих растворителях, образующих водородные связи с радикалами, больше чем в инертных, несольватирующих растворителях [9]. При изменении концентрации полимера в растворе изменяется окружение спиновой метки: в разбавленных растворах метка окружена молекулами сольватирующего растворителя — этанола, в концентрированных растворах и в блоке — молекулами ПВП, не образующими водородную связь с нитроксильными радикалами. Изменение полярности окружения макромолекулы, замена молекул эта-

Таблица 1

Локальная плотность собственных звеньев ПВП в растворах
 ρ_1 и в стеклах ρ_1^*

Концентрация полимера, вес. %	Интервал температур, °C	$\delta H_{\text{дип.}}$, эс	$\rho_1 \pm 0,05$, моль/л	Δ , -196° C	$\rho_1^* \pm 0,05$, моль/л, -196° C
0,5	20–10	1,35	0,30	0,21	0,40
1,0	20–10	1,35	0,30	0,21	0,40
5,5	20–10	1,40	0,32	0,20	0,38
11,3	25–10	1,50	0,35	0,18	0,34
25,6	35–0	1,50	0,35	0,17	0,32
35,2	45–15	1,50	0,35	0,14	0,25
41,0	70–20	1,85	0,43	0,14	0,25
54,0	70–25	1,85	0,43	0,14	0,25
65,0	100–120	1,85	0,43	0,14	0,25
80,0	—	—	—	0,15	0,27
100,0	—	—	—	0,16	0,30

иола звеньями полимерной цепи проявляется в изменении констант сверхтонкого взаимодействия метки (рис. 3) и приводит к изменению собственной локальной плотности звеньев (табл. 1). Следует подчеркнуть, что наиболее резко параметр $2A_{zz}$ изменяется при повышении концентрации полимера в растворе до 40 вес.%; в этом интервале наиболее заметно возрастает локальная плотность собственных звеньев (табл. 1).

В табл. 1 приведены также значения ρ_1 , определенные для тех же растворов, застеклованных при -196° . Локальные концентрации определяли в этом случае по приведенной в работе [10] зависимости параметра $\Delta = d_i/d - (d_i/d)_0$ от концентрации радикала. Здесь d и d_i — интенсивности центральной и суммы интенсивностей крайних компонент спектра, в котором проявляется дипольное взаимодействие меток (ПВП, $\beta=20$ мол. %); $(d_i/d)_0$ — отношение тех же параметров при таком содержании спиновых меток, при котором дипольное взаимодействие не проявляется в спектре (ПВП, $\beta=1$ мол. %). Концентрационные зависимости параметров d_i/d и $(d_i/d)_0$ приведены на рис. 4. Следует подчеркнуть, что концентрационная зависимость параметра $(d_i/d)_0$ для слабомечено полимера, в спектре ЭПР которого не проявляется взаимодействия меток, вызвана изменением констант сверхтонкого взаимодействия [11].

В разбавленных растворах (0,5 вес.%) локальная плотность собственных звеньев при -196° и комнатной температуре отличается незначительно; существенно, однако, что концентрационная зависимость ρ_1 в замороженных растворах иная, чем при комнатной и более высоких температурах: с ростом концентрации полимера ρ_1 вначале уменьшается, а затем возрастает и в блоке приближается к значениям, полученным для разбавленных растворов. На наш взгляд, изменение ρ_1 может быть вызвано изменениями конформационного состояния макромолекулы при замораживании раствора. Однако при -196° значения ρ_1 в концентрированных и разбавленных растворах отличаются не больше, чем на 30–35%.

Таким образом, при комнатной и более высоких температурах, а также в замороженных растворах локальная плотность собственных звеньев

изменяется на $\sim 30\%$, тогда как средняя концентрация звеньев в растворе возрастает больше, чем на два порядка.

