

УДК 541.64:532.77

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ КОНЦЕВЫХ ГРУПП  
МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ*Шаулов А.Ю., Кацобашвили В.Я., Тугов И.И.*

Синтезированы спин-меченные по концевым группам полиэтиленоксида с  $M=1000, 3000, 6000, 13\ 300, 22\ 000$  и  $40\ 000$ . Измерены времена  $\tau_c$  и энергии активации вращательной корреляции концевых групп в бензиловом спирте в интервале концентраций полимера  $0,2\text{--}50$  вес.% и температур  $40\text{--}100^\circ$ . Показана независимость  $\tau_c$  от молекулярной массы макрорадикала. Проведен анализ барьеров вращения концевых радикалов и показано, что определяющим является барьер, создаваемый трением концевой группы о молекулы среды. Рассчитан гидродинамический радиус вращения  $r_{vp}=4,5\text{--}5,9$  Å. Сделано сравнение времени корреляции концевой группы  $\tau_c^k$  и серединного сегмента полиэтиленоксида  $\tau_c^{\text{сегм}}$  ( $\tau_c^k/\tau_c^{\text{сегм}} \approx 0,4$ ). Показано отсутствие анизотропии растворов полиэтиленоксида в бензиловом спирте до  $c_{\text{п}}=50\%$  при  $40\text{--}100^\circ$ .

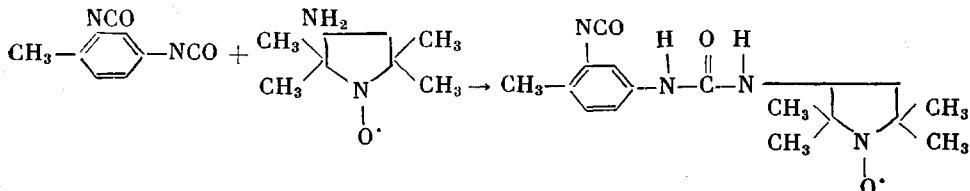
Концевая группа макромолекулы — важное звено полимерной цепи с точки зрения кинетики реакций, сопровождающих процесс полимеризации в растворах. В таких реакциях, как рост, обрыв и передача цепи, в качестве реагирующей частицы выступает именно концевая группа, молекулярная динамика и пространственное строение которой в определенных случаях контролирует скорость этих превращений. В последнее время находят также важной роль концевой группы и для структуры полимерных растворов.

Исследование вращательной и трансляционной подвижности концевого звена макромолекулы поможет представить физическую картину поведения этого участка цепи полимера при его химических взаимодействиях и может быть полезным для изучения динамики концентрированных растворов полимеров — среды, в которой и проводят в основном реальные полимерные процессы.

В работе изложены результаты измерений вращательной подвижности ковалентно связанных с концевыми группами макромолекул стабильных радикалов в полимерных растворах методом спиновой метки [1].

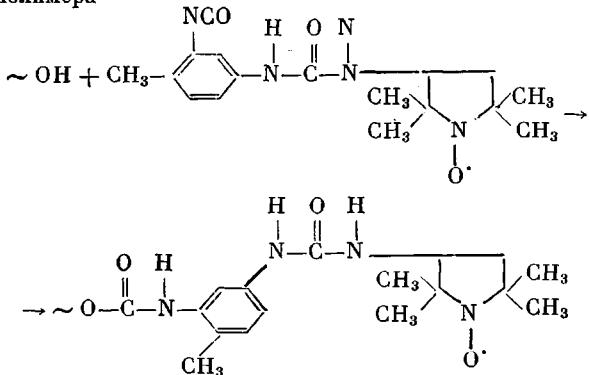
В качестве полимеров с концевыми функциональными группами использовали полиэтиленгликоли (ПЭГ) различной молекулярной массы. Химическую прививку радикалов к функциональным группам проводили в две стадии [2, 3].

Первая стадия — взаимодействие 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) с 2,2,5,5-тетраметил-3-аминопирролидин-1-оксилом (R)



Реакцию проводили в сухом хлороформе при эквимольном соотношении реагентов (температура реакционной среды 25°, время реакции 2 час (до снижения содержания изоцианатных групп до 50% от исходного)).

