

ОПД и ОПТ синтезировали полиприсоединением по анионному механизму окиси пропилена к 1,2-пропиленгликолю, или глицерину соответственно. Олигомеры характеризовались узким ММР (по данным ГПХ) и практически не содержали примесей другой функциональности (по данным тонкослойной бумажной хроматографии) [5]. ММ рассчитывали исходя из содержания концевых гидроксильных групп, которое определяли по методике [8]. Их значения и содержание ОН-групп (в скобках) составляли 310 (10,97%), 620 (5,48%), 1020 (3,33%) для ОПД и 920 (5,54%) для ОПТ. Очистка и подготовка олигогифиров к опыту, методики определения давления пара и энталпий смешения изложены в работе [4]. Для расчета химического потенциала воды использовали уравнение $\Delta\mu_1 = -RT \ln f/f_0$, где R – газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К; f и f_0 – фугитивность паров воды над раствором и чистой воды. Фугитивность рассчитывали из относительного давления паров воды над растворами олигогифиров по формуле [9]: $\ln(f/f_0) = \ln(p/p_0) + X(1-p/p_0)$, где $X = -[(\beta - v_1)p]/RT$, p и p_0 – давление паров воды над раствором и чистой воды, Па; β – второй вириальный коэффициент паров воды, л/моль [10]; v_1 – мольный объем воды, л/моль. Изменение химического потенциала олигогифира рассчитывали из $\Delta\mu_1$ по уравнению Гиббса – Дюгема. Методика расчетов $\Delta\mu_2$ и средней свободной энергии смешения не отличалась от описанной в работах [1, 11]. Величину $T\Delta S^m$ определяли по формуле $T\Delta S^m = \Delta h^m - \Delta g^m$. Избыточные термодинамические функции смешения представляли собой разницу между реальными величинами и рассчитанными из предположения об идеальности растворов. Параметр взаимодействия определяли по формуле, приведенной в работе [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С., Кузнецов В. Н., Плюснина Т. А., Солдатов В. В., Цилипоткина М. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 1991.
2. Malcolm G. N., Rowlinson J. S. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, № 7, p. 921.
3. Наверухин Ю. И., Рогов Е. А. Успехи химии, 1971, т. 40, № 3, с. 369.
4. Медведев З. Н., Петрова Н. И., Тараканов О. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 674.
5. Билимова Е. С., Гладковский Г. А., Голубев В. М., Медведев З. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2240.
6. Lakhpal M. L., Chhina K. S., Sharma S. C. Indian J. Chem., 1968, v. 6, № 9, p. 475.
7. Зинченко В. Д., Манк В. В., Мусеев В. А., Овечаренко Ф. Д. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 1, с. 44.
8. ГОСТ 25261-82 (СТ СЭВ 2978-81).
9. Moore W. R., Shuttleworth R. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 2, p. 733.
10. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром: Справочное пособие. М.-Л.: Наука, 1966, с. 70.
11. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
10.X.1982

УДК 541.64:539.2:543.422.27

СВЯЗЬ КОНСТАНТ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СПИН-МЕЧЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СЕТКИ

Лифшиц М. И., Комаров Е. В.

Изучение связи молекулярных свойств полимерных систем с параметрами магнитного резонанса является актуальной задачей физики макромолекул. Нами получено соотношение, связывающее параметры ЭПР спин-меченої полимерной сетки с ее молекулярными параметрами, а именно: константы сверхтонкой структуры с густотой сетки и термодинамической гибкостью полимерных цепочек. Рассмотрим метку, жестко связанную с полимерной цепочкой, без вращения вокруг связи, соединяющей метку с макромолекулой. Это означает, что движение метки происходит только совместно с движением сегментов цепочки, соединяющей узлы сетки. Для спищих полимеров модель сегмента, совершающего изотропное броуновское вращение не пригодна [1], так как без разрыва узлов сетки полимерная цепочка не может принять всех направлений в пространстве. Следовательно, движение сегментов макромолекулы, включенной своими

концами в сетку, должно носить анизотропный характер. Для описания свойств полимерной сетки нами по аналогии с работой [2] использована модель свободносочлененной цепи [3] с фиксированными в пространстве концами. Фиксация концов цепочки означает, что во временной шкале ЭПР, так же как и в шкале времени ЯМР [2], узлы сетки можно считать неподвижными. Метка движется лишь вместе с сегментом, а движение сегмента, хотя и быстрое в шкале времени ЭПР, но анизотропное, поэтому усреднение тензора сверхтонкой структуры движением должно быть не полным. Следовательно, можно ожидать появления спектра ЭПР, характерного для анизотропных систем. Этот спектр в силу аксиальной симметрии движения относительно оси, соединяющей узлы сетки, можно охарактеризовать двумя константами сверхтонкой структуры: параллельной A_{\parallel} и перпендикулярной A_{\perp} .