Полученные результаты согласуются с результатами изучения концентрированных растворов методом «машинного эксперимента», согласно которым в θ -растворителе локальная плотность собственных звеньев не зависит, а в хороших — немного возрастает при увеличении концентрации полимера в растворе и стремится к значению локальной плотности звеньев в θ -растворителе [4]. Они согласуются также и с результатами,

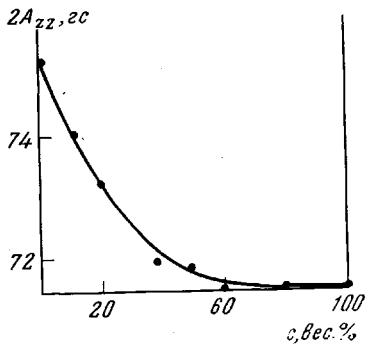


Рис. 3

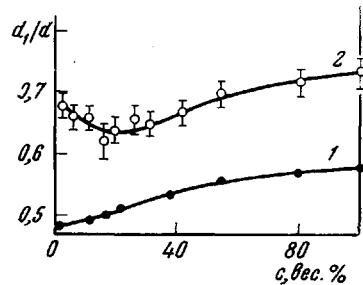


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость константы сверхтонкого взаимодействия $2A_{zz}$ спиновой метки ($\beta=1$ мол.%, $c=0,5$ вес.%) от концентрации немеченого ПВП в растворе

Рис. 4. Зависимость параметра $(d_1/d)_0$ (1), ($\beta=1$ мол.%, $c=0,5$ вес.%) и d_1/d (2), ($\beta=20$ мол.%, $c=0,5$ вес.%) от содержания немеченого ПВП в растворе

полученными методами малоуглового рассеяния и рассеяния нейtronов [2, 3], согласно которым в блоке, как и в растворе, макромолекула имеет конформацию гауссова клубка, размеры которого (среднеквадратичное расстояние между концами цепи, средневесовой радиус инерции) мало отличаются от соответствующих размеров в θ -растворителе. Результаты настоящей работы показывают, что не только внешние размеры макромолекул, но и локальная плотность собственных звеньев не претерпевает существенных изменений при переходе от разбавленных растворов к полимеру в блоке.

Локальная плотность звеньев соседних макромолекул. Локальная плотность звеньев соседних макромолекул ρ_2 характеризует степень заполнения небольшого объема вблизи звена, содержащего спиновую метку, звеньями «чужих» макромолекул. Значения ρ_2 определяли из спектра ЭПР растворов ПВП с $\beta=20$ мол. %.

Зависимость ширины линии ЭПР от концентрации спин-меченого полимера в растворе приведена на рис. 5. До 2–3 вес. % ширина линии не зависит от концентрации полимера, а затем заметно возрастает (аналогичные концентрационные зависимости наблюдали ранее для растворов спин-меченого полиглицидилметакрилата [12]).

Область концентраций 2–3 вес. % лишь немного больше критической концентрации, соответствующей условию $c_{kp} \approx [\eta]^{-1}$. При концентрации полимера меньше c_{kp} в растворе существуют изолированные макромолекулы, локальная плотность звеньев соседних макромолекул пренебрежимо мала и взаимодействие меток, принадлежащих разным полимерным цепям, не проявляется в спектре ЭПР.

При $c > c_{kp}$ объем раствора полностью заполнен полимерными клубками. Взаимодействие меток (обменное и дипольное) разных макромолекул приводит к уширению линий ЭПР.

Локальную плотность звеньев соседних макромолекул определяли из дипольного уширения, вызванного взаимодействием меток, принадлежащих разным макромолекулам. Для этого изучали температурную зависимость ширин линий спектров ЭПР раствора спин-меченого ПВП ΔH_1 , в котором проявляются как внутри-, так и межмолекулярные взаимодействия спиновых меток, и раствора с той же концентрацией ПВП, в котором содержание спин-меченого полимера составляет только 0,5 вес. % ΔH_2 . В последнем случае в спектре ЭПР проявляются только взаимодействия меток, принадлежащих одной макромолекуле.

