

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1962

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С КРАСИТЕЛЯМИ В РАСТВОРАХ

II. ВЛИЯНИЕ РН СРЕДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ

И. Н. Ермоленко, М. А. Катибников

В предыдущем сообщении [1] нами изучалось взаимодействие полиметакриловой кислоты (ПМК) с люминесцирующим красителем родамином бЖ в водных растворах. Исследование поляризации люминесценции наряду с изучением спектров поглощения и люминесценции, а также изменение интенсивности люминесценции водных растворов родамина бЖ в присутствии ПМК показало, что характер образующихся агрегатов полимер—краситель существенно изменяется по мере увеличения концентрации кислого полиэлектролита в растворе. Поскольку, исходя из теории электролитов Дебая — Хюкеля, при повышении концентрации полиэлектролита в растворе растет одновременно и концентрация низкомолекулярных противоионов, т. е. растет ионная сила раствора, приводящая к изменению формы макромолекул, представляло интерес рассмотреть влияние на люминесцентные характеристики концентрации полимера при фиксированном pH и влияние pH при фиксированной концентрации полиэлектролита. Вместе с тем, так как ранее [1] исследовался лишь один люминесцирующий краситель — родамин бЖ, в настоящем исследовании целесообразно было изучить также и красители другой природы. Результаты таких опытов обсуждаются в данной работе.

Измерение поляризации люминесценции и интенсивности люминесценции производили на установке, описанной в [1].

Возбуждение люминесценции при измерении поляризации люминесценции производили светом с длиной волны вблизи максимума длинноволновой полосы поглощения каждого красителя. В качестве скрещивающихся светофильтров применяли для родамина бЖ, нейтрального красного и аурамина 00 соответственно фильтры КС-11, КС-12 и интерференционный светофильтр с $\lambda = 525 \text{ м}\mu$.

В опытах же по изучению интенсивности люминесценции возбуждение производилось в области 365 $\text{м}\mu$, где, как мы наблюдали, изменение спектров поглощения при увеличении концентрации полиэлектролита сравнительно невелико и поэтому изменение спектров поглощения не повлияло бы существенно на измеряемую интенсивность люминесценции. Измерение pH растворов производили на потенциометре ППИ-58 со стеклянными электродами.

На рис. 1 приведены результаты опытов по изучению степени поляризации люминесценции родамина бЖ при различных концентрациях полиметакриловой кислоты в растворах, подкисленных соляной кислотой. Опыт показывает, что для более кислых растворов соответствующее возрастание степени поляризации люминесценции наступает при больших концентрациях полиметакриловой кислоты. Предельные значения степени поляризации для кислых растворов оказались несколько ниже.

Для более детального изучения этого эффекта мы провели опыт с применением буферных растворов. (Буферная смесь — двухзамещенный фосфат натрия — лимонная кислота). На рис. 2 приведена зависимость сте-

пени поляризации люминесценции от концентрации растворов ПМК с различными pH. Из анализа этих кривых прежде всего следует, что возрастание степени поляризации люминесценции наблюдается лишь для более кислых растворов. При pH=6,8 сколько-нибудь существенного роста

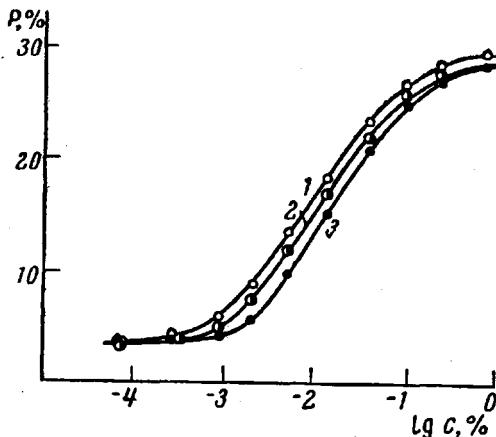


Рис. 1. Зависимость степени поляризации люминесценции водных растворов родамина 6Ж ($c=10^{-5}$ моль/л) от концентрации полиметакриловой кислоты для раствора с начальным значением pH = 5,7 (1) и подкисленных HCl растворов, pH = 3,5 (2) и pH = 2,5 (3)

