

УДК 541.64:543.422.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ  
ПОЛИ-*N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА  
И ПОЛИ-*N*-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА  
В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ СПИНОВЫХ МЕТОК**

*Александрова Т. А., Карапутадзе Т. М., Папиро А. Б.,  
Кириш Ю. Э., Бассерман А. М.*

Методом спиновых меток исследована сегментальная подвижность поливинилпирролидона и поливинилкапролактама в этаноле, бутаноле и воде. Характеристические времена вращения сегментов не зависят от того, какие метки используют для их определения. Для поливинилкапролактама характеристические времена вращения и эффективные размеры сегментов больше, чем для поливинилпирролидона; эти различия вызваны разными размерами боковых групп макромолекул. Пространственные ограничения вращению спиновой метки зависят от качества растворителя. Вблизи температуры фазового разделения раствора поливинилкапролактама в воде полимерный клубок сжимается в результате внутримакромолекулярного взаимодействия боковых групп; при этом уменьшается сегментальная подвижность макромолекулы и возрастают пространственные ограничения вращению спиновой метки, окруженной объемными боковыми группами.

Интерес к изучению молекулярной динамики поли-*N*-вениллактамов вызван их широким использованием в медицине. Их применение основано на способности образовывать в водных растворах комплексы с различными соединениями. Комплексообразующая способность поли-*N*-вениллактамов в значительной степени определяется их молекулярной динамикой и конформационным состоянием макромолекулы в растворе [1].

Таблица 1

**Параметры сегментальной подвижности спин-меченых полимеров  
(этанол, 298 К)**

Полимер	$[\eta]$ , дл/г	$\bar{M}_w^* \cdot 10^{-3}$	$\tau_{\text{сегм.}}$ , нс	$S \pm 0,02$	$r, \text{ \AA}$
П-4-ВП	—	250	3,3	—	14,0
ПВП-I	0,32	70	4,4	0,81	15,5
ПВП-II	0,30	60	4,4	0,74	15,5
ПВП-II	0,15	23	4,4	0,74	15,5
ПВК-III	0,15	30	8,0	0,81	18,0
ПВК-IV	0,17	40	8,0	0,76	18,0

\* ММ ПВП рассчитана по формуле  $[\eta] = 2,2 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,65}$  [5].

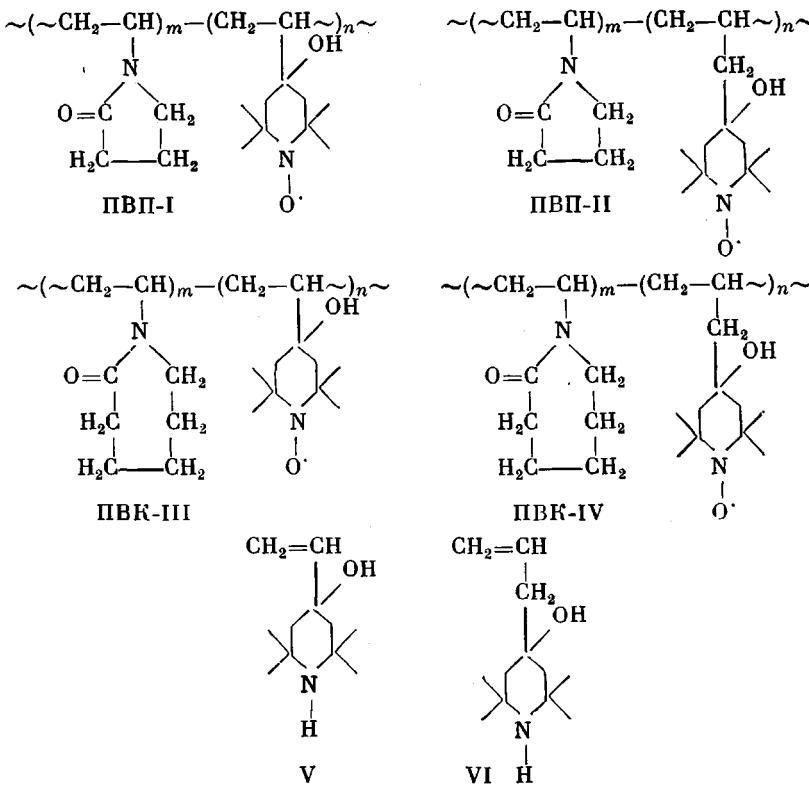
Молекулярная динамика поли-*N*-венилпирролидона и поли-*N*-венилкапролактама в данной работе изучена методом спиновых меток. Для анализа спектров ЭПР спин-мечены макромолекул использована методика, предложенная в работе [2] для изучения спин-мечены глюбулярных белков и развитая в работе [3] для исследования сегментальной подвижности синтетических макромолекул.