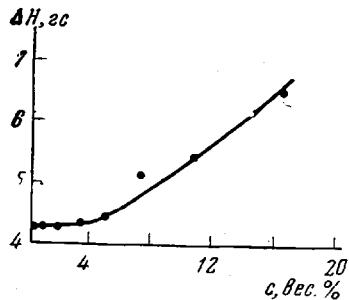


Рис. 5

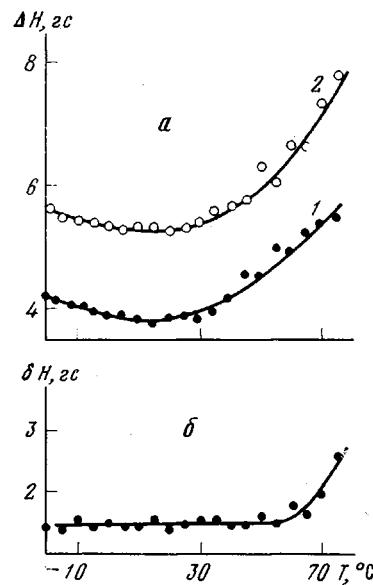


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость ширин линий спектров ЭПР растворов ПВП ($\beta=20$ мол. %) от концентрации спин-меченого полимера в растворе при 20°

Рис. 6. Температурные зависимости ширин линий (а) и межмолекулярного уширения (б) для 10%-ных растворов ПВП; $\beta=20$ мол. %. а. 1 – содержание спин-меченого ПВП 0,5 вес. %, остальное – немеченный полимер, 2 – спин-меченный ПВП

Рис. 7. Зависимость собственной локальной плотности звеньев ρ_1 (1), локальной плотности звеньев соседних макромолекул ρ_2 (2) и общей локальной плотности звеньев $\rho_{\text{общ}}=\rho_1+\rho_2$ (3) от концентрации полимера в растворе

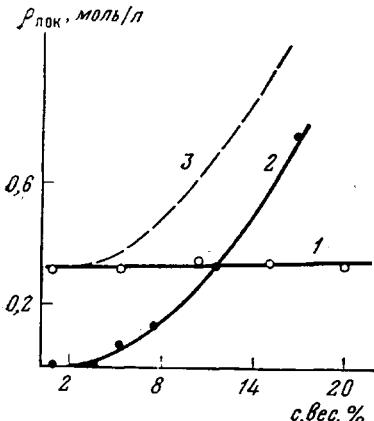


Рис. 7

ствия меток, принадлежащих одной макромолекуле. Примеры температурных зависимостей ширин линий и межмолекулярного уширения $\delta H_{\text{меж}}=\Delta H_1-\Delta H_2$ приведены на рис. 6, из которого видно, что для раствора с концентрацией 10 вес. % в интервале $-20-+50^{\circ}$ значение $\delta H_{\text{меж}}$ не зависит от температуры, т. е. определяется дипольным взаимодействием меток. Локальную плотность меток находили по уравнению (2), и по уравнению (3) рассчитывали локальную плотность звеньев ρ_2 . Зависимость локальной плотности собственных звеньев ρ_1 , звеньев соседних макро-

лекул ρ_2 и суммарной $\rho_{\text{общ}}$ локальной плотности звеньев от концентрации полимера в растворе приведена на рис. 7.

Результаты, приведенные на рис. 7, позволяют представить следующую картину полимерного раствора. В разбавленных растворах существуют изолированные макромолекулы, локальная плотность звеньев которых существенно выше средней плотности в объеме полимерного клубка. При $c < c_{\text{кр}}$ полимерные клубки сталкиваются редко и локальная плотность звеньев соседних макромолекул пренебрежимо мала. При более высоких

