

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

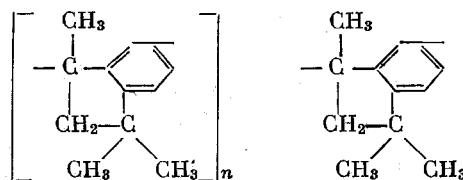
1965

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОБРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*E. В. Ануфриева, Н. Г. Илларионова, С. И. Кленин,
Т. В. Шевелёва*

Исследование подвижности макромолекул в растворе методом поляризованной люминесценции проводилось в ряде работ. Исследовались макромолекулы с присоединенными малыми люминесцирующими молекулами [1—4]. При этом исследовали подвижность люминесцирующих привесков и влияние на нее длины полимерной цепочки. Для изучения подвижности макромолекулы в растворе люминесцентным методом наиболее интересным объектом является люминесцирующий полимер без дополнительного присоединения малых люминесцирующих молекул. Такой полимер был получен Митиным в ИВС из 1,4-дизопропенилбензола (1,4-ДИП) [5]. Структура 1,4-ДИП такова:



Применение метода поляризованной люминесценции к исследованию подвижности люминесцирующих молекул основано на том, что поляризация люминесцентного свечения определяется анизотропией расположения люминесцирующих осцилляторов. Анизотропное в момент возбуждения расположение осцилляторов за время τ продолжительности возбужденного состояния люминесцирующей молекулы становится менее анизотропным из-за броуновского движения.

Метод поляризованной люминесценции позволяет определить время вращательной релаксации ρ люминесцирующей молекулы, соизмеримое по порядку величины с продолжительностью пребывания ее в возбужденном состоянии τ . τ люминесцирующих молекул имеет величину порядка 10^{-8} сек., ρ определяется объемом V макромолекул или ее движущихся частей, а также вязкостью η и температурой T растворителя — $\rho = 3\eta V / RT$. Для вычисления ρ получаем зависимость $(1/P) (T/\eta)$, где P — поляризация люминесцентного свечения, и используем соотношение

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} + \frac{1}{3} \right) \frac{3\tau}{\rho} \quad \text{или} \quad \frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} + \frac{1}{3} \right) \frac{RT}{V\eta} \tau \quad (a),$$

где P_0 — предельное значение P при $T \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow \infty$, т. е. в условиях жесткого закрепления люминесцирующей молекулы.

Зависимости $(1/P) (T/\eta)$, позволяющие вычислить время вращательной релаксации ρ люминесцирующих осцилляторов, были получены для

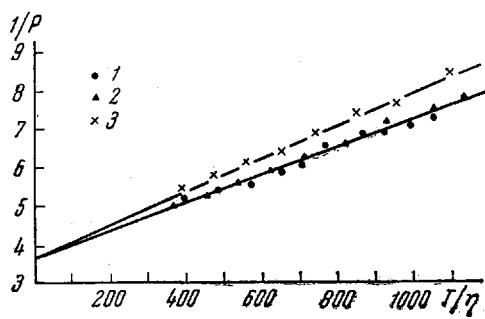
восьми фракций полимера 1,4-ДИП, растворенного в бензоле, с молекулярным весом $11 \cdot 10^3$ — $38 \cdot 10^3$. Фракционирование полимера проводили осаждением его метанолом из бензольного раствора. Измерены характеристические вязкости фракций, растворенных в бензоле, а методом диффузии и вязкости определены молекулярные веса фракций из соотношения [6]:

$$\eta D(M[\eta]_{\text{ФР}})^{1/2} T^{-1} = A,$$

где η — вязкость растворителя, D — коэффициент поступательной диффузии, A — постоянная.

Зависимость $(1/P)(T/\eta)$ измеряли в области температур 5—85°; концентрация полимера в растворе — 0,3 г/100 мл. Люминесценцию исследуемых растворов возбуждали линией 366 мкм ртутного спектра и выделяли фильтром с максимумом пропускания в области 436 мкм. τ бензольного раствора исследуемого полимера было измерено на флуориметре ГОИ и равнялось $0,28 \cdot 10^{-8}$.

На рисунке приведены зависимости $(1/P)(T/\eta)$ фракций II, V, VIII (положения фракций I, III, IV совпадают с положением фракций II и V) полимера 1,4-ДИП в бензоле. Следует отметить линейный характер зависимости в исследованной области температур для всех восьми фракций.



Зависимости $(1/P)(T/\eta)$ для фракций полимера 1,4-ДИП:
1 — II фракция, 2 — V фракция, 3 — VIII фракция

В области $M = 11$ — $38 \cdot 10^3$ с увеличением M наклон прямой $(1/P)(T/\eta)$ уменьшается до $M = 19 \cdot 10^3$ и не изменяется, начиная с $M = 19 \cdot 10^3$. При экстраполяции $(1/P)(T/\eta)$ к $T/\eta = 0$ зависимости $(1/P)(T/\eta)$ для фракций I—VIII дают одну и ту же величину $1/P_0 = 3,70$. Значения времени вращательной релаксации ρ_L , вычисленные из наклона $(1/P)(T/\eta)$ фракций I—VIII по формуле (a), приведены в таблице; ρ определялось с точностью до $\pm 0,05 \cdot 10^{-8}$ сек.