Спин-меченные поливинилпирролидон (ПВП-I и ПВП-II) и поливинилкапролактам (ПВК-III и ПВК-IV) получали сополимеризацией соответствующих мономеров с аминами V и VI [4] в изопропаноле при 343 К с использованием в качестве инициатора ДАК. Пиперидиновые группы в сополимерах окисляли в метанольных растворах 30%-ной перекисью водорода в присутствии  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в течение 6 сут при ком-

натной температуре. Метanol удаляли под вакуумом, остаток промывали водой и сушили в вакууме над щелочью. Содержание спиновых меток — одна из 100–200 мономерных звеньев.

Спектры 1%-ных растворов полимеров регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 1 Гц, точность термостатирования  $\pm 0,5^\circ$ . Константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) определяли, используя в качестве эталона водный раствор соли Фреми ( $a_N = 13,091$  Гц). Значения констант СТВ спин-меченых ПВП-I, ПВП-II, ПВК-III, ПВК-IV совпадают и равны: в смесях вода — глицерин  $a_N = 16,8$  Гц,  $2A_{zz} = 75,3$  Гц; в смесях этанол — глицерин  $a_N = 16,1$  Гц,  $2A_{zz} = 72,4$  Гц.

Молекулярные массы полимеров определены из значений характеристических вязостей растворов [5], вязкости растворителей измерены на вискозиметре Хеппера или взяты из работы [6].



**Анализ спектров ЭПР.** Анализ спектров ЭПР спин-меченых полимеров проводили с использованием модели, согласно которой метка участвует в двух типах движения: быстрой анизотропной переориентации с периодом  $\tau_m \ll 10^{-9}$  с относительно сегмента макромолекулы и медленном диффузионном вращении вместе с сегментом с характеристическим временем  $\tau_{сегм} \gg \tau_m$  [2, 3].

Быстрое анизотропное вращение метки приводит к частичному усреднению дипольного электрон-ядерного взаимодействия и анизотропии зеемановского взаимодействия; это усреднение характеризуется параметром

$$S = \Delta \bar{A} / \Delta A = (\bar{A}_{\parallel} - a_N) / (A_{\parallel} - a_N), \quad (1)$$

где  $\Delta A = A_{zz} - \frac{1}{2}(A_{xx} + A_{yy})$ ,  $\Delta \bar{A} = \bar{A}_{\parallel} - \bar{A}_{\perp}$ ;  $A_{xx}$ ,  $A_{yy}$ ,  $A_{zz}$  — главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия,  $\bar{A}_{\parallel}$  и  $\bar{A}_{\perp}$  — аксиально симметричные частично усредненные главные значения,  $a_N = \frac{1}{3}(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})$ ,  $A_{\parallel} = A_{zz}$ ,  $A_{\perp} = \frac{1}{2}(A_{xx} + A_{yy})$ .

Параметр  $S$  характеризует пространственные ограничения вращению спиновой метки; он связан с углом раствора конуса, в котором вращается метка, соотношением

$$S = \frac{1}{2}(\cos^2 \alpha + \cos \alpha) \quad (2)$$

Для нитроксильного радикала, жестко связанного с макромолекулой,  $S = 1$  ( $\alpha = 0$ ); уменьшение  $S$  соответствует увеличению угла прецессии мет-

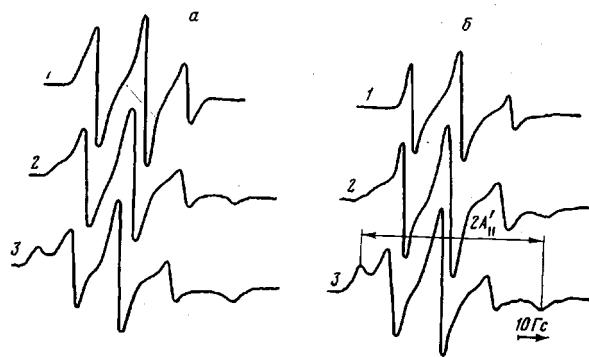


Рис. 1. Спектры ЭПР 1%-ных растворов ПВП-І (а) и ПВП-ІІ (б) в этаноле (1) и в смесях этанола с глицерином с содержанием глицерина 20 (2) и 50 об. % (3)

ки  $\alpha$ , и при  $S=0$  вращение метки слабо связано с сегментальным движением макромолекулы.