Вторая стадия — взаимодействие продукта, полученного на первой стадии, с OH-группами полимера



К полученной на первой стадии реакционной смеси добавляли при интенсивном перемешивании раствор ПЭГ в хлороформе (температура 50°, время реакции 10 час, концентрация полимера 20 вес.%, катализатором служил диазобисциклооктан (5 вес.%)). Таким образом, спин-меченный полимер представлял собой макромолекулу химической структуры R—TDI—(—C—C—O—)<sub>n</sub>—TDI—R. В этих же условиях реакции этилового спирта с ТДИ и R синтезировали группу, идентичную концевой группе макрорадикала H<sub>3</sub>C—CH<sub>2</sub>—O—TDI—R.

Глубину превращения реагентов контролировали по изменению интенсивности характеристических полос ИК-поглощения: 2270 (N=C=O), 3550 (OH), 3400 (NH), 1730 (уретановая CO-группа, образовавшаяся при взаимодействии изоцианата с полимером) и 1695 см<sup>-1</sup> (мочевинная CO-группа, полученная при реакции изоцианата с амин-радикалом).

Очищали полимер от низкомолекулярного радикала пропусканием растворов меченых полистиленоксидов в хлороформе через сефадекс LH-20. Степень очистки контролировали методом ЭПР. Характеристики синтезированных спин-меченых полимеров представлены в табл. 1. Одним из подтверждений того, что радикал ковалентно связан с цепью, является сравнение времен корреляции вращения амин-радикала  $\tau_c^R$  и радикала цепи  $\tau_c^n$  в хлороформе:  $\tau_c^n \gg \tau_c^R$ . В качестве растворителей использовали свежеперегнанный бензиловый спирт. Концентрацию полимера вариировали в пределах 0,2–50 вес.%. Приготовленные растворы выдерживали двое суток при 50°. Температурные интервалы измерений 40–100°. Сдвиговую вязкость измеряли на вискозиметре Уббелоде. Спектры ЭПР сняты на радиоспектрометре трехантиметрового диапазона «Varian E-4».

В процессе вращения в низкомолекулярном растворителе молекулярная группа полимера преодолевает барьеры внутреннего вращения вокруг одной из связей  $E_{\text{ви}}$  и трения об окружающую среду —  $E_\eta$  (энергия активации вязкого течения). Для того чтобы выяснить, какой из этих барьеров предопределяет скорость вращения радикала  $E_{\tau_c}$ , необходимо оценить величину каждого из них.

Взаимосвязь между  $E_{\tau_c}$ ,  $E_\eta$  и  $kT$  можно определить решением уравнения

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_{\tau_c}/RT), \quad (1)$$

где  $\tau_0$  — период вращательных качаний молекул,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура. Дифференцирование уравнения (1) и решение относительно  $E_{\tau_c}$  приводит к соотношению

$$E_{\tau_c} = -RT^2 \frac{\partial \ln \tau_c}{\partial T} \quad (2)$$

Подставляя в соотношение (2) уравнение, связывающее  $\tau_c$  со сдвиговой вязкостью раствора [4, 5]

$$\tau_c = \frac{v\eta}{kT} \quad (3)$$

Таблица 1

**Характеристика спин-меченных полимеров**  
 $(M_w : M_n = 1,05 \pm 0,3)$

$M^*n$	Число звеньев в цепи	Число атомов в цепи	$M^*n$	Число звеньев в цепи	Число атомов в цепи
1660	23	95	13 960	302	932
3660	68	230	22 660	500	1526
6660	136	434	40 660	910	2856

\* Получена суммированием молекулярной массы ПЭГ и концевых групп (молекулярная масса одной концевой группы 330).