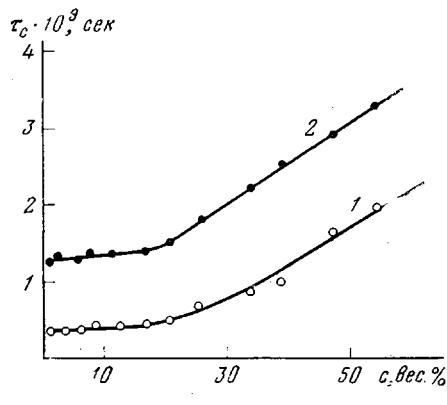


Рис. 8

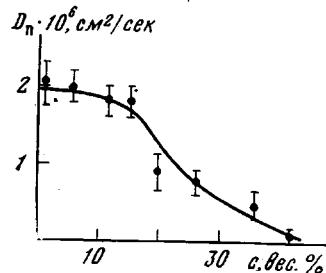


Рис. 9

Рис. 8. Зависимости времени корреляции вращения спиновой метки от концентрации полимера в растворе; 1 - 70°, 2 - 20°

Рис. 9. Зависимость коэффициента локальной поступательной диффузии спиновых меток от концентрации полимера в растворе при 70°

концентрациях полимерные клубки перекрываются и взаимопроникают. При этом существенного изменения конформационного состояния макромолекулы не происходит, локальная плотность собственных звеньев почти не изменяется, тогда как локальная плотность соседних макромолекул заметно возрастает. При концентрации полимера 10–15 вес. % локальная плотность звеньев «чужих» макромолекул становится больше локальной плотности собственных звеньев; значение ρ_2 увеличивается в дальнейшем монотонно с ростом концентрации полимера в растворе. Это означает, что клубки различных макромолекул перекрываются и взаимно проникают друг в друга. Фактически при увеличении концентрации полимера в растворе происходит постепенная смена растворителя в клубке: молекулы этанола заменяются звеньями «чужих» макромолекул.

Локальная молекулярная подвижность в концентрированных растворах ПВП. а. Вращательная подвижность. Концентрационные зависимости времени корреляции вращения спиновой метки приведены на рис. 8; энергии активации и предэкспоненциальные множители представлены в табл. 2.

Время корреляции слабо зависит от концентрации полимера до 15 вес.%; при более высоких концентрациях наблюдается заметный рост τ_c , т. е. уменьшение локальной вращательной подвижности. Концентрации полимера, при которых заметно возрастают времена корреляции, при 20 и 70° практически совпадают. Энергия активации вращения метки (по крайней мере при концентрации полимера до 25,5 вес.%) почти не меняется и незначительно превышает энергию активации вращения спинового зонда в том же растворителе.

Концентрационные зависимости вращательной подвижности спиновой метки, аналогичные представленным на рис. 8, наблюдали ранее при

исследовании растворов полистирола [13], полиглицидилметакрилата [14], поливинилацетата [15] и других полимеров [16].

Сопоставление концентрационных зависимостей локальной плотности звеньев (рис. 7) и вращательной подвижности метки (рис. 8) показывает, что рост времени корреляции наблюдается в той области концентраций, в которой локальная плотность звеньев соседних макромолекул становится больше собственной локальной плотности звеньев макромолекулы. Этот

Таблица 2

Энергия активации E и предэкспоненциальные множители τ_0
вращения спиновой метки в растворах ПВП

c, вес.%	Интервал температур, °C	$E \pm 0,5$, ккал/моль	$\tau_0 \cdot 10^{13}$, сек.
Зонд I в этаноле	-20 - -70	3,5	4,3
	-10 - +70	4,7	3,0
	-10 - +70	4,3	6,0
	10 - 85	4,7	5,6

Таблица 3

Энергия активации E_n и предэкспоненциальные множители локальной подвижности спиновых меток

c, вес.%	Интервал температур, °C	$E_n \pm 1,0$, ккал/моль	D_0 , см ² /сек
1,0	35÷75	8,7	0,5
5,5	40÷75	8,0	0,25
11,3	45÷85	8,6	0,46
25,6	50÷85	8,9	0,80
35,2	60÷85	9,5	0,76

результат показывает, что зависимость вращательной подвижности от концентрации полимера вызвана изменением локальной плотности звеньев соседних макромолекул.

