

УДК 541.64:539.199:543.422.27

**СЕГМЕНТАЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ СПИН-МЕЧЕНОГО
ПОЛИСТИРОЛА В РАСТВОРЕ**

Вассерман А. М., Александрова Т. А., Яковлева И. В.,
Шапиро А. Б.

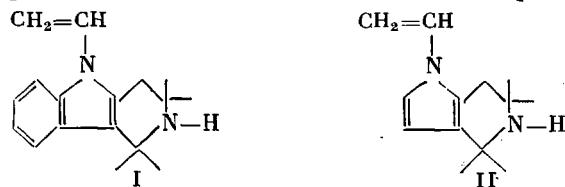
Для определения характеристических времен сегментальной подвижности спин-меченого полистирола в разбавленном растворе использована методика, основанная на модели анизотропного вращения спиновой метки на полимерной цепи. Полученные методом ЭПР результаты хорошо согласуются с данными поляризованной люминесценции и диэлектрической релаксации. Сделан вывод о том, что в релаксационных процессах полистирола в растворе, регистрируемых методами ЭПР, поляризованной люминесценции и диэлектрической релаксации, принимает участие приблизительно одинаковое число мономерных звеньев.

Молекулярная динамика спин-меченого ПС в растворе изучена достаточно подробно. Использовали полимеры, в которых спиновая метка была введена в *пара*- или *мета*-положение бензольного кольца [1] в основную цепь макромолекулы [2, 3] или находилась на концах цепи [4]. Характеристические времена вращения меток, найденные с использованием модели изотропного вращения [5], незначительно отличаются от времен, определенных по временам релаксации протонов (ЯМР ^1H) и атомов углерода основной цепи и бензольного кольца [1], но, как правило, меньше значений, полученных методом поляризованной люминесценции [6] или диэлектрической релаксации [7].

Существуют разные точки зрения относительно наблюдаемых различий. По мнению авторов работы [3], это вызвано тем, что в различных релаксационных процессах участвует разное число мономерных звеньев. С другой стороны, в работе [8] высказано предположение, что наблюдаемые различия связаны с тем, что методы ЭПР и ЯМР (с использованием модели изотропного вращения) дают характеристические времена, определяемые как внутримолекулярной (сегментальной) подвижностью, так и быстрыми, высокочастотными движениями основной цепи и боковых групп, тогда как другими методами (например методом поляризованной люминесценции) определяются характеристические времена медленных движений основной цепи.

Цель настоящей работы — определить времена сегментальных движений спин-меченого ПС в растворе и сопоставить полученные данные с результатами других методов.

Спин-меченные полимеры получали радикальной сополимеризацией стирола с 9-винил-2,2,4,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидро- γ -карболином (I) или с 1-винил-4,4,6,6-тетраметил-4,5,6,7-тетрагидро-5-азаиндолом (II) с последующим окислением аминов в нитроксильные радикалы. Синтез соединений I и II описан в работе [9]



Сополимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах в инертной атмосфере при соотношении стирол:амин=100:1 при 80–90° в течение ~50 ч в при-

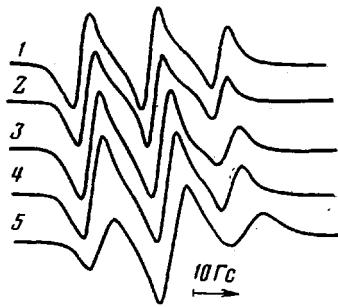


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР спин-меченого ПС-І в растворе в толуоле (2,75 вес.%) при 90 (1), 50 (2), 10 (3), 0 (4) и -30° (5)

Рис. 2. Спектры ЭПР растворов ПС-ІІ в смесях толуола с *m*-крезолом при -10°. [м-крезол] = 0 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4) и 100 об.% (5)

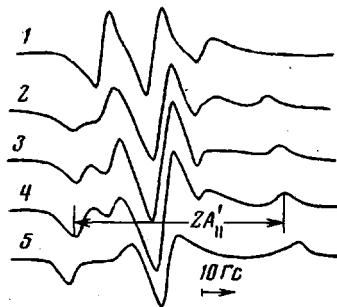
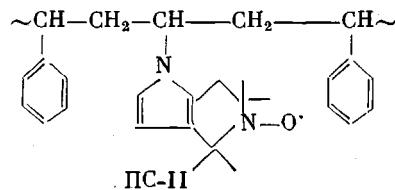
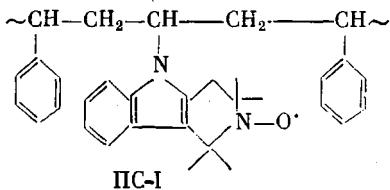


Рис. 2

существии 1 вес.% ДАК в качестве инициатора. Полученные полимеры растворяли в бензоле и осаждали в гексане. Амины окисляли в растворах полимеров в хлороформе *m*-надбензойной кислотой при 0° в течение ~20 ч. Спин-меченные полимеры ПС-І и ПС-ІІ (формулы приведены ниже) отмывали от непрореагировавших мономеров трехкратным переосаждением из растворов в толуоле в метанол. Выход полимеров 70%.