Характеристические времена вращения сегментов определяли, исследуя зависимость параметра  $2A_{\parallel}'$  спектров ЭПР (рис. 1) от вязкости растворителя. Вязкость растворителей — воды, этанола, бутанола — изменяли, добавляя в раствор глицерин. Линейная зависимость параметра  $2A_{\parallel}'$  от  $(T/\eta)^{0.8}$  свидетельствует о том, что все условия теоретической модели выполняются (рис. 2). Резкое отклонение от линейной зависимости при больших вязкостях вызвано тем, что при этом нарушается условие быстрого вращения метки  $\tau_m \ll 10^{-9}$  с. Экстраполируя значения  $2A_{\parallel}'$  к  $T/\eta \rightarrow 0$ , находим  $2A_{\parallel}$  и по уравнению (1) вычисляем параметр  $S$ . Для каждой экспериментальной точки на рис. 2 находим значение  $\Delta_{\parallel} = 2A_{\parallel} - 2A_{\parallel}'$  и по теоретической зависимости  $\tau_{\text{сегм}}$  от  $\Delta_{\parallel}$ , приведенной в работе [2], определяем характеристическое время вращения сегмента  $\tau_{\text{сегм}}$ .

**Влияние на  $\tau_{\text{сегм}}$  строения макромолекулы.** В табл. 1 приведены характеристические времена вращения сегментов и значения параметра  $S$  для спин-мечевых ПВП и ПВК (этанол, 298 К). В табл. 1 представлены также времена вращения сегментов поли-4-винилпиридина (П-4-ВП) [3].

Из приведенных результатов следует, что характеристические времена вращения сегментов не зависят от того, какая спиновая метка использована для их определения. Они характеризуют движение самих сегментов, а не спиновой метки. Увеличение размеров заместителя в боковой группе макромолекулы приводит к уменьшению сегментальной подвижности. Это общая закономерность, которая обнаружена также методами диэлектрической релаксации [7] и поляризованной люминесценции [8].

Параметр  $S$  зависит от строения метки: чем более жестко связана метка с полимерным сегментом, тем более ограничено ее самостоятельное движение и параметр  $S$  ближе к единице. Сопоставим характеристические времена, полученные в данной работе, с временами релаксации, характеризующими внутримолекулярную подвижность полимера, определенными методом поляризованной люминесценции.

Время вращательной диффузии сферической частицы радиуса  $a$  в вязкой среде, определенное методом поляризованной люминесценции, равно [8]

$$\tau_{\text{вл}} = \frac{1}{2D} = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}, \quad (3)$$

где  $D$  — коэффициент вращательной диффузии.

Характеристическое время вращательного броуновского движения той же частицы, определенное методами магнитного резонанса (ЭПР или ЯМР) записывается в виде [9]

$$\tau_{\text{вр}} = \frac{1}{6D} = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad (4)$$

Таким образом, между характеристическими временами вращения частицы, определенными разными методами, существует соотношение

$$3\tau_{\text{ЭПР}} = \tau_{\text{пл}} \quad (5)$$

Время релаксации, характеризующее внутримолекулярную подвижность полимера, близкого по строению к изученному в данной работе, — сополимера винилпирролидона (90%) и виниламина (10%), — в метаноле, определенное методом поляризованной люминесценции, равно 17 нс (при вязкости 0,89 спуз) [10].

Значение, приведенное к вязкости этанола (1,096 спуз) равно:  $\tau_{\text{пл}} = 17 \text{ (1,096/0,89)} = 21 \text{ нс}$ . Учитывая соотношение (5), получаем:  $\tau_{\text{пл}}/3 = 7 \text{ нс}$ ; это значение менее чем в 2 раза отличается от значения (4,4 нс), определенного в данной работе для ПВП методом ЭПР.

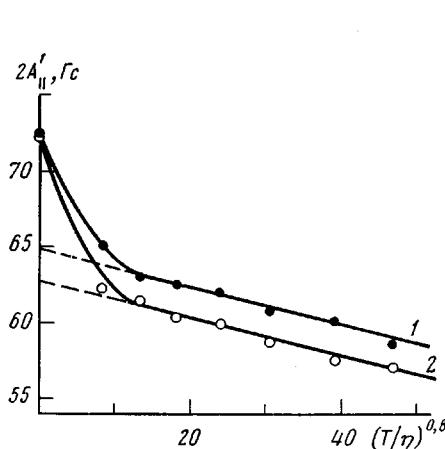


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость параметра спектра ЭПР  $2A_{II}'$  от  $(T/\eta)^{0,8}$  в смесях этанол — глицерин при 298 К. 1 — ПВК-III, 2 — ПВК-IV