б. Поступательная подвижность. Поступательную подвижность меток в макромолекуле изучали в растворах сильно меченого полимера ($\beta=20$ мол.%) в присутствии немеченого ПВП. Для этого использовали температурные зависимости ширины линий (рис. 2) и определяли вклад в уширение, вызванный обменным взаимодействием меток, принадлежащих одной макромолекуле. Рост внутримолекулярного уширения при температуре выше 20° (для раствора с концентрацией полимера 5,5 вес.%) и выше 70° (для 41%-ного раствора) вызван увеличением вклада обменного взаимодействия в ширину линии. Коэффициенты поступательной подвижности меток D_n определяли по методике, изложенной в работе [6].

Концентрационная зависимость D_n приведена на рис. 9; энергии активации и предэкспоненциальные множители представлены в табл. 3.

До 15 вес.% полимера поступательная подвижность меток сохраняется почти неизменной, а затем заметно уменьшается. Энергия активации трансляционного перемещения меток сначала не зависит, а затем возрастает с ростом концентрации полимера. Аналогично изолированным макромолекулам [6] в концентрированных растворах энергия активации трансляционного перемещения меток больше энергии активации их вращения.

Сопоставление концентрационной зависимости D_a с локальной плотностью звеньев (рис. 7) показывает, что изменение поступательной, как и вращательной, подвижности меток вызвано увеличением локальной плотности звеньев соседних макромолекул.

Сопоставим трансляционную подвижность меток и подвижность всей макромолекулы. Коэффициент трансляционной диффузии макромолекулы полистирола в CCl_4 при повышении концентрации полимера в растворе до 15 вес.% падает почти на два порядка [16]; коэффициент локальной трансляционной диффузии меток в этом же интервале концентраций изменяется незначительно (рис. 9). Различие концентрационных зависимостей вызвано, по-видимому, тем, что крупномасштабные свойства полимерной цепи, такие как подвижность всей макромолекулы, определяются средней концентрацией полимера в растворе, тогда как мелкомасштабные, такие как поступательная и вращательная подвижность меток, — локальной концентрацией звеньев. Коэффициент локальной поступательной диффузии меток можно определить не только из внутримолекулярного концентрационного уширения, но и из концентрационного уширения, обусловленного взаимодействием спиновых меток, принадлежащих разным макромолекулам; из результатов, приведенных на рис. 6, видно, что выше 60° возрастает вклад в уширение, обусловленный обменными взаимодействиями меток, принадлежащих разным макромолекулам.

Проведенный анализ показал: для раствора с концентрацией полимера 10 вес.% локальные коэффициенты поступательной диффузии, рассчитанные при 75° из внутримолекулярного ($D_a = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$) и межмолекулярного уширения ($D_a = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$), отличаются незначительно. Это означает, что константа скорости внутримолекулярных столкновений спиновых меток близка к константе скорости межмолекулярных столкновений.

Результаты настоящей работы показывают, что плотность собственных звеньев макромолекулы в хорошем растворителе (ПВП в этаноле) при переходе от разбавленного раствора к полимеру в блоке возрастает не больше, чем на 20–30 %. Это означает, что в разбавленных и концентрированных растворах число и взаимное расположение собственных звеньев макромолекулы в небольшом объеме вблизи некоторого звена отличаются незначительно. Полученные результаты согласуются с данными по исследованию полимеров методами малоуглового рентгеновского рассеяния и рассеяния нейтронов [1–3] и показывают, что не только внешние размеры макромолекул — среднеквадратичное расстояние между концами полимерной цепи и их радиус инерции, но и микроструктура полимерного клубка (т. е. взаимное расположение звеньев вблизи некоторого звена) отличаются несущественно в концентрированных и разбавленных растворах. Они согласуются также с результатами «машинного эксперимента» [4], согласно которым гибкие полимерные цепи в концентрированных растворах, как и в разбавленных, ведут себя как хаотические клубки, причем при большой концентрации полимера не образуется каких-либо специфических структур.