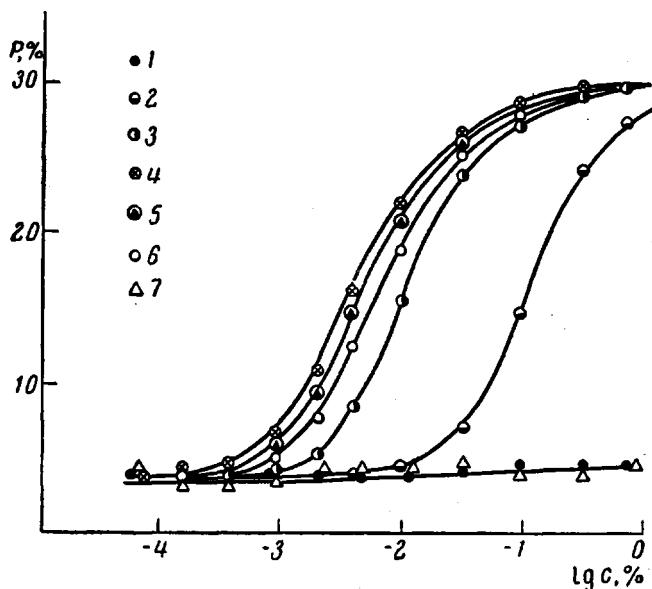


Рис. 2. Зависимость степени поляризации люминесценции для буферированных растворов родамина 6Ж ($c=10^{-5}$ моль/л) от концентрации полиметакриловой кислоты:

1 — значение pH = 6,8; 2 — pH = 5,7; 3 — pH = 2,3; 4 — pH = 4,5;
5 — pH = 5,2; 6 — pH = 3,6; 7 — спиртовый раствор родамина 6Ж
($c=10^{-8}$ моль/л)

поляризации нет в широких изученных пределах концентрации ПМК (до 0,5%). Для раствора при pH=5,7 возрастание поляризации наступает лишь при сравнительно больших концентрациях ПМК ($c = 0,008\%$), как это следует из кривой 2 на рис. 2.

В довольно узких пределах pH (в области 4—5,5) степень поляризации резко возрастает уже при малых концентрациях ПМК ($c = 0,0002\%$). Отметим, что по данным Арнольда и Овербека [2] рК₀ полиметакриловой кислоты, полученная экстраполяцией на очень малую степень ионизации данных потенциометрического титрования, оказалась порядка 4,85.

На рис. 3 приведены результаты измерения интенсивности люминесценции тех растворов, степень поляризации люминесценции которых представлена на рис. 2. Характер этих кривых находится в хорошем соответствии с данными о поляризации люминесценции соответствующих растворов. В растворе при больших значениях pH не наблюдается существенных изменений интенсивности люминесценции с увеличением концентрации