Таблица 2

**Энергия активации вращения концевых групп макрорадикалов при различных концентрациях полимера в бензиловом спирте ( $40-100^\circ$ )**

$c_{\text{пп}}$ , вес. %	Энергия активации вращения концевых групп макрорадикалов (ккал/моль) с молекулярной массой				$\frac{\Sigma E_{\tau_c}}{n}$
	3660	6600	22 660	40 660	
0,2	6,2	5,6	6,4	5,2	$5,8 \pm 0,6$
10	6,8	6,5	6,7	7,1	$6,8 \pm 0,3$
20	6,9	6,2	6,5	6,5	$6,5 \pm 0,4$
30	6,5	7,1	6,2	5,8	$6,4 \pm 0,7$
40	6,4	6,7	6,4	6,6	$6,5 \pm 0,2$
50	6,9	7,8	7,2	7,0	$7,2 \pm 0,6$

\* При  $c_{\text{пп}}=10-50$  вес. % концентрация меченного полимера составляла 0,2 вес. %.

( $v$  — гидродинамический объем вращения сферической молекулы,  $k$  — константа Больцмана) и выражая вязкость в виде соотношения

$$\eta = \eta_0 \exp(-E_\eta/RT), \quad (4)$$

получим

$$E_{\tau_c} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} [B \ln r_{\text{вр}}^3 + C \ln(-E_\eta/RT) + D \ln(1/RT)],$$

где  $r_{\text{вр}}$  — гидродинамический радиус вращения молекулы,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  — постоянные. Решение этого уравнения при  $r_{\text{вр}}=\text{const}$  приводит к соотношению

$$E_{\tau_c} = E_\eta + RT$$

Очевидно, что при  $E_{\tau_c} > E_\eta + RT$  лимитирующим барьером вращению является  $E_{\text{вн}}$ , следовательно,  $E_{\tau_c} = E_{\text{вн}}$ .

Измерение энергии активации вращательной корреляции концевого радикала макромолекулы проведено в широком диапазоне температур, концентраций и молекулярных масс полимера (табл. 2). На рис. 1 показан типичный пример зависимости  $\tau_c-T$  в координатах уравнения (1).

Расчет  $\tau_c$  проводили по уравнению (1)

$$\tau_c = 6,6 \cdot 10^{-10} \Delta H_{+1} [(I_{+1}/I_{-1})^{1/2} - 1], \quad (5)$$

где  $\Delta H_{+1}$  — ширина линии слабопольной компоненты спектра ЭПР,  $I_{+1}$ ,  $I_{-1}$  — интенсивности слабо- и высокопольной компонент спектра ЭПР соответственно.

Это уравнение справедливо для малых времен корреляции вращения радикалов ( $\tau_c < 10^{-9}$  сек) в изотропной среде и не зависит от механизма их вращения.

Мерой отклонения структуры растворов от изотропной может служить величина  $(1-a/b)$ , где  $a$  и  $b$  — параметры спектра (область быстрых вра-

щений радикала) [6]. При  $(1-a/b) < 0,1$  анизотропия среды невелика и не приводит к существенным ошибкам при использовании уравнения (5). В наших экспериментах во всем диапазоне концентраций полимера в растворе это условие выполнялось (рис. 2).

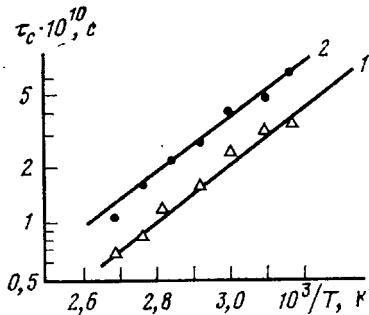


Рис. 1

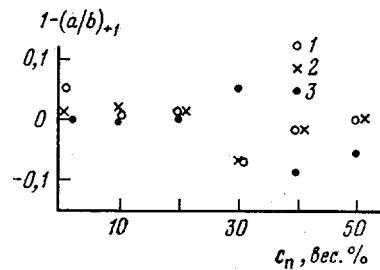


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость времени корреляции вращения концевого радикала ( $M=40\ 660$ ) в бензиловом спирте при концентрациях полиэтиленгликоля ( $M=40\ 000$ ): 10 (1) и 50 вес.% (2)