Рис. 3. Зависимость  $\tau_{\text{сегм}}$  от  $\eta/T$ . I — поливинилкапролактам, II — поливинилпирролидон, III — поли-4-винилпиридин [3]. 1 — ПВП-I, 2 — ПВП-II, 3 — ПВК-III, 4 — ПВК-IV

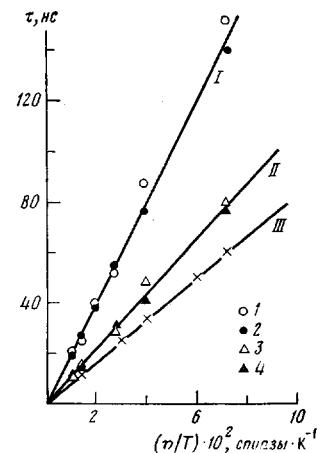


Рис. 3

Результаты, полученные методами ЭПР и поляризованной люминесценции, отличаются незначительно; по-видимому, оба метода регистрируют один и тот же релаксационный процесс.

Зависимость характеристического времени сегментального движения от вязкости растворителя подчиняется уравнению (4) (рис. 3); из этих данных были рассчитаны эффективные гидродинамические радиусы (табл. 1, данные для ПВП из работы [3]). Увеличение объема боковых заместителей карбоцепной макромолекулы приводит к возрастанию эффективных размеров сегмента.

**Влияние качества растворителя.** Рассмотрим влияние качества растворителя на характеристики подвижности метки в полимерном клубке. Зависимость параметра  $2A_{II}'$  от  $(T/\eta)^{0,8}$  для ПВК-III в разных растворителях приведена на рис. 4; параметры сегментальной подвижности ПВП-I и ПВК-III представлены в табл. 2. В плохом растворителе (воде) макромолекулярный клубок упакован более компактно, чем в хороших (спиртах); это следует из сопоставления значений характеристической вязкости полимеров в разных растворителях. Этим объясняется тот факт, что в воде вращение метки более ограничено (параметр  $S$  ближе к единице), чем в спиртах. Таким образом, параметр  $S$  является чувствительным индикатором изменения конформации макромолекул в растворе.

Особенно резко внутримолекулярная подвижность изменяется вблизи температуры расслаивания  $T_p$  раствора полимера. Раствор ПВК в воде имеет нижнюю критическую  $T_p$ . Температура расслаивания 1% -

ного ПВК-III в воде равна 306 К. Выше (гетерогенная система) и ниже (гомогенный раствор) этой температуры спектры ЭПР спиновой метки существенно отличаются (рис. 5). Известно, что метод спиновых меток и зондов позволяет изучать фазовые равновесия в растворах полимеров и получать фазовые диаграммы в широком интервале концентраций полимера в растворе [11].

При приближении к температуре расслаивания (при нагревании раствора) полимерный клубок сжимается; это проявляется в уменьшении характеристической вязкости раствора (табл. 3). Сжатие полимерного клубка, вызванное внутримакромолекулярным взаимодействием боковых групп, приводит к увеличению параметра  $S$  вблизи  $T_p$ , т. е. возрастают

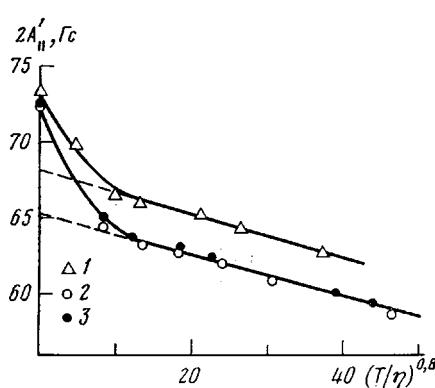


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость параметра спектра ЭПР  $2A_{\parallel}'$  для ПВК-III от  $(T/\eta)^{0.8}$  для систем вода — глицерин (1), этанол — глицерин (2), бутанол — глицерин (3)

Рис. 5. Спектры ЭПР 1%-ных растворов ПВК-III в воде при температурах 283 (1), 298 (2) и 313 К (3).  $2A_{\parallel}'=58,8$  (1); 66,5 Гц (3). Температура расслаивания раствора 306 К

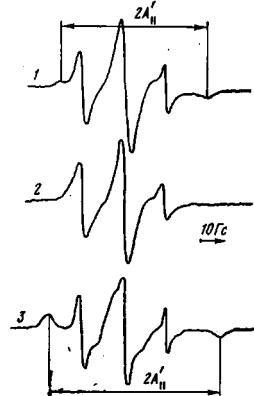


Рис. 5

пространственные ограничения движению спиновой метки и уменьшается амплитуда ее вращения. Важно подчеркнуть, что вращение метки, встроенной между боковыми группами макромолекулы, моделирует движение этих групп и лимитируется подвижностью и пространственным расположением соседних звеньев.