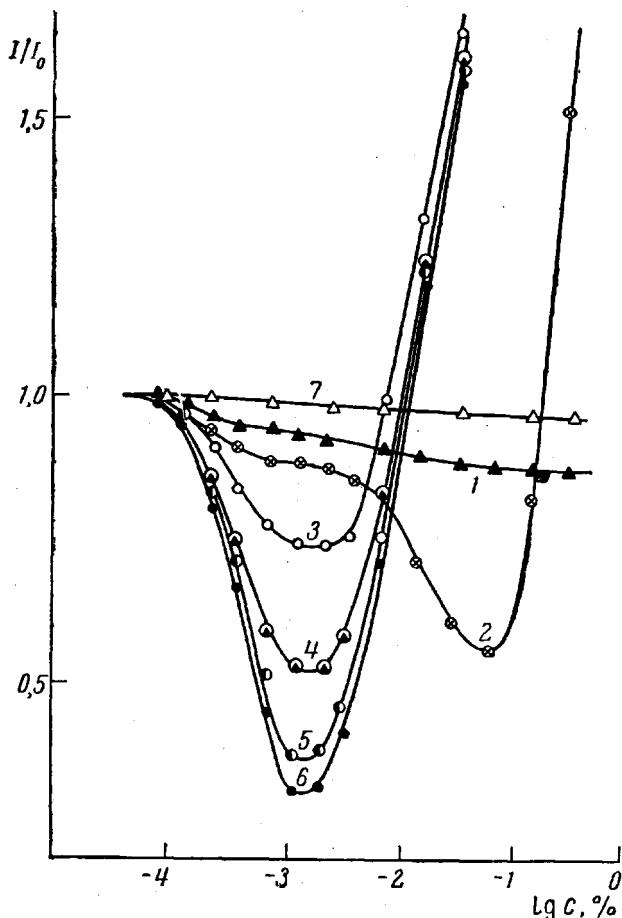


Рис. 3. Кривые изменения относительной интенсивности люминесценции для различных водно-буферных растворов родамина 6Ж ($c = 10^{-5}$ моль/л) от концентрации полиметакриловой кислоты:

1 — значение $pH = 6,8$; 2 — $pH = 5,7$; 3 — $pH = 2,3$;
4 — $pH = 3,6$; 5 — $pH = 5,2$; 6 — $pH = 4,5$; 7 — спиртовый раствор родамина 6Ж ($c = 10^{-5}$ моль/л)

ПМК (кривая 1, рис. 3). Для всех остальных растворов увеличение концентрации ПМК сначала вызывает падение интенсивности люминесценции, а затем, при pH ниже области 4—5,5, наблюдается возрастание интенсивности люминесценции, сопровождающееся резким увеличением поляризации люминесценции. Как мы уже обсуждали в предыдущем сообщении [1], область падения интенсивности соответствует образованию нелюминесцирующих агрегатов полимера и красителя. Эта область смещается для менее кислых растворов к большим концентрациям ПМК (кривая 2, рис. 3). Наиболее глубокое падение интенсивности люминесценции с увеличением концентраций ПМК происходит для растворов с pH вблизи 4—5,5 (кривая 5 и 6, рис. 3).

На рис. 4 представлена зависимость степени поляризации люминесценции от pH буферированных растворов красителя и ПМК. Для различных концентраций ПМК резкое возрастание степени поляризации люминесценции происходит в одной и той же сравнительно узкой области pH вблизи 4–5,5.

Снижение измеряемой степени поляризации люминесценции в кислой области может быть обузвано затруднению включения красителя в уже воз-

никшие плотные глобулы полимера в отличие от опытов, описанных в [1], где приготовление исследуемых растворов проводилось путем постепенного добавления ПМК в водный небуферированный раствор красителя.

Увеличение концентрации ПМК при постоянном pH раствора должно сопровождаться агрегацией полимера в растворе и, следовательно, увеличением размеров частиц, а также изменением формы макромолекул в растворе,

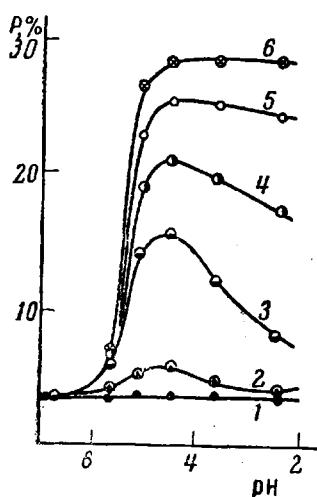
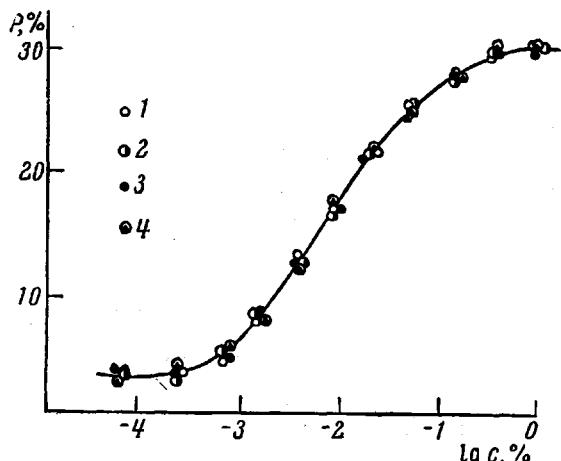