Значения A_{\perp} и A_{\parallel} могут быть получены в виде [4]

$$A_{\perp} = \frac{1}{2} \langle 1 - \cos^2 \theta \rangle (A_{zz} - A_{xx}) + A_{xx} \quad (1)$$

$$A_{\parallel} = \langle \cos^2 \theta \rangle (A_{zz} - A_{xx}) + A_{xx}, \quad (2)$$

где A_{zz} и A_{xx} ($A_{xx} \approx A_{yy}$) – известные компоненты тензора сверхтонкой структуры метки, θ – угол между осью z и направлением магнитного поля H_0 . Треугольные скобки означают усреднение по быстрому анизотропному движению. Вычисляем $\langle \cos^2 \theta \rangle$ в соответствии с выбранной моделью [2, 3]. Будем считать, что ось z (направление 2рт орбитали азота иминоксильной метки) параллельна вектору r , соединяющему концы сегмента. Можно показать, что изменение направления оси z относительно вектора r приводит к несущественному изменению числового множителя в конечном результате. Расстояние между неподвижными узлами сетки примем равным среднеквадратичному для свободносочлененной полимерной цепочки. Тогда выражение для $\langle \cos^2 \theta \rangle$ имеет вид [3, 2]

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{5} n^{-1}, \quad (3)$$

где n – количество статистических сегментов в цепи, соединяющей узлы сетки.

Подстановка формулы (3) в соотношения (1) и (2) дает

$$A_{\perp} = a - \frac{A_{zz} - A_{xx}}{5n}$$

$$A_{\parallel} = a + \frac{2(A_{zz} - A_{xx})}{5n}$$

$$\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp} = \frac{3(A_{zz} - A_{xx})}{5n},$$

где $a = \frac{A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}}{3}$ – константа в случае изотропного вращения.

Учитывая, что $n = \frac{1}{ms}$ [2] (m – мольное содержание сшивателя, s – параметр термодинамической жесткости, численно равный количеству мономерных звеньев в одном статистическом сегменте), получаем

$$\Delta A = \frac{3}{5} (A_{zz} - A_{xx}) sm \quad (4)$$

Соотношение (4) в весьма простой форме отражает тот факт, что увеличение жесткости цепи s и густоты сетки m должно ограничивать сегмен-

тальное движение, усиливать его анизотропный характер и, следовательно, в большей мере препятствовать усреднению сверхтонких взаимодействий, т. е. увеличивать значение ΔA . Отметим, что расчет, основанный на рассмотренной модели, предсказывает линейную зависимость определяемого из спектра параметра ΔA от содержания спивающего агента (густоты сетки). К сожалению, нам не удалось найти в литературе экспериментальных спектров ЭПР спин-меченых полимерных сеток. Однако хорошее согласие расчетов с помощью модели свободносочлененной цепи с фиксированными концами ЯМР-свойств полимерных сеток с экспериментом [2] позволяет надеяться, что соотношение (4) можно использовать для определения молекулярных параметров сеточной структуры по данным ЭПР спектров спин-меченых полимерных сеток.

Сопоставляя в этом плане возможности методов ЭПР и ЯМР, следует отметить, что анизотропный характер движения может быть определен непосредственно по виду спектра ЭПР — при анизотропии в спектре появляются внутренние и внешние экстремумы [4]. Для выявления анизотропного характера движения, по данным ЯМР, требуются более длительные эксперименты, например получение температурных зависимостей параметров ЯМР [2]. Еще одним преимуществом ЭПР при решении рассматриваемой задачи является то обстоятельство, что в результате введения спин-метки можно получить только один тип сигналов ЭПР. В то же время спектры ЯМР полимерных сеток содержат, как правило, большое число взаимно перекрывающихся на частотной шкале сигналов от химически неэквивалентных ядер, что затрудняет анализ анизотропного движения. Однако необходимость предварительного введения метки (свободнорадикальной молекулы) в полимерную систему для исследования методом ЭПР делает иногда метод ЯМР более удобным. Следует также учитывать возможность изменения термодинамической жесткости макромолекулы при присоединении к ней спиновой метки.

Формула (4) получена для регулярной сетки, т. е. когда по образцу $n=const$ и когда отсутствуют другие нерегулярности, например цепочки, входящие в сетку только одним концом или петли-цепочки, концы которых принадлежат одному узлу. Для нерегулярной сетки необходимо учитывать не только распределение цепочек по длинам, но и распределение средних расстояний между соседними узлами. Возможно, допущение о том, что расстояние между концами цепочек в сетке соответствует размерам невозмущенной цепи, справедливо в общем случае для макромолекул в аморфном конденсированном состоянии [5], для цепей нерегулярной сетки требует уточнения. Отсюда вытекает необходимость изучения влияния нерегулярности полимерной сетки на параметры магнитного резонанса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вассерман А. М., Александрова Г. А., Дудич И. В., Тимофеев В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1428.
2. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2229.
3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
4. Зелиг И. В кн. Метод спиновых меток / Под ред. Берлинер Л. М.: Мир, 1979, с. 412.
5. Lieser G., Fischer E. W., Ibel K. J. Polymer Sci. C, 1975, № 1, р. 39.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт антибиотиков
и ферментов медицинского назначения

Поступила в редакцию
27.X.1982