Сжатие полимерного клубка вблизи  $T_p$  приводит также к уменьшению сегментальной подвижности макромолекулы. Обычно с ростом температуры сегментальная подвижность возрастает. Действительно, вдали от  $T_p$  характеристические времена вращения сегментов уменьшаются с ростом температуры. Дальнейшее повышение температуры вызывает уменьшение сегментальной подвижности макромолекулы (значения  $\tau_{\text{сегм}}$  при 303 К больше, чем при 298 К, табл. 3).

Таким образом, характеристические времена вращения сегментов и их эффективные размеры для ПВК значительно больше, чем для ПВП;

Таблица 2

Характеристические времена вращения сегментов и параметр  $S$  для ПВК и ПВП в разных растворителях (298 К)

Раство- ритель	$[\eta]$ , дл/г	$\tau_{\text{сегм}}$ , нс	$S \pm 0,02$	$[\eta]$ , дл/г	$\tau_{\text{сегм}}$ , нс	$S \pm 0,02$	
ПВП-І				ПВК-ІІІ			
Вода	0,15	2,0	0,84	0,32	5,0	0,87	
Этанол	0,50	4,4	0,81	0,60	8,0	0,81	
Бутанол	—	9,0	0,81	—	17,0	0,81	

Таблица 3

Изменение характеристической вязкости раствора ПВК-III в воде, сегментальной подвижности и параметра  $S$  вблизи расслаивания

T, K	$[\eta]$ , дл/г	$\tau_{\text{сегм.}}$ , нс	$S \pm 0,02$
288	0,171	8,5	0,87
298	0,150	5,0	0,87
303	0,124	5,5	0,94

эти различия обусловлены различиями размеров боковых групп макромолекулы. Вблизи температуры фазового разделения раствора гидрофобное взаимодействие боковых групп макромолекулы приводит к сжатию полимерного клубка; в результате уменьшается сегментальная подвижность и возрастают пространственные ограничения вращению метки, окруженной объемными боковыми группами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кирш Ю. Э., Сусь Т. А., Карапутадзе Т. М., Кобяков В. В., Синицына Л. А., Островский С. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2734.
2. Дудич И. В., Тимофеев В. П., Волькенштейн М. В., Мишарин А. Ю. Молек. биол., 1977, т. 11, № 3, с. 685.
3. Вассерман А. М., Александрова Т. А., Дудич И. В., Тимофеев В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1441.
4. Шапиро А. Б., Скрипинченко Л. Н., Павликов В. В., Розанцев Э. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 1, с. 151.
5. Кирш Ю. Э., Карапутадзе Т. М., Серегун В. И., Сусь Т. А., Судкевич О. И., Твердохлебова И. И., Панов В. П. Хим. фарм. ж., 1980, № 7, с. 107.
6. Краткий справочник химика. 7-е изд. М.-Л., 1964, с. 296.
7. Готлиб Ю. Я. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972, с. 373.
8. Ануфриева Е. Б., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Скорогодов С. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1430.
9. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970, с. 246.
10. Ануфриева Е. Б., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Семисотнов Г. В., Соловский М. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1329.
11. Александрова Т. А., Вассерман А. М., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 21, № 1, с. 137.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт технологии кровезаменителей  
и гормональных препаратов

18.VI.1981

#### STUDY OF SEGMENTAL MOBILITY OF POLY-N-VINYL PYRROLIDONE AND POLY-N-VINYL CAPROLACTAM IN SOLUTIONS BY SPIN LABELS METHOD

Aleksandrova T. A., Karaputadze T. M., Shapiro A. B.,  
Kirsh Yu. E., Vasserman A. M.

#### Summary

The segmental mobility of polyvinyl pyrrolidone and polyvinylcaprolactam in ethanol, butanol and water has been studied by spin labels method. The characteristic times of segments rotation do not depend on the nature of the label used for their determination. The characteristic times of rotation and effective dimensions of the segment of polyvinyl caprolactam are more than for polyvinyl pyrrolidone, these differences are due to the different dimensions of side groups of macromolecules. The steric hindrances of the rotation of the spin label depend on the quality of the solvent. Near the temperature of phase separation of polyvinyl caprolactam solution in water the polymer coil is compressed as a result of intramolecular interaction of side groups, the segmental mobility of the macromolecule is decreased and steric hindrances of the rotation of the spin label surrounded by bulky side groups are increased.