Характеристика фракций 1,4-ДИП

Фракция, №	$[\eta]$, дл/с	$\rho_L \cdot 10^8$, сек.	$D \cdot 10^7$	$M_D \eta$	$V \cdot 10^{10}$, см ³	$\rho_D \cdot 10^8$, сек.	$\rho \cdot 10^8$, сек.
I	0,24	2,14	7,3	$38 \cdot 10^3$	13,09	61,0	—
II	0,21	2,14	8,0	$33 \cdot 10^3$	10,03	46,9	—
III	0,16	2,16	9,2	$29 \cdot 10^3$	6,59	30,6	—
IV	0,14	2,16	10,7	$24 \cdot 10^3$	4,19	19,3	0,8
V	0,13	2,07	11,3	$19 \cdot 10^3$	3,62	16,5	0,8
VI	0,12	1,99	12,3	$16,1 \cdot 10^3$	2,74	12,7	0,7
VII	0,11	1,94	12,7	$15,9 \cdot 10^3$	2,51	11,6	0,7
VIII	0,06	1,76	17,7	$11 \cdot 10^3$	0,92	4,3	0,9

Для интерпретации данных о зависимости ρ_L от молекулярного веса полимера интересно сопоставить их со значением времени вращательной релаксации макромолекул, полученным другим методом.

Для этого из коэффициента поступательной диффузии оценим размеры гидродинамически эквивалентной сферы, трение которой соответствует трению изучаемых макромолекул, по формуле [6] $(r^2)^{1/2} = 10,6 \cdot 10^{-18} T/\eta D$, и вычислим время вращательной диффузии $\rho = 3\eta V/RT$. Значения ρ_D , вычисленные таким образом, приводятся в таблице. Сопо-

ставление значений ρ_L и ρ_D , полученных нашим методом и методом диффузии, показывает, что метод поляризованной люминесценции позволяет обнаружить времена вращательной релаксации, отличающиеся от тех, которым соответствует движение гидродинамически эквивалентной сферы. Наблюдаемые времена вращательной релаксации ρ_L и зависимость ρ_L от молекулярного веса полимера можно объяснить наложением двух времен, одно из которых соответствует движению целой макромолекулы ρ_D , а другое — ее сегментальному движению ρ_0 . ρ_0 вычисляем, пользуясь соотношением, приведенным в статье [7], для двух сферических молекул с одинаковыми t , но различными ρ . Таким путем получаем приведенные в таблице ρ_0 сегментального движения макромолекулы для нескольких фракций исследуемого полимера. Среднее значение ρ_0 сегментального движения макромолекулы 1,4-ДИП составляет $0,8 \cdot 10^{-8}$ сек. Из зависимости ρ_D от молекулярного веса полимера определяем, что полученное значение ρ_0 соответствует движению куска макромолекулы, состоящего из 25 звеньев. Оценка числа звеньев приблизительна, можно говорить лишь о порядке величины. Из приведенных данных следует, что метод поляризованной люминесценции позволяет изучать микроброуновское движение люминесцирующей полимерной цепочки. Эти данные согласуются с данными работ [3, 4], где также удалось наблюдать движение отдельных частей макромолекулы.

Авторы благодарят М. В. Волькенштейна и О. Б. Птицына за ценную дискуссию; Ю. В. Митина за предоставленный образец.

Выводы

Методом поляризованной люминесценции измерено время вращательной релаксации ρ_L 8 фракций люминесцирующего полимера 1,4-диизопропенилбензола в интервале молекулярных весов $11 - 38 \cdot 10^3$. Оно оказалось равным $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ сек. Эта величина значительно меньше времени вращательной диффузии ρ_D целой макромолекулы, определенного методом поступательной диффузии. Из величин ρ_D следует, что в броуновском вращательном движении участвует часть макромолекулы, состоящая из 25 мономерных звеньев.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
12 II 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Weber, Biochem., J., 51, 145, 155, 1952; Disc. Faraday Soc., 13, 33, 1953.
2. D. J. R. Lawrence, Biochem. J., 51, 168, 1952.
3. Y. Nishijima, Luminescence of Organic and Inorganic Materials, International Conference, N. Y., 1962.
4. P. Wahl, Thèses présentées à la faculté des sciences de L'université de Strasbourg pour obtenir le grade de docteur ès sciences — physiques.
5. Ю. В. Митин, Н. А. Глухов, Докл. АН СССР, 115, 97, 1957.
6. В. Н. Цветков, Вестн. Ленинградск. ун-та, 1961, № 22, 39.
7. G. Weber, Biochem. J., 51, 2, 1952.

POLARIZED LUMINESCENCE STUDY OF THE MICROBROWNIAN MOTION OF LUMINESCENT MACROMOLECULES

*E. V. Anufrieva, N. G. Illarionova, S. I. Klenin,
T. V. Sheveleva*

Summary

The rotational relaxation time R_r of 8 fractions of the luminescent polymer 1,4-diisopropenylbenzene within the range of molecular weights of $11 \cdot 10^3$ to $38 \cdot 10^3$ has been investigated by the polarized luminescence method. The value was found to be $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ sec. It is much less than the time for rotational diffusion R_d of the molecule as a whole, as determined by means of translational diffusion. It follows from the value of R_r that Part of the macromolecule consisting of 25 monomeric units take part in the rotational motion.