Рис. 2. Зависимость параметра  $1 - (a/b)_{+1}$  спектра ЭПР полирадикалов, характеризующего изотропию структуры раствора, от концентрации полиэтиленгликолов в бензиловом спирте при  $M=1660$  (1), 3660 (2) и 40 660 (3); 30°

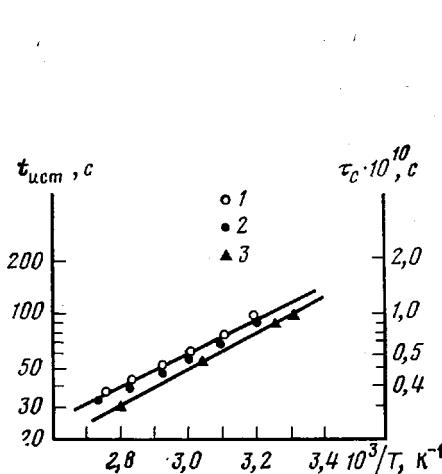


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость времени истечения бензилового спирта (1), раствора полирадикала в бензиловом спирте (0,2 вес.%,  $M=40\ 660$ ) (2) и времени корреляции  $\text{OH}-\text{R}'$  в бензиловом спирте от температуры (3) (в координатах экспоненциальной зависимости)

Рис. 4. Зависимость времени корреляции вращения концевого радикала полимера ( $M=40\ 660$ ) от вязкости бензилового спирта ( $c_n=0,2$  вес.%)

Температурная зависимость  $\tau_c$  при низкой концентрации полимера в растворе ( $c_n=0,2$  вес.%) подчиняется уравнению  $\tau_c = 3 \cdot 10^{-14} \exp(5800 \pm 600/RT)$  (здесь приведены среднеарифметические значения предэкспоненциального члена и энергии активации для различных молекулярных масс полимера) (табл. 2).

Энергия активации вязкого течения раствора полимера ( $M=40\ 660$ ) в бензиловом спирте при тех же температурах и концентрации полимера  $E_\eta = 4,3 \pm 0,5$  ккал/моль (рис. 3). Это значение совпадает в пределах ошибки эксперимента с  $E_{\tau_c}^R$  низкомолекулярного радикала ( $E_{\tau_c}^R = 4,6 \pm 0,6$  ккал/моль) (рис. 3). Таким образом, из полученных данных видно, что  $E_{\tau_c} > E_\eta$ .

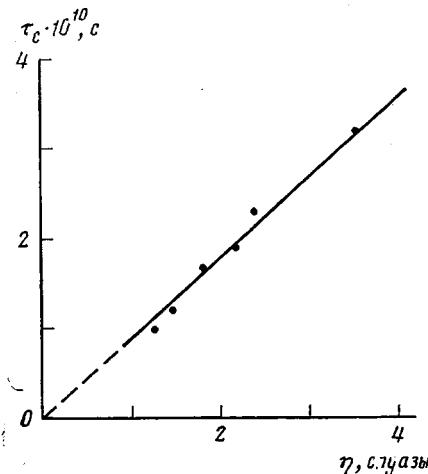


Рис. 4

Для того чтобы сделать вывод о том, насколько значение энергии активации вращения радикала отвечает истинному барьеру вращения, необходимо определить не наблюдается ли в рассматриваемом случае компенсационный эффект, заключающийся в том, что в температурной зависимости  $\tau_c$  значения предэкспоненты  $\tau_0$  и энергии активации  $E_a$  оказываются, например, завышенными.

Сравнение полученной величины периода вращательных качаний радикала  $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-14}$  сек со временем упругих качаний молекул низкомолекулярных жидкостей  $\tau = 10^{-12} - 10^{-13}$  сек [1] приводит нас к заключению, что в данном случае наблюдается компенсационный эффект и, следовательно, значение  $E_a$  несколько завышено. Подтверждением этому выводу является закономерность изменения  $\tau_c$  от  $\eta$  (рис. 4).