ПС-І: Найдено, %: С 92,1; Н 7,2; N 0,5. $(C_8H_8)_n(C_{11}H_{24}N_2O)_m$. Вычислено, %: С 92,0; Н 7,7; N 0,57. $n=99,85$, $m=0,15\%$.

ПС-ІІ: Найдено, %: С 91,0; Н 8,2; N 0,1. $(C_8H_8)_n(C_{12}H_{19}N_2O)_m$. Вычислено, %: С 92,2; Н 7,7; N 0,06. $n=99,8$, $m=0,2\%$.

Молекулярные массы ПС-І и ПС-ІІ составляют $5 \cdot 10^4$ и $9.5 \cdot 10^2$ соответственно. Первая определена вискозиметрическим методом, вторая – эбулиоскопическим. Содержание спиновых меток 1 на ~680 (ПС-І) и 1 на ~500 мономерных звеньев (ПС-ІІ).

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона ERS-220, частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 0,5 Гс. точность термостатирования $\pm 0,5^\circ$.

Времена корреляции вращения спиновой метки определяли традиционным способом по формулам для модели изотропного вращения [5]. Характеристические времена вращения сегментов $\tau_{\text{сегм}}$ получали, исследуя зависимость расстояния между крайними экстремумами спектров ЭПР растворов ПС-І и ПС-ІІ от вязкости растворителя при постоянной температуре [10]. Вязкость растворителя (толуола) изменяли добавлением *m*-крезола; вязкость растворителей при разных температурах измеряли на вискозиметре Хепплера.

Таблица 1

Времена корреляции τ , энергии активации E и предэкспоненциальные множители τ_0 вращения спиновых меток в разбавленных растворах ПС в толуоле

Полимер	τ , нс (25°)	τ_0 , с	E , кДж/моль	Литература
ПС-І	1,1	$7,4 \cdot 10^{-12}$	$12,1 \pm 2,1$	–
ПС-ІІ	0,8	$5,3 \cdot 10^{-12}$	$12,1 \pm 2,1$	–
ПС-ІІІ	3,2	$4,2 \cdot 10^{-12}$	16,3	[2]
ПС-ІV	0,26	$3,4 \cdot 10^{-12}$	10,9	[3]
ПС-V	0,55 (30,2°)	–	18,0	[1]
ПС-VI	0,54 (20°)	–	18,0	[1]
ПС-VII	0,39 (52°)	–	$16,3 \pm 1,7$	[1]
Зонд *	0,03	–	–	–

* 9-винил-2,2,4,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидро-γ-карболин-1-оксил.

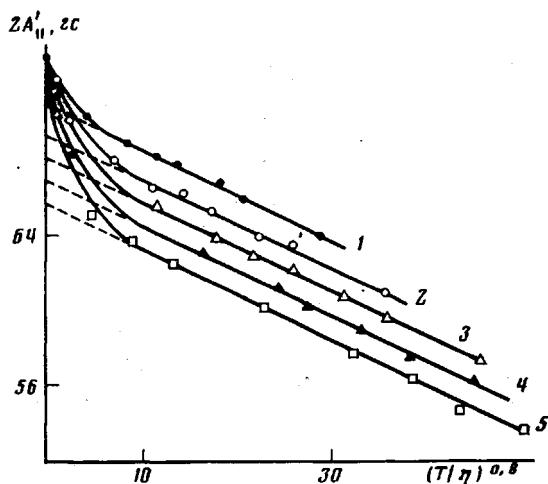
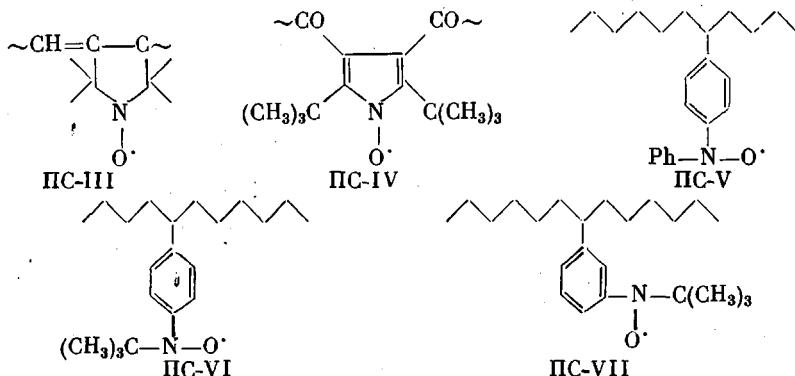