Рис. 4. Зависимость степени поляризации люминесценции буферированных растворов родамина 6Ж ($c = 10^{-5}$ моль/л) для различных концентраций полиметакриловой кислоты:

1 — концентрация полиметакриловой кислоты 0,000025%; 2 — 0,0008%; 3 — 0,0025%; 4 — 0,008%; 5 — 0,025% и 6 — 0,08%

степени свернутости, обузданной увеличением ионной силы раствора за счет роста концентрации противоионов [3, 4]. Несмотря на это, как следует из данных рис. 4, не наблюдается заметного изменения области pH, где осуществляется резкое изменение степени поляризации. Поэтому было



В этих опытах наряду с полидисперсным препаратом ПМК низкого молекулярного веса, приготовленного как описано в [1], мы использовали три образца ПМК с молекулярными весами (по вискозиметрическим данным) 800 000, 360 000 и 140 000, полученными при различной температуре, времени полимеризации и концентрации инициаторов. Результаты этих опытов представлены на рис. 5. Оказалось, что в изученных пределах концентраций ПМК изменение поляризации люминесценции не зависит от молекулярного веса. Это обстоятельство находится в соответствии с выводами Качальского [3,5] о том, что степень полимеризации не является

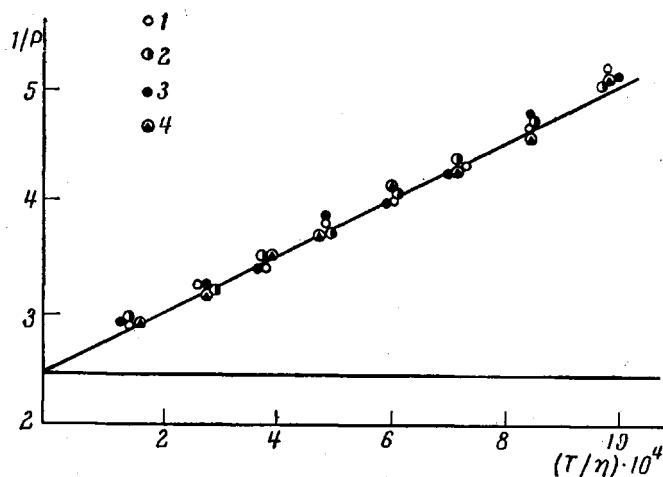


Рис. 6. Изменение поляризации люминесценции водных растворов родамина 6Ж в присутствии ПМК ($c = 0,1\%$) от температуры:

1 — препарат мол. веса 800 000; 2 — 360 000; 3 — 140 000 и 4 — олидисперсный препарат низкого молекулярного веса

определяющим фактором в характере строения раствора ПМК. Состояние полимера в растворе определяется степенью ионизации и не зависит от степени полимеризации. При низких степенях ионизации молекулы ПМК представляют собой непроницаемые плотно свернутые глобулы благодаря многочисленным внутримолекулярным водородным связям и ван-дер-ваальсовским взаимодействиям. Поведение таких частиц в растворе подчиняется уравнению Эйнштейна [5].