Таким образом, из анализа приведенных результатов следует, что определяющим барьером является барьер, создаваемый трением концевого звена макромолекулы о молекулы растворителя.

Концентрационные зависимости  $\tau_c$  (рис. 5) и  $E_a$  показывают, что эти параметры, характеризующие мелкомасштабные движения фрагментов цепей, слабо зависят от концентрации полимера до  $c_n \approx 50$  вес. %. Аналогичное изменение  $E_a$  концевой группы полиакриламида в воде с увеличением концентрации полимера отмечено ранее [7].

Гидродинамический радиус концевого звена макромолекулы, время вращательной корреляции которой измеряли в эксперименте, можно рассчитать по уравнению (3). При этом следует иметь в виду, что уравнение (3) характеризует время диэлектрической релаксации  $\tau_c^{\text{диэл}}$ , которое должно быть связано в нашем случае со временем корреляции для магнитного взаимодействия ядро – электрон, измеряемого методом ЭПР. Если молекулярная переориентация частиц происходит при крупномасштабных угловых перемещениях (модель скачкообразного движения), то  $\tau_c^{\text{диэл}} = \tau_c^{\text{ЭПР}}$ . В случае же, когда вращение совершается большим числом малоугловых поворотов (модель диффузационного движения),  $\tau_c^{\text{диэл}} = 3\tau_c^{\text{ЭПР}}$ .

Отсюда  $r_{\text{вр}}^{\text{диэл}} = \sqrt[3]{3} r_{\text{вр}}^{\text{скак}}$ .

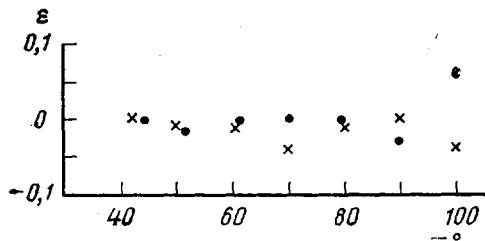


Рис. 6

Рис. 6. Температурная зависимость параметра  $\epsilon$  спектра ЭПР концевого радикала полимера, характеризующего изотропию его вращения при концентрации полимера 0,5 ( $M=6600$ ) (1) и 2 вес.% ( $M=40660$ ) (2)

Рис. 7. Время корреляции вращения концевого радикала полимеров в бензиловом спирте при различной величине молекулярной массы;  $25^\circ$

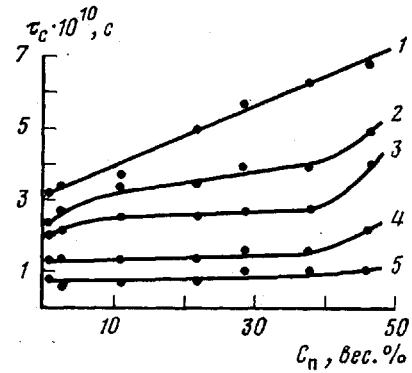


Рис. 5. Концентрационные зависимости времени корреляции вращения концевого радикала полимера при температурах 40 (1), 50 (2), 70 (3), 80 (4) и 100° (5)

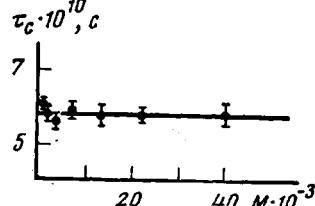


Рис. 7

Расчет  $r_{\text{вр}}$  по уравнению (3) при  $c_{\text{n}}=0,2$  вес. % ( $30^\circ$ ) вязкости бензилового спирта, равной  $4,6 \cdot 10^{-2}$  нуаз [8], и  $\tau_c=4,5 \cdot 10^{-10}$  с дает величину  $r_{\text{вр}}=-4,5-5,9 \text{ \AA}$  (интервал величин  $r_{\text{вр}}$  указан из-за того, что механизм движения радикала не установлен).