Рис. 3. Зависимость параметра $2A_{\parallel}'$ от $(T/\eta)^{0.8}$ для растворов ПС-І в смесях толуола с *m*-крезолом при -30 (1), -20 (2), -10 (3), 0 (4) и 10° (5)

Вращательная подвижность спиновых меток. Примеры спектров ЭПР растворов спин-меченого ПС-І при разных температурах приведены на рис. 1; времена корреляции вращения метки, рассчитанные из этих спектров, представлены в табл. 1. В табл. 1 даны также времена корреляции вращения метки в растворах спин-меченого ПС-ІІ и результаты для полимеров ПС-ІІІ – ПС-ІІІІ, полученные в работах [1–3].



Из данных табл. 1 следует, что времена корреляции вращения меток зависят от их размеров и положения в макромолекуле и для растворов в толуоле при 25° лежат в интервале $0,2$ – $1,1$ нс. Исключение составляет ПС-ІІІ; по мнению авторов работы [2], аномально большие времена в последнем случае объясняются тем, что рядом с меткой в цепи макромолекулы находится двойная связь. Вращательная подвижность меток, ковалентно связанных с макромолекулой, существенно меньше, чем для зонда в том же растворителе.

Сегментальная подвижность ПС в растворе. Для определения сегментальной подвижности спин-меченого ПС в растворе использована методика, предложенная в работе [10] и подробно изложенная в работах [8, 11, 12]. Методика основана на изучении вязкостной зависимости спектров ЭПР растворов спин-меченыых полимеров при постоянной температуре.

Примеры спектров ЭПР растворов ПС-І в смесях толуол – *m*-крезол при постоянной температуре приведены на рис. 2. При увеличении вязкости растворителя в спектрах появляются «внешние экстремумы», расстояние между которыми $2A_{\parallel}'$ возрастает при повышении вязкости растворителя (рис. 3).

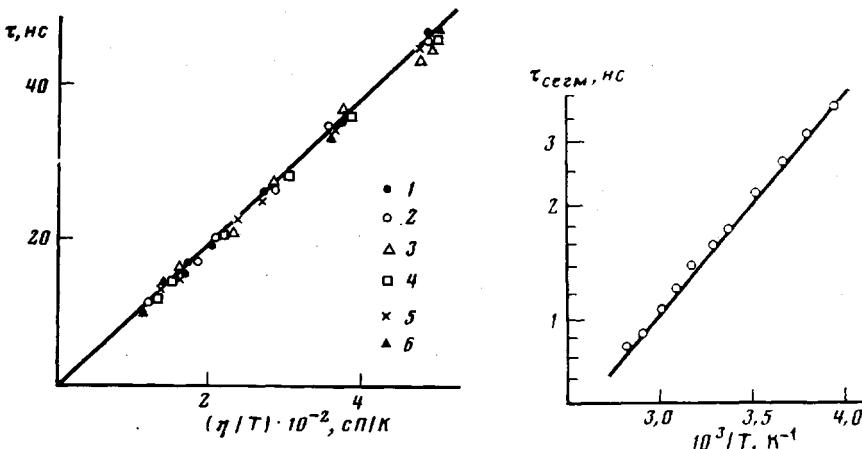


Рис. 4. Зависимость $\tau_{\text{сегм}}$ от η/T для растворов ПС-І и ПС-ІІ при -30 (1), -20 (2), -10 (3), 0 (4), 10° (5) и 20° (6)

Рис. 5. Температурная зависимость характеристического времени вращения сегментов ПС в толуоле

Значения параметра S и характеристических времен вращения сегментов $\tau_{\text{сегм}}$ для растворов ПС в смеси толуол:м-крезол=1:1, рассчитанные аналогично методике [11] из результатов, представленных на рис. 3, приведены в табл. 2. Как и для других полимеров [8, 11, 12], значения $\tau_{\text{сегм}}$ не зависят от спиновой метки, используемой для их определения. В обоих случаях (для ПС-І и ПС-ІІ) параметр S близок к единице (0,8–0,9); это объясняется тем, что метка связана непосредственно с полимерной цепью. С повышением температуры параметр S уменьшается, т. е. движение метки становится более обособленным, независимым от движения полимерной цепи.

Зависимость $\tau_{\text{сегм}}$ от вязкости растворителя в координатах уравнения Стокса – Эйнштейна $\tau = 4\pi\eta r^3/3kT$ (где r – эффективный гидродинамический радиус частицы) представлена на рис. 4. Независимо от способа изменения вязкости (изменение температуры или состава растворителя) выполняется единая зависимость $\tau_{\text{сегм}}$ от вязкости растворителя. Значение эффективного размера кинетического сегмента ($2r=28$ Å, что соответствует 12 мономерным звеньям) ПС в растворе практически совпадает с величиной кинетического сегмента поли-4-винилпиридина [11], определенной по той же методике, и незначительно отличается от величины термодинамического сегмента ПС (~20 Å, что соответствует ~7,9 звеньев) [13].