Как следует из теории Смолуховского — Эйнштейна, средняя величина угла поворота недеформируемой сферической частицы $\Delta\phi$ объема v в жидкости с вязкостью η за время Δt определяется соотношением:

$$\Delta\phi^2 = \frac{1}{3} \frac{RT}{\eta v} \Delta t. \quad (1)$$

В соответствии с этим угол поворота частицы падает с увеличением ее объема. Деполяризация люминесценции, как известно, определяется вращательным движением частиц за время жизни возбужденного состояния τ молекул красителя (по формуле Лёвшина — Перрена [6]):

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{RT}{v\eta} \tau, \quad (2)$$

где p — измеряемая степень поляризации, p_0 — предельное значение степени поляризации в отсутствие вращательной деполяризации ($\eta \rightarrow \infty$, $\tau \rightarrow 0$). В наших опытах с растворами полимеров различной концентрации и молекулярного веса, содержащих агрегаты различного объема, оказалось, что степень поляризации не зависит от объема частиц. Отсюда можно

полагать, что угол поворота частиц полимера в растворе за время τ столь мал, что вращением этих частиц, как целого, при изучении поляризации флуоресценции можно пренебречь. Последнее обстоятельство, по-видимому, не может относиться за счет асимметрии частиц ПМК в растворе, которая наблюдалась в опытах Вебера [10] при изучении поляризованной люминесценции красителей, химически связанных с белком. По Веберу кривая зависимости $1/p$ от T/η (по формуле Лёвшина — Перрена с учетом асимметрии формы молекул) в сильной мере зависит от молекулярного веса белка. Для белков с молекулярным весом больше 300 000 кривая зависимости $1/p$ от T/η переходит в горизонтальную прямую, так как время релаксации для таких молекул слишком велико. Для рассматриваемого нами случая формула (2) линейно связывает $1/p$ и T/η (рис. 6), однако независимо от степени полимеризации для всех исследованных нами препаратов наклон прямых совпадает и не переходит в горизонтальную прямую даже для препарата ПМК с молекулярным весом 800 000.

Отсутствие горизонтальной прямой для молекул ПМК с молекулярным весом больше 300 000 и то обстоятельство, что линейная зависимость $1/p$ от T/η выполняется в сравнительно широком пределе исследованных нами температур, по-видимому, предполагает наличие отдельных частиц ПМК с очень малой степенью асимметрии и большим временем релаксации. Примечательно, что высокая устойчивость частиц (глобул) ПМК при повышении температуры наблюдалась в опытах Качальского с сотрудниками [8]. Однако при изученных нами концентрациях не исключено, что в растворе ПМК образуются и более крупные агрегаты. Это могло бы нивелировать наклон кривых рис. 6.

Иначе, разумеется, обстоит дело для растворов низкомолекулярных веществ. Здесь при обычной сольватации красителя, когда размер частиц сравнительно невелик, поляризация люминесценции чувствительна к размерам агрегата (краситель + сольватная оболочка), вращение которого, как целого, обусловливает деполяризацию люминесценции. Это позволило Севченко и Саржевскому [8] разработать изящный метод определения размеров сольватных оболочек в растворах люминесцирующих красителей.

В наших опытах поляризация люминесценции не достигает величины предельной ($p = 50\%$), которая имела бы место в отсутствие деполяризующих факторов [11]. Эта деполяризация люминесценции красителя в исследуемых растворах определяется, очевидно, наряду с деполяризацией за счет наличия красителя вне частиц полимера [1,16], также деполяризацией красителя внутри частиц полимера в растворе, обязанной движению кинетических звеньев ПМК и молекул или ионов красителя относительно звеньев ПМК. В связи с этим существенно исследовать рассматриваемое нами явление, взяв в качестве объекта красители, не люминесцирующие в водных растворах, но люминесцирующие в состоянии взаимодействия с полимером.

