

УДК 678.01.53

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. В. АНУФРИЕВА, член-корреспондент АН СССР М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН,
Ю. Я. ГОТЛИБ, М. Г. КРАКОВЯК, С. С. СКОРОХОВ, Т. В. ШЕВЕЛЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ С ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИМИ МЕТКАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И БОКОВЫХ РАДИКАЛАХ

Метод поляризованной люминесценции (п.л.) позволяет изучать внутримолекулярную подвижность макромолекул в растворе, если к ним ковалентно присоединить люминесцирующие группы (метки, «репортеры») (1-4). Число таких меток должно быть небольшим (одна на 500-1000 звеньев полимера), чтобы не изменять свойства макромолекулы. Нами разработаны методы получения некоторых типов полимеров с люминесцирующими метками, обладающими заданными

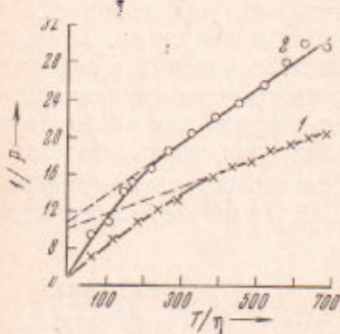


Рис. 1. Зависимость поляризации люминесценции P от вязкости растворителя η (спз) при постоянной температуре $1/P(T/\eta)$ для растворов полиметилметакрилата (ПММА) с люминесцирующими метками. 1 — для макромолекул с антраценом, включенным в основную цепь ($\tau = 7,3 \cdot 10^{-9}$ сек), 2 — для макромолекул с антраценом в боковом радикале ($\tau = 4,2 \cdot 10^{-9}$ сек). Растворитель — смесь этилацетата с глицерином. $T = 298^\circ \text{K}$

свойствами (2, 5). В основе этих методов лежат реакции с участием макромолекул или сополимеризации с применением специально синтезированных мономеров, содержащих люминесцирующую группу. Полимеры (полиметакриловая кислота — ПМАК, полиметилметакрилат — ПММА) с метками, включенными в основную цепь макромолекул, получены с помощью изомеризационной полимеризации 9-винилантрацена (6). Перечисленные методы позволяют варьировать количество меток, их природу и положение в макромолекуле.

В качестве объектов исследования были выбраны полимеры акрилового ряда, — ПММА, ПМАК, полиакриловая кислота (ПАК). Методом п.л. было изучено поведение времен релаксации ρ , характеризующих внутримолекулярную подвижность макромолекул в растворе (4), в зависимости от следующих факторов: 1) положения люминесцирующей метки в макромолекуле (в основной цепи или на конце бокового радикала); 2) свойств люминесцирующей группы (химической структуры, оптических свойств, степени гидрофобности); 3) гибкости бокового радикала, несущего люминесцирующую группу. Зависимость внутримолекулярной подвижности макромолекул ПМАК от их конформационных состояний была изучена нами ранее (2, 3).

В настоящей работе проведено сравнительное исследование внутримолекулярной подвижности в макромолекулах ПМАК и ПММА, имеющих люминесцирующую метку (антрацен) в основной цепи или на конце бокового радикала (одна метка на 500-1000 звеньев полимера). Спектры поглощения и люминесценции растворов полимеров с антраценом, включенным в основную цепь, практически совпадают со спектрами 9,10-диметилантрацена, а для полимеров с антраценом на конце бокового радикала спектры совпадают со спектрами 9-метилантрацена со сдвигом в длинноволновую область на 2 мμ. Этот сдвиг определяется увеличением длины

алкильных заместителей в положениях 9 или 9,10 молекул антрацена, включенных в полимерную цепь. Длительность люминесценции τ растворов в этилацетате макромолекул ПММА с антраценом, включенным в основную цепь, составляет $7,3 \cdot 10^{-9}$ сек., для ПММА с антраценом на конце бокового радикала $\tau = 4,2 \cdot 10^{-9}$ сек*. При исследовании всех полимеров были использованы образцы с молекулярным весом $\bar{M}_n = 100\,000 - 400\,000$. Для определения времен релаксации ρ (¹) измерены зависимости поляризации люминесценции растворов макромолекул от вязкости растворителя при 25° С (рис. 1). Вязкость растворителя изменялась добавлением глицерина к воде для растворов ПМАК или триацетина к этилацетату для ПММА. Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют о больших значе-

Таблица 1

Времена релаксации $\rho \cdot 10^{-9}$ сек. при $\eta_{пр} = 0,44$ спз и 25° С

Система	Метка	
		
ПМАК в воде, $\alpha = 0$	66	70
ПМАК в воде, $\alpha = 0,5$	8,1	16
ПМАК в метаноле	8,4	15
ПММА в этилацетате	6,9	19

Примечание. Здесь и в табл. 2 все значения ρ приведены для одного значения вязкости растворителя $\eta_{пр}$ α — степень ионизации. Концентрация полимера в растворе 0,05%.