Для спектров ЭПР растворов ПС-І и ПС-ІІ в толуоле крайние широкие экстремумы не наблюдаются, поскольку характеристические времена вращения сегментов ПС в толуоле меньше 5 нс. В этом случае значения $\tau_{\text{сегм}}$ находили экстраполяцией по уравнению Стокса – Эйнштейна (рис. 4) значений, определенных при больших вязкостях растворителя. Зависимость характеристического времени вращения сегментов ПС в толуоле от температуры приведена на рис. 5.

Сопоставим полученные результаты с временами вращения сегментов ПС в толуоле при 25° , определенными методами диэлектрической ре-

Таблица 2

Характеристические времена вращения сегментов $\tau_{\text{сегм}}$ и параметров S для растворов ПС в смеси толуола с м-крезолом состава 1:1

T°	$\tau_{\text{сегм}}$, нс	$S \pm 0,02$	$\tau_{\text{сегм}}$, нс	$S \pm 0,02$	T°	$\tau_{\text{сегм}}$, нс	$S \pm 0,02$	$\tau_{\text{сегм}}$, нс	$S \pm 0,02$	
	ПС-І		ПС-ІІ			ПС-І		ПС-ІІ		
-30	34,0	0,94	34,0	0,91	-10	15,5	0,87	15,5	0,86	
-20	25,0	0,90	25,0	0,88	0	11,0	0,84	11,5	0,83	

лаксации (ДР) и поляризованной люминесценции (ПЛ).

Метод	ЭПР	ДР [7]	ПЛ [6]
$\tau_{\text{сегм, нс}}$	1,8	5,1	8,9

При сопоставлении характеристических времен, определенных методами магнитного резонанса с результатами, полученными методами ДР и ПЛ, следует иметь в виду, что для частицы, совершающей диффузионное броуновское вращение, между этими временами выполняется соотношение $\tau_{\text{пл, др}} = 3\tau_{\text{ЭПР}}$: тогда получим $\tau_{\text{др}}/3 = 5,1/3 = 1,7$ нс и $\tau_{\text{пл}}/3 = 8,9/3 = 2,96$ нс.

Таким образом, характеристические времена вращения сегментов ПС в растворе, определенные методом ЭПР, незначительно отличаются от значений, найденных методами ДР и ПЛ. Данный факт заставляет принять, что в указанных случаях в релаксационном процессе принимает участие приблизительно равное число мономерных звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буллок А. Т., Камерон Г. Г. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М., 1980. С. 253.
2. Simon P., Sümegi L., Rockenbauer A., Tüdös F., Cseko J., Hideg K. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1137.
3. Friedrich C., Lauprêtre F., Noël C., Monnerie L. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 4. P. 1119.
4. Bullock A. T., Cameron G. G., Reddy N. K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74. № 3. P. 727.
5. Метод спиновых меток. Теория и применение/Под ред. Берлинера Л. М., 1979. 639 с.
6. Anufrieva E. V., Gotlib Yu. Ya. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 40. № 1. P. 3.
7. Mashimoto S. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 1. P. 91.
8. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 242 с.
9. Трофимов Б. А., Нестеренко Р. Н., Михалева А. И., Шапиро А. Б., Алиев И. А., Яковлева И. В., Карабин Г. А. // Химия гетероциклических соединений. 1986. № 4. С. 481.
10. Дудич И. В., Тимофеев В. П., Волькенштейн М. В., Мишарин А. Ю. // Молекулярная биология. 1977. Т. 11. № 3. С. 685.
11. Вассерман А. М., Александрова Т. А., Дудич И. В., Тимофеев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1441.
12. Александрова Т. А., Карапугадзе Т. М., Шапиро А. Б., Кирш Ю. Э., Вассерман А. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2373.
13. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 617.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24.XII.1985

SEGMENTAL MOBILITY OF SPIN-LABELED POLYSTYRENE IN SOLUTION

Vasserman A. M., Aleksandrova T. A., Yakovleva I. V.,
Shapiro A. B.

Summary

To determine the characteristic times of segmental mobility of spin-labeled polystyrene in dilute solution the technique based on the model of anisotropic rotation of the spin label on the polymer chain is used. The results obtained by ESR method coincide with results of polarization luminescence and dielectrical relaxation methods. The approximately same amount of repeating units is concluded to participate in relaxational processes registered by ESR, polarization luminescence and dielectrical relaxation methods.