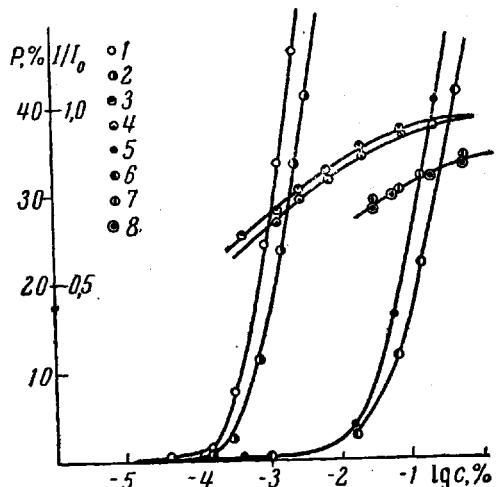
Из таких красителей мы изучали аурамин 00 и нейтральный красный. Люминесцентные свойства подобных красителей при взаимодействии с отдельными полимерами изучались ранее [12].

На рис. 7 показана зависимость интенсивности и поляризации люминесценции этих красителей от концентрации ПМК для растворов при pH 5,5 и 3. Люминесценция возникает лишь при достижении определенных концентраций ПМК, причем для более кислых растворов соответствующий эффект увеличения интенсивности и поляризации наступает при больших концентрациях полимера. Это соответствует обсуждавшемуся выше эффекту для родамина БЖ. Несколько более низкое значение степени поляризации для кислых растворов, по-видимому, может относиться как за счет люминесценции красителей, связанных на «поверхности» глобул, так и за счет менее плотной упаковки глобул. Интересен наблюдавшийся рост степени поляризации люминесценции с увеличением концентрации ПМК, обусловленный, по-видимому, увеличением локальной вязкости, харак-

теризующей падение проницаемости глобул с уменьшением pH или изменением характера агрегации частиц с увеличением концентрации полимера. Наблюдаемая нами степень поляризации люминесценции в этом случае ($p = 38\%$) близка к величине степени поляризации $p = 40\%$ твердого раствора красителя в твердом полиметилметакрилате, полученной по методике, описанной в работе [13].

Рис. 7. Зависимость интенсивности и поляризации люминесценции водных растворов аурамина 00 и нейтрального красного ($c = 10^{-5}$ моль/л) от концентрации полиметакриловой кислоты:

1 и 5 — изменение интенсивности люминесценции; 3 и 7 — поляризация люминесценции аурамина 00 соответственно для растворов при $\text{pH} = 5,5$ и 3; 2 и 6 — изменение интенсивности люминесценции; 4 и 8 — поляризации люминесценции для нейтрального красного соответствующих pH



Этот факт, по-видимому, может относиться к тому, что в рассматриваемом нами случае при низких pH образуются растворы, подобные растворам полимера в плохих растворителях [14, 15]. Наблюдающаяся аналогия в поведении нейтрального красного и основных красителей родамина 6Ж и аурамина 00, по-видимому, подтверждает мнение о включении красителя в глобулы полимера в кислой среде по механизму, соответствующему образованию твердых растворов красителей в полимерах. Обсуждение подобных эффектов для белковых растворов проведено Лауренсом [16]. Оптические свойства красителя в фазе полимера существенно зависят от полярности полимера и растворителя. С этим связана также величина коэффициента распределения красителя между полимером и растворителем. Так, исследование зависимости люминесцентных свойств спиртового раствора родамина 6Ж от концентрации ПМК не обнаруживает заметного эффекта увеличения ни поляризации люминесценции, ни изменения интенсивности люминесценции (рис. 2 и 3). Подкисление этих растворов соляной кислотой до $\text{pH}=3$ также не вызывает существенных изменений поляризации и интенсивности люминесценции. Более подробное изложение результатов этих опытов будет сделано нами позже; отметим здесь лишь, что взаимодействие катионов красителя с активными группами (карбоксилами) полиметакриловой кислоты не может быть определяющим механизмом в рассматриваемом случае, так как аналогичные явления наблюдались нами как для основных, так и для нейтральных и кислых красителей, находящихся в растворе данного полимера.