В разбавленных растворах локальная плотность собственных звеньев изолированных макромолекул значительно больше средней плотности (в объеме полимерного клубка), при этом локальная плотность звеньев соседних макромолекулпренебрежимо мала. При высоких концентрациях полимера (выше 2–3 вес.%) макромолекулярные клубки перекрываются и взаимопроникают, локальная плотность звеньев соседних макромолекул возрастает и в дальнейшем монотонно увеличивается с ростом концентрации полимера.

Сопоставление локальной плотности звеньев и их молекулярной подвижности показывает, что концентрационная зависимость вращательной и поступательной подвижности звеньев определяется локальной плотностью звеньев соседних макромолекул.

Постановка задачи данного исследования возникла в связи с обсуждением проблемы структуры концентрированных растворов полимеров с А. А. Тагер. Авторы выражают ей глубокую признательность и благодарность. Авторы благодарят также А. Л. Бучаченко за обсуждение результатов и критические замечания.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
13 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods, ed. I. V. Ivin, J. W. & Sons, 1976.
2. В. П. Лебедев, Успехи химии, 47, 127, 1978.
3. H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima, Makromolek. Chem., 178, 827, 1977.
4. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A19, 63, 1977.
5. Ю. Я. Готлиб, А. М. Скворцов, Высокомолек. соед., A18, 1971, 1976.
6. А. М. Вассерман, Т. А. Александрова, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., A22, № 2, 1980.
7. К. И. Замараев, Ю. Н. Молин, К. М. Салихов, Спиновый обмен, «Наука», 1977.
8. А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко, Теорет. и эксперим. химия, 13, 30, 1977.
9. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
10. А. И. Кокорин, Ю. Э. Кирш, К. И. Замараев, Высокомолек. соед., A17, 1618, 1975.
11. А. И. Кокорин, К. И. Замараев, Г. Л. Григорян, В. П. Иванов, Э. Г. Розанцев, Биофизика, 17, 34, 1972.
12. Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, М. И. Штильман, А. Х. Мехтиев, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A21, 34, 1979.
13. A. T. Bullock, G. G. Cameron, P. M. Smith, J. Chem. Soc. Faraday II, 70, 1202, 1974.
14. А. Ю. Шаулов, М. А. Янькова, А. М. Вассерман, А. Е. Шапиро, Н. С. Ениколовая, Докл. АН СССР, 225, 364, 1975.
15. Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, А. Т. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 137, 1977.
16. D. Braun, A. T. Törmälä, Makromolek. Chem. 179, 1025, 1978.
17. Г. Г. Пименов, А. Г. Стешко, Н. М. Азанчев, В. Д. Скирда, Высокомолек. соед., B20, 180, 1978.

THE STUDY OF LOCAL UNITS DENSITY AND OF MOLECULAR DYNAMICS IN CONCENTRATED POLY-4-VINYLPYRIDINE SOLUTIONS WITH SPIN MARK METHOD

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

Summary

Spin mark method has been used for the determination of local density (ρ_1) of own macromolecular units in poly-4-vinylpyridine solutions in ethanol. For dilute solutions $\rho_1 \approx 0.3-0.4$ mole/l and it increases not more than over 30% with the increase of polymer concentration from 0.5 till 100 weight %. This means for dilute and concentrated solutions that the polymer coil microstructure (a mutual units disposition near by a certain unit) insignificantly differs. The local units density of neighbouring («strange») macromolecules (ρ_2) strongly depends upon a polymer concentration in the solution: in dilute solutions $\rho_1 \gg \rho_2$, under high polymeric concentrations (over 2-3 weight %) the macromolecular coils are intercovered and interpenetrated, the local density of neighbouring macromolecules grows and monotonously increases with the increase of polymer concentration. The concentration dependence of local rotational and translational mobility of macromolecular units is determined by the local density of neighbouring macromolecular units.