ниях времен релаксации, определенных для макромолекул с антраценом в основной цепи, по сравнению с ρ для макромолекул с антраценом на конце бокового радикала. Времена релаксации как для меток в боковом радикале, так и для метки, включенной в основную цепь, ведут себя одинаково при изменении химического строения (ПМАК, ПММА) и при их конформационных превращениях (ПМАК при $\alpha = 0$ и $\alpha = 0,5$ (²)).

Как уже отмечалось в (²⁻⁴), средние времена релаксации при заданной температуре пропорциональны вязкости растворителя. Изучение температурной зависимости времен релаксации и сопоставление ее с температурной зависимостью вязкости растворителя позволяет получить дополнительную информацию о механизмах внутримолекулярной подвижности и о барьерах внутреннего вращения в цепи и боковых радикалах (ср. (⁷)). Для полимера с меткой в цепи (ПММА в этилацетате) полученный нами температурный коэффициент времени релаксации, энергия активности — $u = [d \ln \rho / d(1/kT)]$ имеет малое значение ~ 2 ккал/моль, близкое к энергии активации вязкого течения растворителя $u_v = 2,1$ ккал/моль. Отсюда следует, что в случае движения участка основной цепи ПММА, т. е. для сегментного движения, доминирующий механизм движения не связан с преодолением внутрицепных барьеров внутреннего вращения $\Delta u = u - u_v$. Следует отметить, что энергия активации времен диэлектрической релаксации ПММА в толуоле превышает энергию активации вязкого течения растворителя на $\sim 4,5$ ккал/моль.

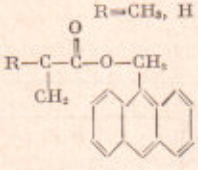
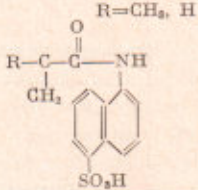
Для изучения зависимости информации, получаемой методом п.л., от свойств самой метки — химического строения, оптических свойств и способа ее присоединения (степени гибкости бокового радикала с люминес-

* Значения τ растворов ПМАК, ПММА определены на флуорометре ГОИ ИФ-39 Т. В. Веселовой, Л. А. Лиморевой, В. И. Широковым, которым авторы приносят сердечную благодарность.

дирующей группой) были сопоставлены данные для макромолекул ПМАК и ПАК с различными метками в боковом радикале — гидрофобной, содержащей антрацен, и гидрофильной, ациламинонафталинсульфокислотной (табл. 2). Длительность люминесценции τ для изученных люминесцирующих групп в водных растворах ПМАК составляет соответственно $10,3 \cdot 10^{-9}$ сек и $5,2 \cdot 10^{-9}$ сек. Для исследованных макромолекул (табл. 2) для каждой из меток получены близкие значения времен релаксации. Связь

Таблица 2

Времена релаксации $\rho \cdot 10^{-9}$ сек. при $\eta_{sp} = 0,44$ спз, 25°C

Система	Метка	
	$\text{R}=\text{CH}_3, \text{H}$ 	$\text{R}=\text{CH}_2, \text{H}$ 
ПМАК в воде, $\alpha = 0$	66	67
ПМАК в воде, $\alpha = 0,5$	8,1	6,6
ПАК в воде, $\alpha = 0$	11	9,4

времен релаксации с химическим строением макромолекул (ПМАК, ПАК) и их конформациями (ПМАК, $\alpha = 0$, $\alpha = 0,5$ (²)) имеет одинаковый характер для меток обоих типов. Этот результат особенно примечателен, если учесть различия во внутренней гибкости радикалов, содержащих антрацен и нафталин. В первом случае возможно внутреннее вращение с барьером $\sim 2-3$ ккал/моль, например, вокруг связи $-\text{O}-\text{CH}_2-$. В последнем случае, наличие амидной группировки делает радикал более жестким.

Полученные нами данные о связи времени релаксации ρ с химической структурой и конформацией макромолекул для полимеров с метками в цепи и боковых радикалах, а также данные об отсутствии заметного влияния на ρ строения метки, находящейся в боковом радикале (ПМАК), позволяют сделать следующие выводы.

1. Уменьшение среднего времени релаксации, определяемого методом п.л. для макромолекул с метками в боковом радикале, по сравнению с ρ , определяемым для макромолекул с метками, включенными в основную цепь, может быть обусловлено движением в гибком боковом радикале.

2. Сравнение этих времен позволяет оценить вклад внутренней подвижности бокового радикала в суммарное время релаксации.

3. Метод п.л. позволяет получить информацию о внутримолекулярной подвижности макромолекул в растворе и сегментальном движении основной полимерной цепи как для полимеров с меткой в основной цепи, так и для полимеров с люминесцирующими метками, находящимися на концах боковых радикалов.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
21 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Weber, Biochem. J., 52, 155 (1952). ² Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., ДАН, 182, № 2, 361 (1968). ³ Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., ДАН, 186, № 4, 854 (1969). ⁴ Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн и др., Изв. АН СССР, сер. физ., № 3 (1970). ⁵ М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., А11, № 11, 2499 (1969). ⁶ A. Rembaum, A. Eisenberg, Macromol. Rev., 1, 57 (1967). ⁷ Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1377 (1966); А9, 2267 (1967).