Поскольку красители различной природы дают совершенно аналогичные зависимости изменения степени поляризации от pH и концентрации ПМК и резкое возрастание степени поляризации осуществляется в узкой области pH, можно полагать, что эти закономерности определяются в основном изменением свойств раствора полимера при изменении pH и концентрации ПМК. Следовательно, возможен широкий выбор люминесцирующего красителя, являющегося своего рода индикатором для изучения растворов полимеров методом измерения поляризации люминесценции добавленных в исследуемый раствор полимера весьма малых количеств красителя. Разумеется, в каждом случае желательна проверка влияния добавки красителя на строение раствора полимера.

Выводы

1. Изучена поляризация люминесценции и интенсивность люминесценции родамина 6Ж, аурамина ОО и нейтрального красного в водных растворах полиметакриловой кислоты при различных концентрациях, pH и для образцов полиэлектролита различного молекулярного веса.

2. Показано, что резкое изменение поляризации люминесценции происходит в узкой области pH (5,5—4). Эта область pH не изменяется с увеличением концентрации полиметакриловой кислоты и в изученных пределах не зависит от молекулярного веса полиэлектролита.

3. Высокая степень поляризации люминесценции наблюдается для растворов полиметакриловой кислоты и красителей, не люминесцирующих в водных растворах в отсутствие полимера.

4. Результаты работы показывают, что измерения поляризации люминесценции красителей, введенных в небольшом количестве в раствор, могут характеризовать состояние частиц полимера в растворе в качестве дополнительного метода исследования строения растворов полимеров, причем эти характеристики не будут существенно осложнены влиянием размеров частиц полимера.

Институт общей и неорганической химии АН БССР

Поступила в редакцию
3 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Катибников, И. Н. Ермоленко, Высокомолек. соед., 3, 105, 1961.
2. R. Arnold, J. Th. G. Overbeck, Rec. trav. chim., 69, 196, 1950.
3. A. J. Katchalsky, J. Polymer Sci., 3, 897, 1948.
4. С. Е. Бреслер, Сб.: Успехи химии и технологии полимеров, М., 1957.
5. A. J. Katchalsky, J. Polymer Sci., 7, 393, 1953; 12, 158, 1954.
6. В. Л. Лёвшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, ГИТЛ, 1951.
7. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
8. A. Silbergberg, J. Eliasoff, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 23, 259, 1957.
9. А. М. Саржевский, А. Н. Севченко, Ж. физ. химии, 33, 2410, 1959.
10. G. Weber, Biochem. J., 51, 145, 1952.
11. П. П. Феофилов, Поляризованныя люминесценция атомов, молекул и кристаллов, М., 1959.
12. G. Oster, J. Polymer Sci., 16, 235, 1955.
13. Г. П. Гуринович, А. М. Саржевский, А. Н. Севченко, Оптика и спектроскопия, 7, 668, 1959.
14. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Саратов, 1959.
15. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, М., 1959.
16. D. J. R. Laurence, Biochem., J., 51, 168, 1959.

SPECTRAL AND LUMINESCENCE INVESTIGATION OF POLYELECTROLYTE — DYE INTERACTION IN SOLUTION. II. EFFECT OF THE pH OF THE MEDIUM AND THE CONCENTRATION OF POLYMETHACRYLIC ACID ON THE LUMINESCENCE POLARIZATION OF DYES

I. N. Ermolenko, M. A. Katibnikov

S u m m a r y

From a study of the polarization of luminescence of dyes in aqueous solutions of polymethacrylic acid it has been shown that such measurements may serve as the basis for a method of investigating the structure of polymer solutions which could characterize the «packing density» of the polymer in solution. Evidently such data would not be distorted by the effect of varying particle size of the polymers. The use of dyes not exhibiting luminescence in solution when outside of the polymer particles allows one in the polarization measurements to account for the dye only incorporated in the polymer particle.