Полученное значение  $r_{\text{вр}}$  указывает на малый размер концевого звена цепи. О малом размере концевого радикала и симметрии, близкой к сферической, свидетельствуют также и значения параметра  $\varepsilon \approx 0$  [9], полученные при различных температурах и молекулярных массах полимеров (рис. 6)

$$\varepsilon \approx (I_0/I_{+1})^{1/2} - 1/(I_0/I_{-1}) - 1,$$

где  $I_{+1}$ ,  $I_0$ ,  $I_{-1}$  — интенсивности слабопольной, центральной и высокопольной компонент спектра ЭПР соответственно.

Измерение  $\tau_c$  концевого радикала полимеров различной молекулярной массы, а также радикала, химически связанный с группой, идентичной структуре концевого звена полимера в бензиловом спирте, показало, что  $\tau_c$  не зависит от длины цепи во всем диапазоне температур (рис. 7). Этот результат противоречит выводу о зависимости  $\tau_c$ -концевых групп полиакриламида [10] и полиэтиленоксида в воде [11].

Сравнение времени вращательной корреляции концевой группы, полученной в данной работе ( $\tau_c^k=3,7 \cdot 10^{-10}$  с) и времени вращательной релаксации сегмента полиэтиленгликоля — тетраэтиленгликоля ( $\tau_c^{\text{сегм}}=9 \cdot 10^{-10}$  с) [12], приведенных к одинаковым условиям, дает отношение  $\tau_c^k/\tau_c^{\text{сегм}} \approx 0,4$ .

Авторы глубоко признательны Л. В. Попечевой за помощь в работе, а также К. С. Казанскому и И. В. Кумпаненко за предоставление охарактеризованных образцов полиэтиленгликолов.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
28 III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
2. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970.
3. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
4. П. Дебай, Полярные молекулы, Гостехиздат, 1934.
5. К. А. Валиев, Е. Н. Иванов, Успехи физ. наук, 109, 31, 1973.
6. А. Н. Кузнецов, В. А. Либшиц, Ж. физ. химии, 48, 2995, 1974.
7. A. Teramoto, S. Hiratsuka, Y. Nishijima, J. Polymer Sci., 5, A-2, 37, 1967.
8. А. Вайсбергер, Э. Проксгаузэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
9. А. М. Вассерман, А. Н. Кузнецов, А. Л. Коварский, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, 12, 609, 1971.
10. Y. Nishijima, A. Teramoto, M. Yamamoto, S. Hiratsuka, J. Polymer Sci., 5, A-2, 23, 1967.
11. H. Tanaka, T. Zanagida, A. Teramoto, H. Fujita, J. Chem. Phys., 1, 2416, 1967.
12. D. A. Pinnow, S. J. Candal, T. A. Litovitz, Chem. Phys., 49, 347, 1968.

#### ROTATIONAL MOBILITY OF TERMINAL GROUPS OF MACROMOLECULES IN POLYMER SOLUTIONS

*Shaulov A. Yu., Katsobashvili V. Ya., Tugov I. I.*

#### Summary

Polyethylene oxides spin-marked on terminal groups with  $M=1000, 3000, 6000, 13\,300, 22\,000$  and  $40\,000$  have been synthesized. The times  $\tau_c$  and activation energies of rotational correlation of the terminal groups were measured in the benzyl alcohol within concentration range of the polymer 0,2–50 weight % at  $40-100^\circ\text{C}$ . The independence of  $\tau_c$  on molecular mass of the macroradical was shown. The rotation barriers of the terminal radicals were analyzed and it was shown that the determining barrier is such a one formed by a friction on molecules of medium. The hydrodynamic rotation radius  $r_{\text{rot}}=4,5-5,9 \text{ \AA}$  was calculated. The comparison was made between the correlation times of the terminal group  $\tau_c^t$  and middle segment of the polyethylene oxide  $\tau_c^s$  ( $\tau_c^t/\tau_c^s \approx 0,4$ ). At  $40-100^\circ\text{C}$  the absence of anisotropy of polyethylene oxide solutions in benzyl alcohol was shown up to  $C_{\text{pol}}=50\%$ .